



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP



Celeste Rosa Ramalho Jorge (Mestre)

CONTAMINAÇÃO / DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS COM GASOLINA

INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS

Dissertação elaborada para a obtenção do grau de Doutor em Ciências de Engenharia pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto no âmbito do convénio de cooperação entre a FEUP e o LNEC

UNIVERSIDADE DO PORTO
FACULDADE DE ENGENHARIA

CONTAMINAÇÃO/DESCONTAMINAÇÃO DE
SOLOS COM GASOLINA
INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS

Celeste Rosa Ramalho Jorge
(Mestre)

Dissertação elaborada para a obtenção do grau de Doutor em Ciências de Engenharia pela
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto no âmbito do convénio
de cooperação entre a FEUP e o LNEC

Porto, Novembro de 2001

628(043)/40RC/eon

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º <u>64484</u>
CDU <u>628(043)</u>
Data <u>31.7.2002</u>

Depois de atravessar Desertos inóspitos,
Mares revoltos, Florestas traiçoeiras,
Montanhas agrestes;
Finalmente consigo avistar o que tanto procurava.

Ao meu marido

CONTAMINAÇÃO/DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS COM GASOLINA

INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS

RESUMO

No presente trabalho pretende abordar-se o problema do comportamento dos compostos indicadores da presença de gasolina (BTEX) em diversos tipos de solos, na zona não saturada. Mediante simulação laboratorial deseja-se criar as condições de contacto de BTEX com solos não contaminados e estudar o processo de interacção que se estabelece entre as fases existentes nos sistemas considerados. Por outro lado, deseja-se compreender em que aspectos é que esta interacção pode ser mais ou menos importante e em que condições poderá existir maior ou menor reversibilidade dos processos actuantes.

Uma vez que estes compostos são substâncias orgânicas voláteis não polares e os solos considerados são entidades minerais com percentagens desprezáveis de matéria orgânica, os processos que dominam esta interacção são, no essencial, a volatilidade, a solubilidade e a adsorção. Esta última pode ocorrer a diferentes níveis ou dar-se na interface de diferentes fases.

As características das misturas minerais que constituem os solos, assim como as suas condições geológicas e geotécnicas (ex. mineralogia, teor em água, índice de compacidade), são estudadas de modo a poder compreender-se como podem ser responsáveis pelo comportamento dos contaminantes e pela maneira como estes podem ser retidos pela mistura mineral. Quanto mais complexa é a composição da mistura mineral, maior é a dificuldade em interpretar os resultados que poderiam ser mais lineares em composições minerais homogéneas.

A simulação laboratorial é desenvolvida para a contaminação e descontaminação de solos. No primeiro caso, o contacto dos contaminantes com as partículas de solo tem por objectivo prever a retenção na fase sólida em diversas condições. No segundo caso, esta simulação é realizada através da indução de um fluxo de ar, de modo a testar a eficiência da remoção dos contaminantes por esta via.

O trabalho é composto por onze capítulos, nos quais o primeiro e o último são, respectivamente, as Considerações Iniciais e as Considerações Finais.

Nos capítulos intermédios é abordado o solo, em particular, e a sua contaminação em termos genéricos, seguindo-se o problema do solo contaminado por gasolina. Na sua sequência apresentam-se as principais leis que governam o comportamento dos indicadores da gasolina (BTEX) no solo e as equações de transporte para dadas condições.

No seguimento dos capítulos anteriores é descrito um suporte para a resolução numérica do transporte dos contaminantes pela aplicação de diferenças finitas. A sua abordagem em termos de desenvolvimento e de aplicação é fortemente incentivada para ser tratada em trabalhos futuros.

No Capítulo 6 faz-se o desenvolvimento de um sistema para simulação laboratorial da contaminação e descontaminação de solos específicos. Antecipando a simulação laboratorial elege-se um método analítico para a quantificação dos contaminantes na fase gasosa - a cromatografia gasosa (Capítulo 7).

No capítulo 8 apresentam-se os resultados do estudo dos diferentes solos, tendo em atenção o conhecimento das suas características. O estudo dos solos sob vários pontos de vista é abordado neste capítulo, com o objectivo de interpretar os resultados das simulações laboratoriais face às particularidades desses solos.

No Capítulo 9 as simulações laboratoriais são realizadas com o objectivo de se compreender os principais processos intervenientes na interacção de solos não contaminados com os BTEX. No Capítulo 10 são realizadas simulações experimentais de descontaminação sobre solos contaminados, com o objectivo de se concluir quanto à eficiência dessa remoção, tendo em conta as características do meio. Em ambos os capítulos é concluído quanto à forma como os solos podem influenciar os mecanismos de contaminação e descontaminação.

SOIL GASOLINE CONTAMINATION/DECONTAMINATION

THE INFLUENCE SOIL CHARACTERISTICS

ABSTRACT

This work deals essentially with the problem of gasoline indicator compounds (BTEX) behaviour in different types of soils, in unsaturated zone. Laboratory simulations are used to create the contamination conditions and study the interaction processes developed among existing phases in considered systems with BTEX. In the other hand, the simulation are used to understand which aspects are, in these interactions, the most important or the less important and in which conditions higher or lesser reversibility of acting processes will exist.

The BTEX are unpolar volatile organic compounds and the soils used are mineral entities with negligible organic content, that is way the dominant processes are volatilisation, solubilisation and sorption. The latter might occur at different levels and at the interface of different phases.

The features of mineral mixtures of soils are studied in order to understand the contaminants behaviour and the way those mineral mixtures may retain them. The more complex the mineral mixture, the more difficult the interpretation of results is, where as in homogeneous mineral compositions the results are easier to understand.

Laboratory simulations for contamination/decontamination have been developed. In the first case, the contamination results from the contact of BTEX with soils, in an attempt to predict the contaminant retention on the solid phase under different conditions. In the second case, the decontamination simulation is the result of the application of an air flow, with a view to test and predict the effectiveness of contaminants removal.

This work is divided into eleven chapters, in which the first one and the last one are "Initial Remarks" and "Final Remarks", respectively.

The second and the third chapters concerns: the soil, in particular, its contamination, in general, and the gasoline soil contamination. As a result, it is presented the more important laws

governing the BTEX behaviour and the transport equations in the soil for specific conditions. In the sequence of previous chapters, it is described a support for numerical simulation of contaminant transport by finite differences. Its approach, in terms of development and application is highly encouraged to be discussed in future works.

Chapter six describes the laboratory contamination and decontamination simulation system, its development and operation. During laboratory simulation it was necessary to choose an analytical method to measure results. Therefore, the chosen method was gas chromatography, which is presented in Chapter seven.

The use of soils with well-characterized features is a very important requirement. Chapter eight presents the of soils study from different points of view in order to interpret the laboratory simulation results under soil particularities.

Chapters nine and ten concern laboratory simulations in contamination and decontamination, respectively dealing and working with the results that show what type of processes are more important in each situation. In both chapters, it is tried to reach conclusions about the way those soil characteristics might control both mechanisms.

CONTAMINATION/DÉCONTAMINATION DES SOLS

PAR L'ESSENCE

INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES DES SOLS

RÉSUMÉ

Dans le présent travail, on se propose d'aborder le problème du comportement des composants indicateurs de la présence d'essence (BTEX) dans divers types de sols, dans la zone non saturée. Par simulation en laboratoire, on prétend créer les conditions de contact des BTEX avec des sols non-pollués et étudier le processus d'interaction qui s'établit entre les phases existantes dans les systèmes considérés. D'autre part, il s'agit de comprendre dans quelles conditions cette interaction peut être plus ou moins importante et dans quelles conditions il pourra y avoir une plus ou moins grande réversibilité des processus mis en jeu.

Puis que ces composants sont des substances organiques volatiles non polaires et que les sols étudiés sont des minéraux ayant des pourcentages négligeables en matière organique, les processus qui dominent cette interaction sont essentiellement: la volatilité, la solubilité et l'adsorption. Ce dernier peut se produire à différents niveaux ou à l'interface de différentes phases.

Les caractéristiques des mélanges minéraux qui constituent les sols ainsi que leurs conditions géologiques et géotechniques (ex. la minéralogie, la teneur en eau, l'indice de compacité) sont étudiés pour comprendre le comportement des polluants et de façon dont ils les retiennent. Plus la composition du mélange minéral est complexe, plus grande est la difficulté d'interpréter les résultats qui pourraient être plus linéaires pour des compositions minérales homogènes.

La simulation en laboratoire a été développée pour la contamination et la décontamination. Dans la contamination on a mis au contact des BTEX avec les sols pour prévoir la rétention sur la phase solide aux différentes conditions. Dans la décontamination on a utilisé l'induction d'un flux d'air afin de tester ou de prévoir l'efficacité du déplacement des contaminants par cette voie.

Ce travail est constitué d'onze chapitres, le premier et le dernier étant, respectivement, les Considérations Initiales et les Considérations Finales.

Dans les chapitres intermédiaires, on aborde le sol, en particulier, sa pollution, en général, et puis le problème du sol pollué par l'essence. Par la suite, on présente les principales lois qui gouvernent le comportement des indicateurs d'essence (BTEX) dans le sol et les expressions du transport pour des conditions données.

On fait ensuite une description du support pour la résolution de la simulation numérique du transport des polluants par application de la méthode des différences finies. Son abordage, afin de l'appliquer et de la développer, est fortement encouragé à être traité en des travaux futurs.

Au Chapitre 6, on s'est intéressé au développement d'un système permettant la simulation en laboratoire de la contamination et de la décontamination de sols spécifiques. Avant de présenter la simulation en laboratoire, on a choisi une méthode analytique pour la quantification des polluants dans la phase gazeuse – la chromatographie gazeuse (Chapitre 7).

L'utilisation de sols de caractéristiques bien définies exige leur étude sous divers aspects, de façon à interpréter les résultats des simulations en laboratoire en tenant compte des particularités de ces sols. Ces aspects sont abordés au Chapitre 8.

Comme exemple de contamination, les simulations en laboratoire ont été réalisées avec l'objectif de comprendre les principaux processus qui interviennent dans l'interaction entre le sol non-pollué et le BTEX (Chapitre 9). D'autre part, les simulations de décontamination ont été réalisées sur des sols contaminés, dans le but d'apprécier l'efficacité de ce déplacement, en ayant égard aux caractéristiques du milieu (Chapitre 10). Dans ces chapitres, on a conclu sur la façon dont les caractéristiques des sols peuvent contrôler les deux mécanismes.

AGRADECIMENTOS

A autora gostaria de expressar o seu reconhecimento ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) na pessoa do seu Director, Investigador Coordenador Engenheiro Rui Correia, pela disponibilidade concedida e pelo financiamento facultado.

De forma idêntica, gostaria de agradecer ao Centro de Investigação em Química – Linha 4, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP), pelos meios disponibilizados e pelo financiamento concedido para consumíveis e para algum material específico.

Da mesma maneira, gostaria de agradecer à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Em particular desejava agradecer:

À Professora Doutora Engenheira Maria de Lurdes Lopes o ter possibilitado a colaboração entre as três entidades envolvidas, o apoio no decurso do trabalho e a leitura crítica da dissertação.

Ao Professor Doutor Cosme Moura a concretização do trabalho, as longas discussões técnicas na área da química que orientaram o trabalho, e não só, e a ajuda nas mais diferentes tarefas que acompanhou.

Ao Investigador Coordenador António Gomes Coelho, Chefe do Departamento de Geotecnia do LNEC, pela amizade, pela paciência, pela disponibilidade ao longo deste percurso, pela confiança depositada na autora e pelo incentivo.

Ao Professor Doutor Engenheiro António Fernando Silva, responsável pela Secção de Química Analítica da FCUP, pelos meios postos à disposição. E ao Departamento de Química pelo acolhimento e pelas facilidades de acesso.

Ao Professor Doutor Engenheiro Manuel Matos Fernandes, Chefe do Departamento de Engenharia Civil da FEUP e figura emblemática na área da Geotecnia, pelos meios postos à disposição.

Ao Professor Doutor José Coteló Neiva pela leitura crítica de parte da dissertação e pela partilha da sua longa experiência.

À Professora Doutora Maria dos Anjos Ribeiro, do Departamento de Geologia da FCUP, pelo acompanhamento e pelos meios postos à disposição para observação de lâminas delgadas.

Ao Investigador Doutor Pablo Pereira, do Laboratório de Microbiologia do INETI, pela realização das análises microbiológicas.

Ao Investigador Henrique Silva, do Departamento de Barragens do LNEC, pela ajuda na observação dos solos a lupa binocular.

Ao Professor Doutor Engenheiro António Viana da Fonseca, Director do Laboratório de Mecânica de Solos da FEUP, pela utilização das suas instalações e aos Sr. Armando Pinto e Sr. José Luís Pinto na ajuda e realização de ensaios.

A autora gostaria ainda de agradecer, de uma forma muito particular, às pessoas que sempre a apoiaram no LNEC e que sem a sua participação teria sido muito difícil conciliar a realização do trabalho prático e a produção desta dissertação:

À Sr.^a. D.^a. Maria da Piedade Almeida, incansável no seu apoio a diferentes níveis e que demonstrou ser uma amiga incedível, permitindo à autora a libertação de todo o trabalho administrativo.

À colega e amiga Dr.^a. Maria João Coelho pelo seu grande apoio e ajuda inigualável.

Aos colegas Investigador Doutor Engenheiro Marcelino, Professor Doutor Engenheiro Bilé Serra, Investigador Doutor Filipe Telmo Jeremias, Investigador Doutor Engenheiro António Roque, Professora Doutora Engenheira Laura Caldeira e Investigador Coordenador Engenheiro Silva Gomes pelo apoio prestado a diversos níveis, durante este período.

Ao anterior Chefe do Núcleo de Prospecção, Investigador Coordenador Luís Fialho Rodrigues.

Aos restantes colegas do Núcleo de Prospecção pela ajuda facultada. Em particular ao Experimentador Rosado Fernandes pela sua pronta resposta às diferentes solicitações.

Aos colegas Experimentadores José Alberto Reis e António Cardoso, do Núcleo de Fundações, pelos ensaios realizados com a maior prontidão e pela ajuda, sempre que solicitada.

Ao Sr. Rui Oliveira, à Sr.^a. D.^a. Áurea Rombo e ao Sr. Fernando Ribeiro, desenhadores do Departamento de Geotecnia, pelo esforço e empenho na realização do trabalho num prazo tão apertado.

Ao Sr. Paulo Marcos, do Departamento de Geotecnia, por todo o apoio na edição final do texto.

Aos técnicos do Sector de Artes Gráficas do LNEC, pela prontidão, paciência e eficiência postas na impressão e encadernação deste trabalho. Assim como à Dr.^a. Teresa Fonseca pelo seu empenhamento.

Gostaria, ainda, de agradecer ao Dr. Renato Paulo e à Dr.^a. Marta Ramos pela ajuda laboratorial.

Em termos particulares, a autora queria agradecer:

Aos avós pelo incentivo, pela mensagem de força que transmitiram e pelo carinho que lhe dispensaram, apesar de distantes.

Aos pais e sogros pelo incentivo inculcido.

Ao meu grande amigo Nuno Lima pela sua ajuda e à sua família pela paciência.

À Dr.^a. Filomena Vidal, à Dr.^a. Maria José Ferreira e à Dr.^a. Cristina Machado pela ajuda imprescindível.

SIMBOLOGIA

O significado dos símbolos utilizados é referido ao longo do texto, inserido no tema apresentado. Contudo, considera-se ser apropriado apresentar uma listagem dos símbolos mais importantes para maior comodidade de consulta.

Pelo facto de se ter respeitado a simbologia apresentada na bibliografia, por vezes, podem surgir símbolos com significados múltiplos ou símbolos diferentes com o mesmo significado.

Letras Latinas Maiúsculas

- A – constante
- $A_{\text{molécula}}$ – área da secção da molécula
- A_{sup} – área de superfície
- C – concentração
- C_0 – concentração na base da coluna
– concentração inicial do composto no solo
- C_L – concentração no topo da coluna
- $C_{\alpha y}$ – concentração de massa do componente y na fase α
- C_{ads} – concentração adsorvida ou concentração de adsorção
- $C_{\text{ads solo}}$ – concentração adsorvida no solo
- $C_{\text{água}}$ – concentração em solução
– concentração média na água
– concentração na água
– concentração na fase aquosa
- $C_{\text{água máx}}$ – concentração máxima na água
- $C_{\text{água y}}$ – concentração de massa do componente y na água intersticial
- C_{ar} – concentração de gás na atmosfera do solo
– concentração do composto químico na fase gasosa
– concentração na fase gasosa
– concentração no ar do solo num dado ponto

- $C_{ar\ y}$ – concentração de massa do componente y na fracção gasosa do solo
- C_{ar}/H' – concentração de equilíbrio na interface ar-água
- C_h – constante relacionada com o calor da adsorção do gás no sólido em questão
- $C_{LFNA\ k}$ – concentração do componente k na mistura do LFNA
- $C_{LFNA\ y}$ – concentração do componente y na fracção LFNA
- C_{sat} – concentração na solução saturada
- C_{solo} – concentração adsorvida na fase sólida
– concentração adsorvida no solo
– concentração adsorvida no solo no equilíbrio
- $C_{solo\ cam}$ – concentração adsorvida no solo numa monocamada
- $C_{solo\ máx}$ – capacidade máxima de adsorção
- $C_{solo\ y}$ – concentração do componente y na fase sólida
– quantidade de componente y adsorvida no solo
- C_{solo}/K_d – concentração de equilíbrio na interface água-solo
- C_{solo}^{irrev} – concentração de desadsorção da fracção não lábil
- C_{solo}^{rev} – concentração de desadsorção da fracção lábil
- $C_{solo\ total}$ – concentração total no solo
- C_t – concentração total no solo
- C_{total} – concentração que permanece no solo
- C_t^y – concentração total volumétrica do componente y no solo
- C_v – concentração de vapor
– concentração na fase gasosa
- D – coeficiente de difusão efectiva total no solo
- D_{10} – diâmetro médio correspondente a 10% de material passado
- $D_{água}$ – coeficiente de difusão na água
- $D_{água-solo}$ – coeficiente de difusão efectiva na água do solo
- D_{ar} – coeficiente de difusão do gás no ar
– coeficiente de difusão no ar

- $D_{ar-solo}$ – coeficiente de difusão efectiva na atmosfera do solo
- $D_{ar-solo y}$ – coeficiente de difusão molecular do componente y na fase gasosa do solo
- D^h – coeficiente de dispersão cinemática
- $D_{ar y}^h$ – tensor de dispersão da fase gasosa
- $(D_{ar y}^h)_{ij}$ – tensor de dispersão da fase gasosa para um meio isotrópico
- $D_{ar y xx}^h$ – coeficiente de dispersão da fase gasosa numa direcção
- D_{ij}^h – coeficiente de dispersão a duas dimensões
- F – fracção lábil
- $F_{\alpha y}$ – fluxo de massa na fase α por difusão molecular
- F_{ar} – fluxo de difusão de massa por unidade de área e por unidade de tempo
- $F_{ar y}$ – fluxo de difusão de massa do componente y na fase gasosa
– fluxo de gás
- F_t – fluxo de difusão total de um ponto para a superfície
- H – constante de Henry
- H' – constante adimensional da lei de Henry
- H_y – constante de Henry do composto y
- I_D – índice de compacidade
- $I_{\alpha\beta}^y$ – transferência de massa do componente y entre a fase α e as outras fases adjacentes β
- $I_{ar \beta}^y$ – transferência de massa do componente y entre a fase gasosa e as outras fases adjacentes β
- $I_{\alpha \beta}^y$ – transferência de massa do componente y entre a fase líquida e as outras fases adjacentes β
- $I_{solo \beta}^y$ – transferência de massa do componente y entre a fase sólida e as outras fases adjacentes β
- $J_{ar y}$ – dispersão do componente y na fase gasosa
- $J_{\alpha y}$ – fluxo de massa na fase α por dispersão cinemática
- K – coeficiente de partição entre fases

- K_1 – coeficiente de desadsorção
- K_2 – coeficiente de desadsorção
- $K_{\text{ar-água } y}$ – coeficiente de partição ar-água do composto y
- $K_{\text{ar-LFNA } y}$ – coeficiente de partição ar-LFNA do composto y
- K_{co} – coeficiente de adsorção ou coeficiente de partição carbono orgânico/água
– coeficiente de partição no carbono orgânico
– coeficiente de partição solo-água, corrigido para o teor em carbono orgânico
- $K_{\text{co } y}$ – coeficiente de partição do composto y no carbono orgânico
- K_d – coeficiente de distribuição
– coeficiente de distribuição linear
– coeficiente de partição solo/água
– coeficiente de partição solo-água
- K_F – indicador da capacidade adsorvente do solo
- K_L – coeficiente de Langmuir
- K_{min} – coeficiente de partição na fase mineral
- K_{ow} – coeficiente de partição octanol/água
- K_p – coeficiente de partição
- $K_{\text{solo-água } y}$ – coeficiente de partição solo-água do composto y
- $K_{\text{solo-ar}}$ – coeficiente de partição solo-ar
- L – altura da coluna ou do provete de solo
- M – massa molar
- M_{ar} – massa molar média do ar
- M_B – massa molar do benzeno
- M_k – massa do componente k na mistura do LFNA
- M_M – massa molar
- M_T – massa total
- M_y – massa molar do composto y
- N – número de Avogadro
– número de componentes que fazem parte da mistura

P	<ul style="list-style-type: none">– pressão– pressão da fase gasosa– pressão no equilíbrio– pressão total do sistema
P_0	<ul style="list-style-type: none">– pressão de referência da fase gasosa– pressão de vapor em condições de saturação de gás
$P_{\text{água}}$	– fracção de massa do contaminante na água do solo
P_{ar}	– fracção de massa do contaminante no ar do solo
P_v	<ul style="list-style-type: none">– pressão de vapor– pressão de vapor do composto puro
$P_{v,y}$	– pressão de vapor do composto y puro à temperatura do sistema
Q	– caudal de ar
Q_i	– perdas de contaminantes
R	<ul style="list-style-type: none">– constante dos gases perfeitos– constante universal dos gases– factor de retardação
S	<ul style="list-style-type: none">– grau de saturação– solubilidade
S_i	– solubilidade do composto i na mistura
S_i^0	– solubilidade do composto puro
T	<ul style="list-style-type: none">– período de tempo entre patamares– temperatura– temperatura absoluta
T_t	– tempo total para cada patamar
V	<ul style="list-style-type: none">– volume– volume de gás adsorvido– velocidade a que a substância percorre a coluna
V_{ar}	– volume total de ar
$V_{\text{água}}$	– volume total de água
V_m	– volume correspondente a uma monocamada adsorvida
V_s	– volume ocupado pelas partículas sólidas

V_t	– volume total
V_v	– volume de vazios
V_{ve}	– volume de vazios eficazes
W	– massa de solo
X_y e X_k	– fracções molares da fase gasosa

Letras Latinas Minúsculas

a, b, c	– constantes
c.o.	– carbono orgânico
dp	– profundidade média a que se encontra o contaminante
dp/dx	– gradiente de pressão de ar
e	– índice de vazios
$e_{máx}$	– valor máximo do índice de vazios
$e_{mín}$	– valor mínimo do índice de vazios
g	– aceleração da gravidade
i	– gradiente hidráulico
k	– coeficiente de permeabilidade – constante de velocidade de primeira ordem – tensor de permeabilidade ao ar
k_0	– permeabilidade intrínseca
k_{ar}	– permeabilidade pneumática ou condutividade ao ar
l	– comprimento do canal
m_s	– massa do solo
n	– indicador da afinidade da molécula do contaminante para o solo na equação de Freundlich – declive da linha – fracção de volume total de vazios do solo – número de moles do gás – porosidade

n_e	– porosidade eficaz
$n_{m\acute{a}x}$	– valor máximo do ndice de porosidade
$n_{m\acute{i}n}$	– valor mínimo do ndice de porosidade
oct.	– octanol
p_B	– pressão parcial
p_T	– pressão parcial do tolueno
q_{ar}	– caudal por área unitária (descarga específica)
t	– tempo
v	– velocidade média da água nos poros
v_{ar}	– velocidade de Darcy – velocidade do fluxo de ar
v_B	– volume parcial do benzeno
v_i, v_j	– componentes do valor absoluto da velocidade de Darcy $ v $
v_T	– volume total
v_T	– volume parcial do tolueno
v_α	– fluxo de massa na fase α por adveco
x_B	– fraco molar do composto na mistura
x_i	– fraco molar do composto i na mistura
w	– teor em água
y_B	– fraco molar do benzeno
y_T	– fraco molar do tolueno
z	– altura – profundidade do solo

Letras Gregas Maiúsculas

Δ^*	– operador de diferença regressivo
------------	------------------------------------

- Δ^+ – operador de diferença progressivo
- Φ – potencial de fluido
- $\Gamma_{\text{máx}}$ – concentração necessária para formar a monocamada
- $\Gamma_{\alpha y}$ – taxa de produção interna de massa do componente y por unidade de massa do fluido
- Θ_{yk} – relação complexa entre as fracções molares e as componentes de viscosidade
- Ψ_B, Ψ_T – propriedades dos compostos puros na fase gasosa (benzeno e tolueno)
- Ψ_{mistura} – propriedades da mistura de gases

Letras Gregas Minúsculas

- α – dispersividade relativa à fase
- α_T – dispersividade transversal
- α_L – dispersividade longitudinal
- β – fases adjacentes
- γ – peso volúmico do fluido
- $\gamma_{\text{dmáx}}$ – valor máximo do peso volúmico seco
- γ_{dmin} – valor mínimo do peso volúmico seco
- δ_{ij} – delta de Kronecker
- ϵ – critério de convergência
- $\theta_{\text{água}}$ – fracção de volume ocupada pela água
– fracção de volume preenchida por água (teor volumétrico)
- θ_{ar} – fracção de volume preenchida por ar
- θ_{LFNA} – fracção de volume preenchida por contaminante
- $\theta_{\text{LFNA } y}$ – fracção de volume do composto y
- θ_{α} – fracção de volume correspondente à fase α
- $\lambda_{\text{água-solo}}$ – coeficiente de transferência de massa

λ_{ar}	– mobilidade da fase gasosa
$\lambda_{ar-água}$	– coeficiente de transferência de massa
μ	– viscosidade do fluido
μ_{ar}	– viscosidade dinâmica do ar
μ_y	– componente de viscosidade à temperatura e pressão do sistema
ρ	– massa volúmica – massa volúmica do líquido
$\rho_{água}$	– massa volúmica da água
$\rho_{água\ pura}$	– massa volúmica da água pura
ρ_{ar}	– massa volúmica da fase gasosa – massa volúmica do ar
$\rho_{ar\ seco}$	– massa volúmica do ar completamente seco
ρ_b	– massa volúmica do solo seco
ρ_y	– massa volúmica do componente y como composto puro
$\rho_{vapor\ água}$	– massa volúmica do ar completamente saturado em água
ρ_α	– massa volúmica na fase α
τ	– tortuosidade
τ_{ar}	– factor de tortuosidade para o ar
$\tau_{água}$	– factor de tortuosidade para a água

Índices

ads	– adsorvida
ads solo	– adsorvida no solo
ads	– adsorção
água	– água
água máx	– máxima na água

água y	– composto y na água intersticial
ar	– ar
ar seco	– ar completamente seco
co	– carbono orgânico
d	– distribuição linear
e	– eficaz
i	– linear – elemento na malha – variável no espaço – direcção do fluxo
ij	– duas dimensões
L	– longitudinal
LFNA k	– componente k na mistura do LFNA
M	– molar
m	– monocamada adsorvida
máx	– máximo
mín	– mínimo
min	– mineral
mo	– matéria orgânica
molécula	– molécula
ow	– octanol/água
p	– partição
s	– partículas sólidas – solo
sat	– solução saturada
solo	– solo – fase sólida
solo cam	– monocamada no solo

sup	– superfície
T	– transversal
t	– total – variável no tempo
v	– vapor – vazios
vapor água	– ar completamente saturado em água
ve	– vazios eficazes
αy	– componente y na fase α

Índices expoentes

h	– cinemática
irrev	– irreversível
rev	– reversível

Símbolos Especiais

1-F	– fracção que é lentamente libertada ou que permanece no solo
#	– malha dos peneiros
ϕ	– diâmetro
∂	– derivada parcial
f	– função
f_{co}	– fracção de carbono orgânico
f_{min}	– fracção mineral
f_{mo}	– fracção de matéria orgânica

Abreviaturas

- BART – testes de reacção da actividade biológica
- BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
- COGG – compostos orgânicos na gama da gasolina
- EPA – Environmental Protection Agency
- EPA Plate – Placa definida pela EPA
Count Agar
- FCUP – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
- FID – detector de ionização por chama
- GC/ECD – cromatografia gasosa com detector de captura de electrões
- GC/FID – cromatografia gasosa com detector de ionização por chama
- GC/MS – cromatografia gasosa com espectrometria de massa
- GC/PID – cromatografia gasosa com detector por fotoionização
- HPA – hidrocarbonetos poli-aromáticos
- HPLC – cromatografia líquida de alta resolução
- LFNA – líquidos em fase não aquosa
- LNA – líquidos não aquosos
- LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil
- log – logaritmo
- MTBE – Metil Ter Butil Eter
- TEX – Tolueno, Etilbenzeno, o-Xileno
- THP – total de hidrocarbonetos do petróleo
- THPg – total de hidrocarbonetos do petróleo na gama da gasolina

ÍNDICE DE TEXTO

Capítulo 1 – Considerações iniciais.....	1
1.1 – Introdução.....	1
1.2 – Importância e enquadramento do tema.....	3
1.3 – Organização da dissertação.....	5
 Capítulo 2 – O solo e a sua contaminação.....	 9
2.1 – Introdução.....	9
2.2 – O solo.....	10
2.2.1 – A fase sólida.....	14
2.2.1.1 – Elementos grosseiros.....	16
2.2.1.2 – Fracção arenosa.....	16
2.2.1.3 – Fracção siltosa.....	17
2.2.1.4 – Fracção argilosa.....	17
2.2.2 – A fracção orgânica.....	22
2.2.2.1 – Classificação da matéria orgânica.....	23
2.2.2.2 – Microrganismos e outros organismos do solo.....	24
2.2.3 – A fase líquida.....	26
2.2.4 – A fase gasosa.....	28
2.3 – O problema dos solos contaminados.....	30
2.3.1 – Solos contaminados e seus principais contaminantes.....	30
2.3.2 – O perigo das substâncias contaminantes.....	32
 Capítulo 3 – Solo contaminado por gasolina.....	 35
3.1 – O problema da gasolina no solo.....	35
3.2 – As características da gasolina e os seus principais indicadores.....	40
3.3 – Procedimentos analíticos para medição dos compostos da gasolina e seus indicadores.....	43
3.4 – Os BTEX e as suas propriedades físico-químicas.....	45
3.5 – As repercussões dos BTEX na saúde humana.....	51

Capítulo 4 – Comportamento dos BTEX no solo.....	55
4.1 – Introdução	55
4.2 – Características dos sistemas geoquímicos	56
4.3 – Mecanismo de contaminação	59
4.3.1 – Migração.....	59
4.3.2 – Processos de distribuição no solo	62
4.3.2.1 – Partição na fase gasosa.....	63
4.3.2.2 – Partição para a fase aquosa	67
4.3.2.3 – Partição na fase sólida – Adsorção	69
4.3.2.4 – Factores que influenciam a adsorção dos contaminantes no solo	86
4.3.3 – Processos de Transformação	90
4.3.3.1 – Generalidades.....	90
4.3.3.2 – Biotransformação/biodegradabilidade	90
4.3.3.3 – Ensaio laboratoriais para contagem dos microrganismos do solo	93
4.3.4 – Processos de transporte	94
4.3.4.1 – Fluxos por advecção	94
4.3.4.2 – Fluxos por difusão	97
4.3.4.3 – Dispersão cinemática	100
4.3.4.4 – Transporte dos contaminantes no solo	101
Capítulo 5 – Modelação do transporte dos BTEX no solo.....	107
5.1 – A importância da modelação matemática.....	107
5.2 – Principais tipos de modelos	108
5.3 – Abordagem matemática para remoção dos BTEX do solo por ventilação	110
5.3.1 – Partição dos BTEX nas diferentes fases do solo	111
5.3.2 – Descrição matemática do transporte de BTEX.....	113
5.3.2.1 – Equação de conservação de massa.....	113
5.3.2.2 – Equação de fluxo – fluxo de ar induzido	114
5.3.2.3 – Fluxo dispersivo.....	116
5.3.2.4 – Equações composicionais	117
5.3.2.5 – Equação de transporte.....	118
5.3.3 – Suporte para a solução numérica	119
5.3.4 – Verificação do modelo	124

Capítulo 6 – Desenvolvimento de um sistema para simulação da (des)contaminação de solos.....	127
6.1 – Introdução	127
6.2 – Projecto do sistema.....	128
6.2.1 – Reactores.....	129
6.2.2 – Sistema de simulação	132
6.3 – Escolha dos materiais	135
6.4 – Construção do sistema.....	136
6.5 – Verificação do sistema.....	141
Capítulo 7 – Método analítico – Cromatografia gasosa.....	143
7.1 – Introdução à cromatografia gasosa.....	143
7.2 – Características do equipamento.....	148
7.2.1 – Descrição da instalação.....	148
7.2.2 – Descrição do cromatógrafo e condições de análise.....	150
7.3 – Verificação do método	152
7.4 – Preparação das soluções padrão e rectas de calibração	153
Capítulo 8 – Caracterização dos solos a estudar.....	163
8.1 – Introdução	163
8.2 – Areia de Fontainebleau.....	164
8.2.1 – Origem.....	164
8.2.2 – Características químicas e mineralógicas.....	164
8.2.3 – Características físicas e geotécnicas.....	168
8.2.4 – Características microbiológicas	170
8.3 – Solo residual do granito	171
8.3.1 – Generalidades	171
8.3.2 – Origem e características da rocha-mãe	174
8.3.3 – Características químicas e mineralógicas.....	180
8.3.4 – Características físicas e geotécnicas.....	186

8.3.5 – Características microbiológicas	189
8.4 – Solo residual do xisto	189
8.4.1 – Generalidades	189
8.4.2 – Origem e características da rocha-mãe	192
8.4.3 – Características químicas e mineralógicas	198
8.4.4 – Características físicas e geotécnicas	202
8.4.5 – Características microbiológicas	205
8.5 – Nota final	206
Capítulo 9 – Simulação do processo de contaminação dos solos	207
9.1 – Introdução	207
9.2 – Preparação das amostras de solo	208
9.2.1 – Provetes em reactores	209
9.2.2 – Solo em frascos e <i>vials</i>	213
9.3 – Ensaio realizados	215
9.4 – Areia de Fontainebleau	218
9.4.1 – Ensaio realizados em reactores	218
9.4.1.1 – Características dos provetes a ensaiar	218
9.4.1.2 – Funcionamento do sistema de contaminação	222
9.4.1.3 – Processo de contaminação	222
9.4.1.4 – Resultados obtidos	223
9.4.2 – Ensaio realizados em <i>vials</i>	236
9.4.2.1 – Características dos <i>vials</i> e dos ensaios	236
9.4.2.2 – Contaminação e condições dos <i>vials</i>	236
9.4.2.3 – Resultados obtidos	239
9.4.3 – Interpretação dos resultados em termos de isotérmicas de adsorção	249
9.5 – Solo residual do granito	259
9.5.1 – Ensaio realizados em frascos	259
9.5.1.1 – Características das fases no interior dos frascos	260
9.5.1.2 – Contaminação e condições dos frascos	260
9.5.1.3 – Resultados obtidos	262
9.5.2 – Ensaio realizados em <i>vials</i>	265
9.5.2.1 – Resultados obtidos para o solo residual do granito seco	266
9.5.2.2 – Resultados obtidos para o solo residual do granito com 14% de teor em água	268
9.5.3 – Interpretação dos resultados em termos de isotérmicas de adsorção	271

9.6 – Solo residual do xisto	280
9.6.1 – Ensaio realizado em frascos	280
9.6.1.1 – Contaminação e condições de estabilização	281
9.6.1.2 – Resultados obtidos	281
9.6.2 – Ensaio realizado em <i>vials</i> e frascos de 125 mL	283
9.6.2.1 – Resultados obtidos para o solo residual do xisto seco	285
9.6.2.2 – Resultados obtidos para o solo residual do xisto com 14% de teor em água	287
9.6.3 – Interpretação dos resultados em termos de isotérmicas de adsorção	290
9.7 – Conclusões	297

Capítulo 10 – Simulação do processo de descontaminação dos solos..... 299

10.1 – Introdução	299
10.2 – Características dos provetes	300
10.3 – Ensaio realizado	301
10.4 – Tratamento dos resultados	303
10.5 – Areia de Fontainebleau	304
10.5.1 – Areia de Fontainebleau seca	304
10.5.2 – Areia de Fontainebleau com 5% de teor em água	310
10.6 – Solo residual do granito	315
10.6.1 – Solo residual do granito com 3% de teor em água	316
10.6.2 – Solo residual do granito com 13% de teor em água	321
10.7 – Solo residual do xisto	327
10.7.1 – Solo residual do xisto com 1,3% de teor em água	327
10.7.2 – Solo residual do xisto com 5% de teor em água	333
10.8 – Interpretação dos resultados obtidos	341
10.9 – Conclusões	352

Capítulo 11 – Considerações finais..... 357

11.1 – Conclusões	357
11.2 – Desenvolvimentos futuros	361

Referências bibliográficas.....	363
Anexo I – Cálculo da concentração dos contaminantes na fase gasosa por simulação numérica	AI-1
Anexo II – Processamento dos resultados dos ensaios de contaminação	AII-1
Anexo III – Processamento dos resultados dos ensaios de descontaminação.....	AIII-1
Anexo IV – Características dos solos que não constam no texto	AIV-1

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

Fig. 2.1 – Estruturas da caulinite e da montmorilonite	20
Fig. 2.2 – Avaliação da perigosidade das substâncias químicas (adaptada de Förstner, 1998)	33

Capítulo 4

Fig. 4.1 – Distribuição da gasolina no terreno	56
Fig. 4.2 – Esquema de distribuição dos compostos da gasolina e interacção com as diferentes fases do solo (adaptado de API, 1996).....	60
Fig. 4.3 – Pormenor da distribuição nas zonas não saturada e saturada	62
Fig. 4.4 – Cobertura das superfícies minerais em função do teor em água.....	71
Fig. 4.5 – Classificação de Giles (Giles <i>et al.</i> , 1960).....	72
Fig. 4.6 – Concentração máxima adsorvida correspondente à monocamada.....	77
Fig. 4.7 – Representação gráfica do modelo Freundlich para $n < 1$	79
Fig. 4.8 – Representação gráfica para o modelo de Brauner-Emmett-Teller (B.E.T).....	80
Fig. 4.9 – Transporte da fase gasosa por advecção no meio poroso. Fluxo de advecção e de difusão. a) Solo sem água e b) Solo com água (adaptado de Abriola <i>et al.</i> , 1997)	102
Fig. 4.10 – Pormenor dos processos de difusão na fase aquosa e advecção na fase gasosa para um meio poroso com água	103

Capítulo 5

Fig. 5.1 – Comparação da simulação realizada com a simulação de Rathfelder <i>et al.</i> (1991).....	126
--	-----

Capítulo 6

Fig. 6.1– Desenhos do reactor com identificação das diferentes peças. Desenho da base para compactação do solo e do modo de encaixe no reactor	131
Fig. 6.2 – Esquema do sistema de simulação.....	134
Fig. 6.3 – Aspecto dos reactores, suporte para transporte e garras para manuseamento isolado.....	137
Fig. 6.4 – Reactores e respectivo suporte para transporte, vistos de cima	137
Fig. 6.5 – Peças acessórias do reactor, necessárias à reconstituição de provetes. Base de compactação e protecções das extremidades do reactor durante esta fase	138
Fig. 6.6 – Aspecto geral do sistema de simulação	138
Fig. 6.7 – Pormenor do acondicionamento dos reactores. Solução de refrigeração.....	139
Fig. 6.8 – Instalação do sistema de simulação no interior da <i>hotte</i>	139
Fig. 6.9 – Solução de aquecimento por estufa	140
Fig. 6.10 – Bomba de vácuo para circuito fechado.....	140
Fig. 6.11 – Linha de ar comprimido, área de controlo de fluxos	140
Fig. 6.12 – Borbulhador	141
Fig. 6.13 – Portas de amostragem.....	141

Capítulo 7

Fig. 7.1 – Esquema do método cromatográfico	144
Fig. 7.2 – Esquema do processo cromatográfico	144
Fig. 7.3 – Aspecto da coluna capilar de Ø 0,32 mm. Tubo revestido por uma fase estacionária, adsorvente, percolado pela fase gasosa e pelas substâncias	145
Fig. 7.4 – Esquema fundamental de cromatógrafo. Entrada pelo injector, circulação pela coluna e saída após queima no detector.....	145
Fig. 7.5 – Cromatograma tipo.....	147
Fig. 7.6 – Aspecto geral da sala de análise	149
Fig. 7.7 – Cromatógrafo.....	149
Fig. 7.8 – Sistema de operação/controlo do cromatógrafo e sistema de tratamento e aquisição de dados	150
Fig. 7.9 – <i>Vial</i> , cápsula com septo e solvente	156
Fig. 7.10 – Reagentes BTEX e seringas de líquido com e sem travão.....	156
Fig. 7.11 – Padrões preparados e prontos a serem conservados no frigorífico	157
Fig. 7.12 – Encapsulador utilizado na selagem dos <i>vials</i>	157
Fig. 7.13 – Conservação dos padrões em gelo durante a sua utilização	158
Fig. 7.14 – Recta de calibração para o Benzeno	159
Fig. 7.15 – Recta de calibração para o Tolueno.....	160
Fig. 7.16 – Recta de calibração para o Etilbenzeno	160
Fig. 7.17 – Recta de calibração para o o-Xileno	160

Capítulo 8

Fig. 8.1 – Difractograma da amostra da areia de Fontainebleau (Q – quartzo)	165
Fig. 8.2 – Imagem de conjunto, areia e placa para observação à lupa binocular (escala 1/1,856).....	166
Fig. 8.3 – Imagem f_2 recolhida na lupa binocular (ampliação mínima).....	166
Fig. 8.4 – Imagem da areia de Fontainebleau (ampliação 20)	167
Fig. 8.5 – Imagem da areia de Fontainebleau (ampliação 50)	167
Fig. 8.6 – Curva granulométrica da areia de Fontainebleau	168
Fig. 8.7 – Resistência relativa dos minerais das rochas ígneas à meteorização (Goldich, 1938)	174
Fig. 8.8 – Localização dos pontos de recolha de material. Extracto da Carta-geológica 1/200 000 (Pereira <i>et al.</i> , 1992).....	175
Fig. 8.9 – Aspecto das paredes da vala aberta no solo residual de granito	177
Fig. 8.10 – Aspecto do material retirado da vala e acumulado à superfície.....	177
Fig. 8.11 – Foto 1 – Cristal de quartzo policristalino, fracturado, com um óxido primário (magnetite) no seu interior; rodeado por feldspato muito alterado e zona micácea alterada e deformada, envolta e penetrada por óxidos de ferro (× 1). Na fotografia da direita vê-se um plano ampliado do óxido primário (magnetite) (× 4). Foto 2 – Mineral de quartzo policristalino e mineral de feldspato muito fracturado (parece microclina) e já sericitizado e com preenchimento de óxidos (× 1). Foto 3 – Mineral de plagioclase, completamente alterado e extremamente poroso, sericitizado e caulinizado, com óxidos secundários (× 1).....	178
Fig. 8.12 – Foto 1 – Moscovites dispostas em dominó, os minerais estão alterados nos bordos onde aparece mica secundária; por sua vez estes minerais estão rodeados por óxidos de ferro (× 1). Foto 2 – Moscovites fracturadas e flexuradas e sericite, com enchimento de óxidos de ferro nas descontinuidades (× 1). Foto 3 – Pormenor de uma moscovite flexurada rodeada por minerais secundários (sericite e óxidos de ferro) (× 4)	179
Fig. 8.13 – Difractograma da amostra de solo residual do granito	181
Fig. 8.14 – Imagem de conjunto do material a ser observado (escala 1/1,935)	182
Fig. 8.15 – Imagem do material total (ampliação 6,5).....	182

Fig. 8.16 – Fracção mais grosseira, E_p1 (ampliação 10)	183
Fig. 8.17 – Fracção grosseira E_p2 (ampliação 20).....	183
Fig. 8.18 – Material da fracção mais grosseira lavado, pormenor dos grãos de quartzo (ampliação 6,5)	184
Fig. 8.19 – Material da fracção intermédia lavado, rodeando dois fragmentos de quartzo (ampliação 6,5)	184
Fig. 8.20 – Fracção fina E_p4 (ampliação 10).....	185
Fig. 8.21 – Curva granulométrica do solo residual do granito.....	187
Fig. 8.22 – Aspecto geral da zona onde se efectuou a colheita de micaxisto alterado.....	192
Fig. 8.23 – Aspecto do talude e do poço aberto onde se efectuou a inspecção visual das condições <i>in situ</i>	193
Fig. 8.24 – Pormenor do poço aberto na base dos taludes	193
Fig. 8.25 – Pormenor da alteração do micaxisto	194
Fig. 8.26 – Foto 1 – Aspecto geral do micaxisto em luz natural. Distinguem-se os cristais irregulares de quartzo e micas. As biotites estão cloritizadas preferencialmente ao longo das aberturas, apresentando umas bandas alternadas de cor mais clara e mais escura e planos de clivagem mais separados. Óxidos secundários acumulam-se nos alinhamentos das micas (×1). Foto 2 – Pormenor da imagem da Foto 1, onde biotites cloritizadas foram de seguida impregnadas de óxidos (×10). Foto 3 – Micaxisto com micas flexuradas e cristais de quartzo muito fracturados (×1)	195
Fig. 8.27 – Foto 1 – Aspecto geral do micaxisto e dos diferentes tipos de minerais, zonas que parecem ser andaluzite alterada e conseguem-se localizar os pontos onde existem esfenas e zircões muito oxidados (×4). Foto 2 – Aspecto geral do micaxisto com cristais de quartzo muito irregulares e fracturados (×4). Foto 3 – Biotite descolorada e cloritizada e moscovite, com exsudação de óxidos (×10).....	196
Fig. 8.28 – Foto 1 – Pormenor de uma biotite cloritizada cheia de agulhas de rútilo e onde aparecem outros minerais oxidados (×10). Foto 2 – Granada poisilítica com inclusões de quartzo e impregnada de óxidos de ferro, apesar de muito alterada são ainda visíveis as faces do cristal. Indícios de ter existido andaluzite junto às faces da granada (×1). Foto 3 – Pormenor da foto 2 para salientar o enriquecimento em óxidos de ferro (tipo goetite) que rodeiam os grãos de quartzo (×4)	197
Fig. 8.29 – Difractograma da amostra de solo residual do xisto.....	199
Fig. 8.30 – Difractograma da amostra de solo residual do xisto (tal qual, com etilenoglicol e aquecida a 550°C)	200
Fig. 8.31 – Imagem de conjunto do material a ser observado (escala 1/1,925)	200
Fig. 8.32 – Fracção mais grosseira D_p1 (ampliação 10).....	201
Fig. 8.33 – Fracção mais grosseira-intermédia D_p2 (ampliação 20)	201
Fig. 8.34 – Fracção fina D_p3 (ampliação 50).....	202
Fig. 8.35 – Curva granulométrica do solo residual do xisto	203

Capítulo 9

Fig. 9.1 – Mini-chuveiro de areia LNEC	209
Fig. 9.2 – Conjunto de compactação utilizado na preparação dos provetes de solos residuais de granito e de xisto	211
Fig. 9.3 – Manobra de compactação	212
Fig. 9.4 – Frascos de 250 mL e respectivas válvulas e <i>vials</i> de 20 mL	214
Fig. 9.5 – <i>Vials</i> de 20 mL, septos, cápsulas e respectivo encapsulador	214
Fig. 9.6 – Material granular retido no peneiro #10 e utilizado como filtro inferior.....	219
Fig. 9.7 – Material granular retido no peneiro #20 e utilizado como filtro superior	219
Fig. 9.8 – Esquema do conteúdo dos reactores.....	220
Fig. 9.9 – Variação da concentração de benzeno na fase gasosa em função do tempo de contacto com o solo	225

Fig. 9.10 – Variação da concentração de benzeno na fase adsorvida em função do tempo de contacto com o solo.....	225
Fig. 9.11 – Variações da concentração de benzeno na fase adsorvida e da concentração na fase gasosa em função do tempo de contacto do contaminante com o solo, entre o 2º e o 7º patamar.....	227
Fig. 9.12 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de benzeno adsorvida com o tempo de residência.....	229
Fig. 9.13 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de benzeno na fase gasosa com o tempo de residência.....	229
Fig. 9.14 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de tolueno na fase adsorvida com o tempo de residência.....	230
Fig. 9.15 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de tolueno na fase gasosa com o tempo de residência.....	230
Fig. 9.16 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de etilbenzeno na fase adsorvida com o tempo de residência.....	231
Fig. 9.17 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de etilbenzeno na fase gasosa com o tempo de residência.....	231
Fig. 9.18 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de o-xileno na fase adsorvida com o tempo de residência.....	231
Fig. 9.19 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de o-xileno na fase gasosa com o tempo de residência.....	232
Fig. 9.20 – Isotérmica de adsorção para o benzeno em areia de Fontainebleau seca.....	232
Fig. 9.21 – Isotérmica de adsorção para o tolueno em areia de Fontainebleau seca.....	232
Fig. 9.22 – Isotérmica de adsorção para o etilbenzeno em areia de Fontainebleau seca.....	233
Fig. 9.23 – Isotérmica de adsorção para o o-xileno em areia de Fontainebleau seca.....	233
Fig. 9.24 – Areia de Fontainebleau a 22,3% de teor em água – Variação no tempo da concentração de benzeno supostamente adsorvida.....	235
Fig. 9.25 – Areia de Fontainebleau a 22,3% de teor em água – Variação no tempo da concentração de benzeno na fase gasosa.....	235
Fig. 9.26 – Conjunto de 10 <i>vials</i> dopados e selados.....	237
Fig. 9.27 – Esquema de refrigeração utilizado para manter os <i>vials</i> a temperatura controlada.....	239
Fig. 9.28 – Isotérmica de adsorção do tolueno em areia de Fontainebleau seca.....	241
Fig. 9.29 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno em areia de Fontainebleau seca.....	241
Fig. 9.30 – Isotérmica de adsorção do o-xileno em areia de Fontainebleau seca.....	242
Fig. 9.31 – Isotérmica de adsorção do benzeno em areia de Fontainebleau seca a 110°C.....	242
Fig. 9.32 – Isotérmica tipo para a areia de Fontainebleau seca.....	243
Fig. 9.33 – Isotérmica de adsorção do tolueno em areia de Fontainebleau a 5% de teor em água.....	244
Fig. 9.34 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno em areia de Fontainebleau a 5% de teor em água.....	245
Fig. 9.35 – Isotérmica de adsorção do o-xileno em areia de Fontainebleau a 5% de teor em água.....	245
Fig. 9.36 – Isotérmica de adsorção do tolueno em areia de Fontainebleau a 15% de teor em água.....	247
Fig. 9.37 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno em areia de Fontainebleau a 15% de teor em água.....	248
Fig. 9.38 – Isotérmica de adsorção do o-xileno em areia de Fontainebleau a 15% de teor em água.....	248
Fig. 9.39 – Representação logarítmica das isotérmicas de BTEX em areia seca. Ensaios realizados em reactores.....	250
Fig. 9.40 – Representação logarítmica das isotérmicas de BTEX em areia seca. Ensaios realizados em <i>vials</i> encapsulados.....	251
Fig. 9.41 – Representação logarítmica das isotérmicas de TEX em areia a 5% de teor em água. Ensaios realizados em <i>vials</i> encapsulados.....	255
Fig. 9.42 – Representação logarítmica das isotérmicas do TEX em areia com 15% de teor em água. Ensaios realizados em <i>vials</i> encapsulados.....	256

Fig. 9.43 – Influência do teor em água na areia de Fontainebleau na concentração adsorvida correspondente à zona da isotérmica com características de patamar e que antecede o aumento brusco da concentração adsorvida	257
Fig. 9.44 – Influência do carácter hidrofóbico de BTEX na concentração adsorvida correspondente à zona da isotérmica com características de patamar e que antecede o aumento brusco da concentração adsorvida, para a areia de Fontainebleau seca e com teor em água $\geq 5\%$	258
Fig. 9.45 – Ensaios em frascos de 250 mL e seringas para gases com válvula de segurança.....	262
Fig. 9.46 – Isotérmica de adsorção do tolueno para o solo residual do granito com 4% de teor em água. Simulação em frascos	263
Fig. 9.47 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno para o solo residual do granito com 4% de teor em água. Simulação em frascos.....	263
Fig. 9.48 – Isotérmica de adsorção do o-xileno para o solo residual do granito com 4% de teor em água. Simulação em frascos	264
Fig. 9.49 – Isotérmica de adsorção do benzeno para o solo residual do granito seco a 110°C. Simulação em frascos	264
Fig. 9.50 – Isotérmica de adsorção do tolueno no solo residual do granito seco. Simulação em <i>vials</i>	267
Fig. 9.51 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno no solo residual do granito seco. Simulação em <i>vials</i>	267
Fig. 9.52 – Isotérmica de adsorção do o-xileno no solo residual do granito seco. Simulação em <i>vials</i>	268
Fig. 9.53 – Isotérmica de adsorção do benzeno para o solo residual do granito com 14 % de teor em água. Simulação em <i>vials</i>	269
Fig. 9.54 – Isotérmica de adsorção do tolueno para o solo residual do granito com 14 % de teor em água. Simulação em <i>vials</i>	269
Fig. 9.55 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno para o solo residual do granito com 14 % de teor em água. Simulação em <i>vials</i>	270
Fig. 9.56 – Isotérmica de adsorção do o-xileno para o solo residual do granito com 14 % de teor em água. Simulação em <i>vials</i>	270
Fig. 9.57 – Representação logarítmica da isotérmica de adsorção do benzeno no solo residual do granito seco a 110°C	271
Fig. 9.58 – Representação logarítmica das isotérmicas de adsorção de TEX no solo residual de granito seco.....	273
Fig. 9.59 – Influência do teor em água na taxa de variação linear da concentração adsorvida de TEX no solo residual do granito.....	277
Fig. 9.60 – Influência do teor de água na concentração adsorvida de BTEX no solo residual do granito na zona da quebra do comportamento linear das isotérmicas	278
Fig. 9.61 – Influência do carácter hidrofóbico do BTEX na concentração adsorvida correspondente à zona de quebra da linearidade das isotérmicas do solo residual do granito.....	278
Fig. 9.62 – Dependência da concentração de TEX na fase gasosa, correspondente à zona de quebra da linearidade das isotérmicas, com o teor de água no solo residual do granito.....	279
Fig. 9.63 – Isotérmica de adsorção do tolueno no solo residual do xisto com 4% de teor em água. Simulação em frascos de 250 mL	282
Fig. 9.64 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno no solo residual do xisto com 4% de teor em água. Simulação em frascos de 250 mL	282
Fig. 9.65 – Isotérmica de adsorção do o-xileno no solo residual do xisto com 4% de teor em água. Simulação em frascos de 250 mL	283
Fig. 9.66 – Isotérmica de adsorção do benzeno no solo residual do xisto seco a 110 °C. Simulação não cumulativa realizada em frascos de 125 mL.....	285
Fig. 9.67 – Isotérmica de adsorção do tolueno no solo residual do xisto seco. Simulação em <i>vials</i>	286
Fig. 9.68 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno no solo residual do xisto seco. Simulação em <i>vials</i>	286

Fig. 9.69 – Isotérmica de adsorção do o-xileno no solo residual do xisto seco. Simulação em <i>vials</i>	286
Fig. 9.70 – Isotérmica de adsorção do benzeno no solo residual do xisto com 14% de teor em água. Simulação em <i>vials</i>	288
Fig. 9.71 – Isotérmica de adsorção do tolueno no solo residual do xisto com 14% de teor em água. Simulação em <i>vials</i>	288
Fig. 9.72 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno no solo residual do xisto com 14% de teor em água. Simulação em <i>vials</i>	289
Fig. 9.73 – Isotérmica de adsorção do o-xileno no solo residual do xisto com 14% de teor em água. Simulação em <i>vials</i>	289
Fig. 9.74 – Representação logarítmica da isotérmica de adsorção do benzeno ao solo residual do xisto seco a 110°C.....	290
Fig. 9.75 – Influência do teor de água na taxa de variação linear da concentração adsorvida de TEX no solo residual do xisto	294
Fig. 9.76 – Influência do teor de água na concentração adsorvida do TEX no solo residual do xisto na zona da quebra do comportamento linear das isotérmicas.....	295
Fig. 9.77 – Influência do teor de água na concentração adsorvida de BTEX no solo residual do xisto na zona da quebra do comportamento linear das isotérmicas.....	295
Fig. 9.78 – Influência do carácter hidrofóbico de BTEX na concentração adsorvida correspondente à zona de quebra da linearidade das isotérmicas do solo residual do xisto (alguns dos valores do benzeno foram obtidos por estimativa).....	296
Fig. 9.79 – Dependência da concentração de TEX na fase gasosa, correspondente à zona de quebra de linearidade das isotérmicas, com o teor de água no solo residual do xisto	297

Capítulo 10

Fig. 10.1 – Variação do caudal de ar durante o ensaio da areia de Fontainebleau seca.	305
Fig. 10.2 – Pormenor da variação do caudal nos dois primeiros dias de ensaio.	305
Fig. 10.3 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau seca.	306
Fig. 10.4 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau seca.	307
Fig. 10.5 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau seca.	307
Fig. 10.6 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau seca.	308
Fig. 10.7 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume total de ar passado no provete de areia de Fontainebleau seca.	309
Fig. 10.8 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de areia de Fontainebleau seca.	309
Fig. 10.9 – Quantidade de massa acumulada removida do provete de areia de Fontainebleau seca em função do volume acumulado de ar ventilado.	310
Fig. 10.10 – Variação do caudal de ar durante o ensaio da areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.	311
Fig. 10.11 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.	311
Fig. 10.12 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.	312
Fig. 10.13 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.	312

Fig. 10.14 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.	313
Fig. 10.15 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume total de ar passado no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.	314
Fig. 10.16 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.	314
Fig. 10.17 – Quantidade de massa acumulada removida do provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água em função do volume acumulado de ar ventilado.	315
Fig. 10.18 – Variação do caudal de ar durante o ensaio do solo residual do granito com 3% de teor em água.	316
Fig. 10.19 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.	317
Fig. 10.20 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.	317
Fig. 10.21 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume de ar acumulado passado no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.	318
Fig. 10.22 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.	318
Fig. 10.23 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume total de ar passado no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.	319
Fig. 10.24 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.	319
Fig. 10.25 – Quantidade de massa acumulada no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água em função do volume acumulado de ar ventilado.	320
Fig. 10.26 – Variação do caudal de ar durante o ensaio do solo residual do granito com 13% de teor em água.	322
Fig. 10.27 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.	323
Fig. 10.28 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.	323
Fig. 10.29 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.	324
Fig. 10.30 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.	324
Fig. 10.31 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.	325
Fig. 10.32 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.	326
Fig. 10.33 – Quantidade de massa acumulada removida do provete de solo residual do granito com 13% de teor em água em função do volume acumulado de ar ventilado.	327
Fig. 10.34 – Variação do caudal de ar durante o ensaio do solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.	328

Fig. 10.35 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.	329
Fig. 10.36 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.	329
Fig. 10.37 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.	330
Fig. 10.38 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.	330
Fig. 10.39 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.	331
Fig. 10.40 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.	332
Fig. 10.41 – Quantidade de massa acumulada no provete de solo residual de xisto com 1,3% de teor em água em função do volume acumulado de ar ventilado.	333
Fig. 10.42 – Variação do caudal de ar durante o ensaio do solo residual do xisto com 5% de teor em água.	334
Fig. 10.43 – Pormenor da variação do caudal de ar durante o ensaio do solo residual do xisto com 5% de teor em água.	334
Fig. 10.44 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.	335
Fig. 10.45 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.	335
Fig. 10.46 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.	336
Fig. 10.47 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.	336
Fig. 10.48 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume total de ar passado no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.	337
Fig. 10.49 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.	338
Fig. 10.50 – Quantidade de massa acumulada no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água em função do volume acumulado de ar ventilado.	339
Fig. 10.51 – Sistematização dos comportamentos da quantidade extraída de benzeno para as diferentes simulações.	342
Fig. 10.52 – Sistematização dos comportamentos da quantidade extraída de tolueno para as diferentes simulações.	342
Fig. 10.53 – Sistematização dos comportamentos da quantidade extraída de etilbenzeno para as diferentes simulações.	343
Fig. 10.54 – Sistematização dos comportamentos da quantidade extraída de o-xileno para as diferentes simulações.	343
Fig. 10.55 – As três regiões distintas em que podem ser divididas as curvas de quantidade de substância extraída do contaminante com o avanço da ventilação.	344
Fig. 10.56 – Relação entre a taxa de quantidade extraída de BTEX e a pressão de vapor para o solo residual do xisto com 5% de teor em água.	344
Fig. 10.57 – Relação entre as taxas de remoção de BTE e de o-Xileno para a zona 1 e para todas as simulações realizadas.	345

Fig. 10.58 – Relação entre as taxas de remoção de BTE e de o-Xileno para a zona 1 na ausência da influência do solo.	347
Fig. 10.59 – Relação da taxa de remoção do benzeno em função do logaritmo da permeabilidade intrínseca para os diferentes grupos de solos.	349
Fig. 10.60 – Comparação da capacidade de retenção de BTEX nos diferentes solos com o seu poder de retenção na areia com 0% de teor em água.	351
Fig. 10.61 – Influência da taxa de remoção da fase inicial na quantidade de substância total acumulada de BTEX para todas as simulações.	352

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1.1 – Distribuição dos postos de abastecimento pelas marcas de comercialização (dados cedidos pelo Ministério da Economia, 2000).....	4
--	---

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Valores de grandeza de coeficiente de permeabilidade para diferentes tipos de solos (Matos Fernandes, 1994)	12
Tabela 2.2 – Valores de porosidade para diferentes materiais porosos (adaptado de Custódio e Llamas, 1976 e API, 1996).....	15
Tabela 2.3 – Valores máximos e mínimos do índice de vazios e da porosidade e os correspondentes valores mínimos e máximos do peso volúmico seco de alguns solos granulares (Matos Fernandes, 1994).....	15
Tabela 2.4 – Características dos minerais de argilas silicatadas (adaptado de Boulding, 1990).....	19
Tabela 2.5 – Composição da atmosfera do solo nas camadas superficiais (Botelho da Costa, 1985).....	28

Capítulo 3

Tabela 3.1 – Teores de BTEX (mg.mL^{-1}) em diferentes tipos de gasolina (Kaplan <i>et al.</i> , 1996).....	42
Tabela 3.2 – Propriedades físico-químicas dos BTEX (Lo <i>et al.</i> , 1997, entre outros).....	46
Tabela 3.3 – Propriedades físico-químicas dos BTEX (fontes variadas).....	46
Tabela 3.4 – Propriedades físico-químicas dos BTEX (Falta <i>et al.</i> , 1989 e MDEQ, 1998b).....	47
Tabela 3.5 – As propriedades tóxicas dos BTEX (fontes diversas).....	53

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Permeabilidades ao ar para diferentes solos	96
--	----

Capítulo 5

Tabela 5.1 – Parâmetros e condições utilizadas na simulação.....	125
--	-----

Capítulo 7

Tabela 7.1 – Gases usados no cromatógrafo.....	150
Tabela 7.2 – Temperaturas estabelecidas para o cromatógrafo	151
Tabela 7.3 – Soluções padrão de BTEX para cromatografia.....	154
Tabela 7.4 – Massas correspondentes aos volumes analisados das soluções padrões de 0,1 e 1,0 μL	154
Tabela 7.5 – Massas correspondentes aos volumes analisados das soluções padrões de 10,0 e 30,0 μL	155
Tabela 7.6 – Massas correspondentes aos volumes analisados da solução padrão de 50,0 μL	155
Tabela 7.7 – Valores de análise de diferentes volumes da solução 10 μL BTEX/ 10 mL metanol.....	159

Capítulo 8

Tabela 8.1 – Composição química “tipo” da areia de Fontainebleau (SIFRACO, 2000).....	164
Tabela 8.2 – Índices físicos da areia de Fontainebleau.....	169
Tabela 8.3 – Características físicas “tipo” da areia de Fontainebleau (SIFRACO, 2000).....	169
Tabela 8.4 – Resultados das análises microbiológicas	170
Tabela 8.5 – Análises químicas ponderais de três amostras de rocha sã do “Granito do Porto” (Sá de Begonha, 1997)	172
Tabela 8.6 – Balanço isovolumétrico do “Granito do Porto” relativo às amostras de solo residual com estrutura conservada (Sá de Begonha, 1997)	180
Tabela 8.7 – Índices físicos do solo residual do granito	187
Tabela 8.8 – Outros índices físicos do solo residual do granito	188
Tabela 8.9 – Valores da superfície específica para diferentes classes dimensionais do solo residual do granito	188
Tabela 8.10 – Resultados das análises microbiológicas	189
Tabela 8.11 – Valores de análises químicas de xistos (Botelho da Costa, 1950; Gromet <i>et al.</i> , 1984; Condie, 1993 e Feda <i>et al.</i> , 1996).....	191
Tabela 8.12 – Parâmetros químicos determinados em laboratório.....	198
Tabela 8.13 – Índices físicos do solo residual do xisto	204
Tabela 8.14 – Outros índices físicos do solo residual do xisto.....	204
Tabela 8.15 – Valores de superfície específica para diferentes classes dimensionais do solo residual do xisto.....	205
Tabela 8.16 – Resultados das análises microbiológicas	205

Capítulo 9

Tabela 9.1 – Ensaio de contaminação realizados e respectivas condições	216
Tabela 9.2 – Características dos reactores nas condições ensaiadas	221
Tabela 9.3 – Quantidades de BTEX injectadas em cada patamar por linha do sistema	223
Tabela 9.4 – Quantidade de BTEX injectada nos <i>vials</i> nas diferentes simulações.....	238
Tabela 9.5 – Comparação da área de superfície da areia de Fontainebleau com a área de ocupação da pseudo-camada e da eventual monocamada	254
Tabela 9.6 – Quantidades de BTEX injectadas nos ensaios realizados com frascos munidos de válvulas <i>mininert</i>	261
Tabela 9.7 – Quantidade de BTEX injectada nos <i>vials</i> nas diferentes simulações.....	266
Tabela 9.8 – Comparação da área de superfície tabelada para o solo residual do granito com a área ocupada pelo limite superior de adsorção de benzeno num arranjo de monocamada	272
Tabela 9.9 – Área de superfície das partículas do solo residual do granito seco ocupada por TEX na região da quebra de linearidade das isotérmicas de adsorção	274
Tabela 9.10 – Área de superfície das partículas do solo residual do granito com 4 % de teor em água ocupada por TEX na zona de patamar das isotérmicas de adsorção	276
Tabela 9.11 – Área de superfície das partículas do solo residual do granito com 14% de teor em água ocupada pelo BTEX na zona de quebra da linearidade das isotérmicas de adsorção	277
Tabela 9.12 – Quantidades injectadas de TEX nos frascos de 250 mL.....	281
Tabela 9.13 – Quantidades injectadas de BTEX nos <i>vials</i> e de benzeno nos frascos de 125 mL para as diferentes simulações de contaminação ensaiadas	284
Tabela 9.14 – Comparação da área de superfície tabelada para o solo residual do xisto com a área ocupada para a fase inicial e final da região linear de adsorção de benzeno num arranjo de monocamada	291
Tabela 9.15 – Área de superfície das partículas do solo residual do xisto seco ocupada por TEX na região da quebra de linearidade das isotérmicas de adsorção	292

Tabela 9.16 – Área de superfície das partículas do solo residual do xisto com 4% de teor em água ocupada por TEX na região de patamar das isotérmicas de adsorção.....	293
Tabela 9.17 – Área de superfície das partículas do solo do xisto com 14% de teor em água ocupada por TX na região da quebra de linearidade das isotérmicas de adsorção	293

Capítulo 10

Tabela 10.1 – Características dos provetes reconstruídos para serem submetidos a ensaio.....	300
Tabela 10.2 – Volumes ocupados pelas diferentes fracções nos provetes de solo	301
Tabela 10.3 – Ensaio de descontaminação realizados e respectivas condições	302
Tabela 10.4 – Resumo dos resultados dos ensaios de descontaminação realizados nos diferentes solos	340
Tabela 10.5 – Permeabilidades intrínsecas para os diferentes provetes de solo utilizados nas simulações laboratoriais.....	348
Tabela 10.6 – Valores da quantidade máxima de BTEX removida para cada tipo de simulação	350

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 – INTRODUÇÃO

Na sequência de decisões tomadas ao nível da Chefia do Departamento de Geotecnia do Laboratório Nacional de Engenharia Civil e da própria Direcção desta Instituição, foi decidido, em 1994, enveredar pelo âmbito da Geotecnia Ambiental.

No desenrolar do processo de atribuição de áreas de estudo e investigação a diferentes pessoas da Carreira de Investigação foram designadas áreas mais ou menos estanques, mas interligadas entre si, para especialização, de maneira a cobrir um vasto leque de assuntos. Desta forma foram atribuídos a vários Assistentes de Investigação assuntos específicos a desenvolver sob a forma de Doutoramento.

A autora, por lhe ter sido atribuído o estudo do problema dos solos contaminados, tentou por várias vias inteirar-se desta problemática tão actual, tendo frequentado diversos cursos sobre este tema. Participou, igualmente, em duas Acções Concertadas a nível da EU.

Após algum tempo de contacto com o tema, tornava-se cada vez mais evidente que uma das maiores preocupações em termos de solos contaminados em Portugal e nos países desenvolvidos estava relacionada com os produtos derivados do petróleo, essencialmente os combustíveis. Por este motivo, decidi adoptar como tema geral de trabalho: a contaminação de solos por derrame de gasolina.

Contudo, de uma coisa tinha plena consciência, a multidisciplinaridade dos problemas da contaminação dos solos e da sua remediação apenas podia ser ultrapassada se houvesse uma colaboração de especialistas de diferentes áreas científicas que trabalhassem para o mesmo fim, usando os conhecimentos da sua formação e tentando perceber a globalidade do problema. Neste contexto, o geotécnico necessita de aprender um pouco de todas as áreas relacionadas que intervêm de alguma forma com a contaminação de solos, permitindo-lhe actuar de um modo consciente e conhecedor na interface das matérias deste domínio. Aqui, a geologia e a química/física são, sem dúvida alguma, disciplinas indispensáveis para o estudo dos mecanismos que actuam na contaminação do solo (distribuição, transporte, interacção com o meio, retenção e retardação) e nas soluções possíveis para a sua recuperação.

Para se seleccionar a técnica apropriada para a remoção dos contaminantes do meio há que conhecer o seu comportamento e os processos associados ao mecanismo de remoção, o que obriga, por sua vez, a conhecer os mecanismos de contaminação (distribuição e transporte) e os processos que lhe estão associados (adsorção, dissolução, volatilização, etc.). Sem este conhecimento não é possível sobrepor informação multidisciplinar que permita tomar as melhores decisões no sentido da escolha da melhor técnica exequível, para uma dada situação específica de solo contaminado.

Naquele pressuposto, contactou-se o Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia do Porto que, tendo aceite o desafio, por sua vez contactou o Departamento de Química da Faculdade de Ciência da Universidade do Porto, de que resultou em colaboração imprescindível ao bom termo da tarefa inicialmente proposta.

Grande parte do trabalho prático foi desenvolvido no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

1.2 – IMPORTÂNCIA E ENQUADRAMENTO DO TEMA

O problema de solos contaminados por combustíveis é um tema muito pertinente e actual. A recuperação destas situações é uma necessidade urgente, com objectivo último de minimizar todo o tipo de riscos que daí advém.

A principal preocupação da existência de solos contaminados por hidrocarbonetos e, em particular, por gasolina deve-se à presença de substâncias voláteis altamente perigosas, com efeitos nocivos para a saúde humana e para o ecossistema. A exposição a estas substâncias voláteis decorre da sua distribuição e transporte através do meio. As diferentes características das substâncias, como a solubilidade, a massa molar e a pressão de vapor e a natureza das interfaces existentes entre o gás e as outras fases afectam as taxas de volatilização, solubilização e de retenção.

A forma como se processa o transporte destes contaminantes na fase gasosa é de extrema utilidade para definir as vias que os levam aos receptores. Estes podem ser residentes na área abrangida pela propagação da contaminação, trabalhadores que ocupam as infra-estruturas relacionadas com estações de serviço ou outras infra-estruturas existentes nas imediações.

Por sua vez, a solubilização dos contaminantes pode constituir uma ameaça para os aquíferos e em caso de retenção ao nível das partículas sólidas do solo, esta ameaça pode prolongar-se no tempo, libertando-se periodicamente sempre que as condições envolventes o permitam.

Durante o Século XX, o comércio de gasolina foi um negócio muito próspero e que foi aumentando à medida que o uso do automóvel se generalizou. Só em Portugal existem pelo menos 5 000 postos de abastecimento de combustíveis recenseados, alguns dos quais bastante antigos e degradados. Considerável parte dos depósitos mais antigos localizam-se em áreas urbanas, frequentemente anexos a garagens e oficinas, que funcionam em caves ou em pisos térreos de edifícios de habitação.

Segundo dados fornecidos pela Direcção Geral de Energia, o número de postos de abastecimento em funcionamento, excluindo os chamados postos brancos, ascendia a 2 200 em Dezembro de 1997, distribuídos pelas marcas comerciais mais conhecidas, conforme apresentado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Distribuição dos postos de abastecimento pelas marcas de comercialização (dados cedidos pelo Ministério da Economia, 2000)

Comercialização	Número de postos	Comercialização	Número de postos
Petrogal	1138	Cipol	61
BP/Mobil	212	Avia/Mercapetro	62
Shell	250	Petras	16
Esso	59	Repsol	68
Idetex	22	Agip	79
Cepsa	125	Fina	13
Total	40	Alves Bandeira	75

Existem ainda catorze áreas de armazenagem separada e duas refinarias, sem mencionar a contínua circulação deste tipo de substâncias em veículos de distribuição no território português.

Dado que a gasolina é uma mistura extremamente complexa, está instituído, em termos de regulamentação, que a monitorização pode incidir sobre os quatro compostos que representam em grande parte o comportamento das substâncias mais perigosas da mistura e que são relativamente solúveis em água e muito tóxicas. Estes compostos são o Benzeno, o Tolueno, o Etilbenzeno e os Xilenos (BTEX). Em muitos casos opta-se, também, por determinar o teor total em hidrocarbonetos.

A libertação, a mobilidade e a dispersão destes contaminantes no solo e na água subterrânea são a causa do problema de transporte em que interferem mais que um meio. O transporte é a extensão que um contaminante tem capacidade de migrar no solo. No caso de BTEX, o transporte é essencialmente controlado por advecção, difusão e processos de adsorção.

A adsorção tem um efeito crítico na disponibilidade das substâncias, atrasando o seu transporte, e é um dos processos físico-químico mais importante nos solos. Os processos relacionados com a adsorção podem variar desde completamente reversíveis a totalmente irreversíveis.

Face ao referido, é evidente que os processos de adsorção/desadsorção são determinantes na escolha de soluções de descontaminação para casos de solos contaminados por gasolina. Daí que se tenha realizado simulação laboratorial para o estudo da interacção dos BTEX com três tipos de solos distintos.

A presente Dissertação de Doutorado é o resultado de uma longa investida no âmbito da actuação de diversas áreas científicas, que constituem ferramentas indispensáveis aos interessados em enveredar pela resolução dos problemas ambientais. O seu objectivo fundamental é o de fazer compreender os principais mecanismos/processos actuantes durante a contaminação e descontaminação dos solos. A importância da caracterização dos solos a diferentes níveis é essencial no sentido de se obter uma interpretação objectiva dos resultados da aplicação de métodos experimentais, permitindo antecipar e estudar este tipo de problemas.

1.3 – ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação é constituída por onze capítulos. O presente capítulo aborda a forma como surgiu o trabalho de investigação. Explica a importância dos problemas dos derrames de gasolina para a saúde pública e o enquadramento deste tema de trabalho no âmbito do cenário português. Por último, apresenta-se a organização do texto e, de forma sucinta, descrevem-se os pontos principais dos diferentes capítulos.

No Capítulo 2 faz-se a descrição do solo em termos geológicos e geotécnicos e faz-se a abordagem de algumas das suas propriedades e possíveis características. Individualiza-se a existência de quatro grandes domínios ou fases: a sólida, a orgânica, a líquida e a gasosa. Dentro de cada uma delas são descritas as suas particularidades. Por fim, faz-se uma síntese do problema dos solos contaminados e dos principais contaminantes que contribuem para essa situação, realçando a respectiva perigosidade.

No Capítulo 3 aborda-se o problema da gasolina, apresentando-se as principais características desta mistura e os principais indicadores da sua presença. Na averiguação de cariz ambiental da presença de gasolina e seus indicadores são comuns certos procedimentos analíticos, normalizados por diferentes entidades (EPA, ASTM, etc.) que aqui se apresentam. As características físico-químicas dos BTEX são abordadas neste capítulo, assim como as respectivas repercussões na saúde humana.

No Capítulo 4 faz-se uma introdução aos sistemas geoquímicos e, de seguida, descrevem-se os mecanismos de contaminação no solo. Neste capítulo são apresentadas as principais leis que governam a distribuição dos BTEX no solo. Especial atenção é dada aos processos de partição,

com especial ênfase para a retenção na fase sólida (adsorção). Para a compreensão de tão importante processo, a adsorção é descrita em pormenor (tipos, modelos e cinética). Os processos de transformação e os processos de transporte são também aqui abordados. São ainda apresentadas as diferentes leis que, em geral, regem os fluxos gasosos por advecção, dispersão e difusão. Termina-se este capítulo apresentando-se as principais equações de transporte.

No seguimento dos capítulos anteriores, o Capítulo 5 apresenta uma síntese dos diferentes modelos existentes e que podem ser aplicados neste tipo de situações e mesmo noutras um pouco diferentes. De seguida é descrito um suporte para a resolução numérica do transporte de contaminantes pela aplicação das diferenças finitas para remoção de contaminantes por ventilação. Neste desenvolvimento foi considerado a partição dos contaminantes nas diferentes fases dos solos e as equações de conservação de massa, de fluxo, composicionais e constitutivas. Por fim apresenta-se o suporte específico para a solução numérica e faz-se a sua verificação.

O Capítulo 6 pretende mostrar o desenvolvimento de um sistema para simulação laboratorial da contaminação e descontaminação dos solos. A abordagem é feita desde o projecto, passando pela selecção de materiais e construção do sistema de contaminação/descontaminação e termina na verificação do seu funcionamento.

No Capítulo 7 apresenta-se o método analítico adoptado para a quantificação dos BTEX nos sistemas em estudo. Na primeira parte faz-se uma apresentação teórica do método, enquanto na segunda apresentam-se as características do equipamento utilizado. Na terceira parte mostra-se a verificação do método. Por fim, são referidos o modo de preparação de soluções metanólicas de BTEX para calibração do aparelho e a elaboração de rectas de calibração utilizadas para a conversão das unidades de área em quantidades de contaminantes.

No Capítulo 8 são apresentados os ensaios efectuados nos solos a estudar e os respectivos resultados. É feita a caracterização dos solos em termos de proveniência, dos pontos de vistas químico e mineralógico e físico e geotécnico, e por último são apresentadas as características microbiológicas.

No Capítulo 9 são apresentados os resultados dos ensaios de simulação laboratorial da contaminação, descrevendo-se para cada tipo de solo a preparação das amostras, os ensaios realizados, as variantes utilizadas e as quantidades de contaminantes utilizadas. A partir dos

resultados obtidos são representados gráficos de concentração na fase adsorvida em função da concentração na fase gasosa. O estudo de cada um desses gráficos permite definir um tipo de isotérmica e concluir, para cada solo e para cada condição estabelecida, o tipo de interacção que se estabelece entre os minerais, as moléculas de água e as moléculas não polares dos contaminantes. Por fim, conclui-se quanto ao tipo de interacções estabelecidas e as implicações de vários parâmetros nessas interacções.

No Capítulo 10 são apresentados os resultados dos ensaios de simulação laboratorial de remoção de contaminantes pela aplicação de um fluxo gasoso em sistema aberto, especificando-se as características dos solos nos reactores e o procedimento efectuado. Tendo em conta o fluxo de ar que se faz passar em cada um dos reactores, interpreta-se a percentagem de recuperação conseguida para cada uma das situações e para cada solo. Por último, são tecidas considerações quanto aos resultados obtidos e às condições experimentais estipuladas.

Finalmente, no Capítulo 11 tecem-se as considerações finais e apresentam-se as conclusões obtidas a partir dos resultados alcançados. Propõem-se ainda algumas aplicações futuras para o prosseguimento deste trabalho de investigação.

CAPÍTULO 2

O SOLO E A SUA CONTAMINAÇÃO

2.1 – INTRODUÇÃO

O solo é uma entidade complexa na sua composição e variável na sua ocorrência na natureza e propriedades, que resulta da interacção de todo um conjunto de factores e que constitui a base de subsistência do Homem.

A formação do solo é um processo muito lento, pelo que pode ser considerado como um recurso não renovável. Só em 1972 (European Soil Charter - Council of Europe, 1972, em EEA, 1995) se reconheceu que a degradação biológica, física ou química de um solo deve ser uma preocupação constante e que medidas apropriadas de protecção devem ser implementadas, rapidamente, sempre que estas situações sejam detectadas. A ameaça deste recurso natural põe em causa muitos elementos fundamentais para a sobrevivência do Homem.

2.2 – O SOLO

Existem várias definições para o termo Solo. Segundo a norma ISO 11074-1, o solo é a camada mais superficial da crosta da Terra, composta por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos (ISO, 1996). Desta descrição simples, subentende-se que o solo é uma entidade complexa, multifásica, heterogénea física e quimicamente, que resulta da desagregação e alteração de uma rocha.

Do ponto de vista geológico, os solos são meios porosos, constituindo depósitos que podem ter várias origens. Eles podem ser aluvionares, correspondendo a materiais que sofreram transporte pelos cursos de água e que acabaram por sedimentar; coluvionares quando resultam de transporte por acção da força da gravidade; ou eluvionares quando não sofreram transporte, permanecendo no local da rocha que lhes deu origem e tendendo a conservar a sua estrutura. Nestes materiais porosos podem incluir-se, ainda, os depósitos sedimentares marinhos que constituem as praias e os depósitos eólicos que constituem as dunas.

Em termos geotécnicos, convém referir que o conceito de solo é diferente do conceito pedológico e do conceito de solo em geral. Em geotecnia, o solo é toda a ocorrência natural de depósitos brandos ou moles, cobrindo um substrato rochoso. Neste trabalho, esta descrição é importante porque abrange o material a ensaiar. Contudo, é preciso também ter em atenção a entidade mais complexa, porque as diferentes fracções diferenciadas num solo são muito importantes nos mecanismos que serão discutidos mais à frente.

O solo varia de local para local, como resultado da interacção específica de cinco factores principais: tipo de rocha mãe, topografia, clima, tipo de flora e de organismos do solo e escala de tempo. A rocha mãe é um dos factores que define o tipo de solo que se forma como resultado da meteorização e da alteração química dos minerais que a constituem. Quanto à topografia, esta pode definir a possibilidade de se formarem solos mais ou menos espessos *in situ* ou após transporte, por acumulação, em resultado da velocidade de alteração em conjugação com o clima e da erosão que contrabalança o efeito da desagregação e da alteração. Em zonas de menor relevo, os solos desenvolvem perfis espessos *in situ*, devido ao compromisso entre a ausência de arraste de partículas e a menor, mas suficiente, velocidade de percolação da água que permite que as reacções de alteração ocorram sem que os processos parem. Deste modo, a alteração será mais rápida e mais intensa. Por outro lado, quando o relevo é acentuado predominam os

processos de erosão, com arraste do material desagregado, que depois se acumula quando as condições o permitem. O clima influencia a degradação da rocha e a formação do solo pela quantidade de precipitação e por todos os processos físico-químicos que podem estar associados à presença de água e à temperatura. A actividade biológica de um solo é extremamente importante do ponto de vista pedogénico e agrícola, uma vez que este processo interfere directamente na formação de matéria orgânica. Todos os factores anteriores estão dependentes do período de tempo.

Foram referidas as quatro fracções constituintes dos solos: a matéria mineral, que forma o esqueleto sólido; a matéria orgânica; a água e o ar (atmosfera do solo), que preenchem os vazios. Em termos percentuais, num solo mineral, a matéria mineral deverá ocupar entre 45 a 49%, o ar e a água até cerca de 50% e o teor em matéria orgânica não deverá ultrapassar os 5%.

O esqueleto sólido diz respeito às partículas minerais das fracções grosseiras, semi-finas e finas do solo, enquanto o seu arranjo define os vazios, que também se designam por poros ou espaços intersticiais.

Estes vazios são unidades de organização muito importantes, porque é neles que circula o ar e/ou a água e ainda outras substâncias. Também é neles que vive e se desenvolve toda a microbiologia do solo. Os vazios podem ser divididos em categorias, de acordo com as suas dimensões. Os de diâmetro superior a 50-100 μm podem ser designados por macroporos e os de diâmetro inferior a 30-50 μm podem ser denominados microporos. Tal divisão tem a ver com o movimento e retenção da água no solo. Convém salientar que a variação do diâmetro dos vazios/poros na estrutura é muito importante, já que a existência de estrangulamentos afecta o movimento dos líquidos no meio, influenciando de forma menos pronunciada a circulação do ar. Quanto à forma dos vazios, podem ser designados por: cavidades, vesículas, canais de secção variável e com sistemas de rede específicos; câmaras e fissuras. Por outro lado, refira-se que as paredes dos vazios não são lisas, podendo ser polidas ou estriadas.

O volume de vazios, V_v [L^3], de uma massa de solo que ocupa um dado volume total, V_t [L^3], define a porosidade, n (%), que pode ser expressa pela seguinte relação:

$$n = \frac{V_v}{V_t} 100 \quad (2.1)$$

Nos solos os fluidos circulam nos vazios interligados (vazios eficazes – V_{ve} [L^3]). Por isso, no âmbito deste trabalho, é importante considerar a porosidade eficaz, n_e [-]:

$$n_e = \frac{V_{ve}}{V_t} \quad (2.2)$$

Conforme os vazios estejam total ou parcialmente preenchidos por água, os solos (meios porosos) dizem-se saturados ou não saturados, respectivamente. Quando um solo não está saturado, a água adsorvida envolve as partículas desse solo, a água capilar é retida nos poros mais pequenos, enquanto a água livre circula por gravidade. Quando saturados e de acordo com as características de permeabilidade e de transmissividade, os solos podem ser classificados como aquíferos, aquíferos confinados e aquíferos não confinados.

Na situação de solo saturado, a água e outros líquidos movem-se no solo a uma velocidade condicionada pela textura e pela porosidade e que se relaciona com a permeabilidade do meio (Lei de Darcy, $v = k.i$, em que k é o coeficiente de permeabilidade ($m.s^{-1}$) e i é o gradiente hidráulico). Segundo Darcy, a permeabilidade é uma característica de valor constante, para cada meio e para cada fluido, a dadas temperatura e pressão. Na Tabela 2.1 são apresentadas ordens de grandeza de valores de coeficiente de permeabilidade para diferentes tipos de solo.

Tabela 2.1 – Valores de grandeza de coeficiente de permeabilidade para diferentes tipos de solos (Matos Fernandes, 1994)

Material	k ($m.s^{-1}$)
Seixo fino	$> 10^{-2}$
Areia grossa	10^{-2} a 10^{-3}
Areia média	10^{-3} a 10^{-4}
Areia fina	10^{-4} a 10^{-5}
Areia siltosa	10^{-5} a 10^{-6}
Silte	10^{-6} a 10^{-8}
Argila	10^{-8} a 10^{-9}

A permeabilidade intrínseca, k_0 , apenas depende das características do meio, podendo ser obtida a partir do coeficiente de permeabilidade da seguinte forma (De Wiest, 1965):

$$k = k_0 \frac{\gamma}{\mu} = k_0 \frac{\rho g}{\mu} \quad (2.3)$$

em que, k_0 é a permeabilidade intrínseca (cm^2 ou Darcys)¹, γ é o peso volúmico do fluido (dines.cm^{-3})², μ é a viscosidade do fluido (dines.seg.cm^{-2} ou poise)³, ρ é a massa volúmica (g.cm^{-3}) e g é a aceleração da gravidade (dines.g^{-1}). A massa volúmica da água, a 20°C, é de 0,99823 g.cm^{-3} e a viscosidade é de 1,005 centipoises.

Quando não se têm valores de permeabilidade e/ou se desconheçam as características do fluido, pode optar-se pela fórmula de Hazen, que permite calcular a permeabilidade intrínseca, desde que se conheça a distribuição granulométrica e a porosidade do solo

$$k_0 = c D_{10}^2 \quad (2.4)$$

onde c é uma constante e D_{10} é o diâmetro da curva granulométrica [L] correspondente a 10% do material passado. A constante c , segundo diversos autores, pode ser calculada do seguinte modo:

$$c = 150 \left(\frac{n}{0,45} \right)^6 \quad (2.5)$$

em que n é a porosidade.

No que respeita ao movimento dos contaminantes, o estudo macroscópico do comportamento do meio poroso é extraordinariamente complexo, dada a geometria complicada dos poros e canalículos pelos quais circula o fluido. Felizmente, podem estabelecer-se leis de carácter macroscópico que tratam o solo como meio contínuo, com propriedades médias bem definidas. Estas leis baseiam-se em três parâmetros fundamentais: a permeabilidade, a porosidade e o coeficiente de armazenamento (Custódio e Llamas, 1976) e que estão intimamente relacionadas com a textura, a estrutura e a distribuição do tamanho dos vazios. O teor em matéria orgânica tem também, neste domínio, um papel muito importante.

¹ 1 Darcy $\approx 10^{-8} \text{ cm}^2$

² 1 dyne = 1×10^{-5} Newton (N)

³ 1 poise = $1 \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$

2.2.1 – A Fase Sólida

A matéria mineral sólida pode incluir, em fracções variáveis, fragmentos de rocha, minerais primários e minerais secundários, nomeadamente os minerais de argila (silicatos de alumínio no estado cristalino ou amorfo), óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro e, por vezes, carbonatos de cálcio e magnésio, etc.. Esta matéria do solo é constituída em termos elementares, principalmente, por oxigénio, silício, alumínio e ferro, perfazendo cerca de 90% da fase sólida, na qual cerca de 50 a 75% são óxidos de silício. Cálcio, magnésio, sódio, potássio, titânio, fósforo, manganês, enxofre e outros elementos, presentes sob a forma de óxidos, constituem, em geral, menos de 10% do peso seco da fracção mineral (Botelho da Costa, 1985). A matéria mineral do solo é constituída por partículas de formas e dimensões variáveis, o que lhe permite ter texturas muito diversas. Os minerais primários tendem a dominar a fracção grosseira, enquanto os minerais secundários são encontrados, essencialmente, nos materiais mais finos. A natureza e a proporção dos minerais primários num solo dependem da natureza da rocha mãe. No entanto, os minerais primários mais frequentes e abundantes no solo são o quartzo e os feldspatos, estando os restantes presentes, em geral, em pequenas quantidades. O grau de evolução de um solo é definido através destes minerais, uma vez que estes apresentam resistências à alteração próprias, decompondo-se uns mais rápida e facilmente do que outros. Entre os minerais facilmente alteráveis incluem-se a olivina, a augite, a hornblenda e as plagioclases cálcicas, enquanto entre os mais resistentes estão o quartzo, o rútilo, o zircão e a turmalina.

No estudo físico de um solo interessam aspectos como a textura e a estrutura. A textura é a proporção relativa em que se apresentam os distintos materiais sólidos que o compõem. Esta proporção expressa-se em percentagem do peso dos materiais compreendidos num intervalo de dimensões, que diz respeito ao peso total da amostra. A estrutura é a disposição espacial relativa (arranjo) desses materiais num determinado solo, nas condições naturais. Este arranjo define a porosidade, a compacidade, a permeabilidade, etc., características da maior importância para diferentes tipos de estudos, conforme já mencionado.

Para além da porosidade [Equação (2.1)], existem outras formas de expressar a quantidade relativa de vazios no solo, sendo uma delas através do índice de vazios, e , dado por:

$$e = \frac{V_v}{V_s} \quad (2.6)$$

onde V_s é o volume ocupado pelas partículas sólidas [L^3].

As Tabelas 2.2 e 2.3 apresentam valores típicos de porosidade e de índice de vazios para diferentes materiais porosos. A Tabela 2.3 apresenta, também, valores de pesos volúmicos secos típicos de alguns solos granulares.

Tabela 2.2 – Valores de porosidade para diferentes materiais porosos (adaptado de Custódio e Llamas, 1976 e API, 1996)

Materiais porosos	Porosidade (%)	Materiais porosos	Porosidade eficaz (%)		
			Máxima	Mínima	Média
Argila	45-55	Argila arenosa	12	3	7
Silte	35-50	Areia fina	28	10	21
Areia	25-40	Areia média	32	15	26
Cascalho	25-40	Areia grossa	35	20	27
Mistura de areia e cascalho	10-35	Areia com cascalho	35	21	25
Sedimentos glaciares	10-25	Cascalho médio	26	13	23
		Cascalho grosso	26	12	22

Tabela 2.3 – Valores máximos e mínimos do índice de vazios e da porosidade e os correspondentes valores mínimos e máximos do peso volúmico seco de alguns solos granulares (Matos Fernandes, 1994)

Materiais granulares	Índice de vazios		Porosidade (%)		Peso volúmico seco ($kN.m^{-3}$)	
	$e_{máx}$	$e_{mín}$	$n_{máx}$	$n_{mín}$	γ_{dmin}	$\gamma_{dmáx}$
Esferas de igual diâmetro	0,91	0,35	48	26	----	----
Areia uniforme	1,00	0,40	50	29	13,0	18,5
Silte uniforme e inorgânico	1,10	0,40	52	29	12,6	18,5
Areia siltosa	0,90	0,30	47	23	13,7	20,0
Areia (mistura de fina e grossa)	0,95	0,20	49	17	13,4	21,7
Areia com mica	1,20	0,40	55	29	11,9	18,9
Areia, silte e seixo misturados	0,85	0,14	46	12	14,0	22,9

De seguida aborda-se as fracções que constituem a fase sólida, tendo em conta que a textura do solo permite classificá-lo como grosseiro ou fino (areia grossa, areia fina, silte e argila) e que o comportamento físico-químico dos solos minerais depende, em grande parte, das proporções relativas de elementos grosseiros, areia, silte e argila que o constituem.

2.2.1.1 – Elementos grosseiros

Os elementos grosseiros são constituídos exclusivamente por minerais primários e por fragmentos de rocha. As dimensões estão dependentes da natureza dos próprios elementos grosseiros e conseqüentemente da rocha que esteve na sua origem.

Os elementos grosseiros constituem um material praticamente inerte físico-quimicamente, cuja fracção determina a diluição da massa activa do solo, acabando por se reflectir nas suas propriedades físicas e químicas. Sempre que existam elementos grosseiros numa percentagem superior a 5% tal deverá ser referido, para que na classificação e estudo dos constituintes do solo essa fracção seja rejeitada, evitando-se, assim, erros de classificação e atribuição de características desajustadas ao solo.

2.2.1.2. – Fracção arenosa

A fracção arenosa possui dimensões compreendidas entre 0,06 mm e 2 mm e é, no âmbito dos estudos versados neste trabalho, a fracção mais grosseira utilizada para a caracterização do solo. A areia grossa e a areia fina são fundamentalmente constituídas por minerais primários, mas, quando resultam de rochas de grão muito fino, pode haver, principalmente na areia grossa, uma proporção considerável de pequenos fragmentos com mais do que uma espécie mineral. Nesta fracção observam-se, por vezes, diversos tipos de agregados⁴.

Relativamente às suas características físicas, a areia grossa tem fraco poder de retenção de água e de substâncias dissolvidas, é muito permeável, não plástica e é incoerente quando seca; do ponto de vista químico é relativamente inerte. A areia fina tem propriedades físicas intermédias entre as da areia grossa e as do silte. A presença de agregados pode afectar essas propriedades.

⁴ Pseudo-agregados, agregados de quartzo e argila e agregados de argila.

2.2.1.3 – Fracção siltosa

O silte está compreendido em termos dimensionais entre a areia fina e a argila (0,06 e 0,002 mm), e, por essa razão, a sua composição pode ser descrita como uma transição gradual entre as duas fracções, com constituintes que podem estar numa ou noutra.

No silte identificam-se, essencialmente, minerais primários em partículas muito reduzidas e com a superfície já parcialmente alterada, material ferruginoso e calcário; pseudo-agregados e agregados de quartzo e argila, incluindo partículas individuais de certos minerais de argila.

Quanto às propriedades físicas, o silte tem considerável capacidade de retenção de água, contribuindo para dificultar a sua infiltração no solo. Do ponto de vista químico é, em geral, relativamente inerte. A existência de minerais primários, parcialmente alterados, assim como a presença de agregados podem influenciar as propriedades referidas. Por outro lado, a existência de porções razoáveis de material calcário e/ou ferruginoso, com propriedades físicas específicas, pode aumentar a friabilidade dos solos, além de ser um material quimicamente reactivo (Botelho da Costa, 1985).

2.2.1.4 – Fracção argilosa

A argila do solo, ou seja, o conjunto de partículas minerais de diâmetro inferior a 0,002 mm, pode incluir na sua parte mais grosseira porções de minerais primários, sendo constituída essencialmente por minerais secundários resultantes da alteração dos minerais primários, em condições e por processos específicos.

Os minerais de argila são os principais minerais secundários e desempenham funções de enorme alcance e interesse, devido às propriedades fundamentais que manifestam e que dependem essencialmente da sua estrutura. Por exemplo, a forte capacidade de adsorção dos minerais de argila resulta das cargas negativas criadas nas extremidades das folhas cristalinas onde os átomos de oxigénio têm electrões extra que não estão ligados aos catiões na estrutura.

Entre as propriedades físicas mais importantes, salienta-se o elevado poder de retenção de moléculas de água e a mais ou menos acentuada plasticidade e adesividade.

A fracção argilosa desempenha um papel essencial na agregação dos solos minerais e forma ligações com substâncias orgânicas. A argila tem, ainda, uma superfície específica elevada e apresenta propriedades coloidais que se começam a manifestar nitidamente para as partículas de diâmetro próximo de 1 μm e que se acentuam, especialmente, para as de diâmetro inferior a 0,1 μm . Consoante os minerais de argila predominantes, em igualdade textural, as propriedades físicas e químicas dos solos podem variar largamente. Esta fracção tem, em termos de algumas propriedades, um paralelismo muito grande com as da matéria orgânica (húmus).

Do referido, conclui-se que a argila é a principal fracção do solo quimicamente activa e que tem grande influência nas suas propriedades físicas. A caracterização da argila exige a determinação de todos os minerais constituintes (análise química, análise térmica, difracção de Raios X, microscopia electrónica, capacidade de troca iónica e capacidade de retenção de líquidos polares). Pela sua importância, faz-se de seguida referência aos minerais de argila.

Minerais de argila

Os minerais de argila são, geralmente, silicatos de alumínio hidratados, com magnésio ou ferro substituindo total ou parcialmente o alumínio em alguns minerais. As partículas de minerais argilosos podem ser cristalinas ou amorfas, lamelares ou fibrosas, podendo variar de dimensões coloidais até às correspondentes acima da resolução de um microscópio vulgar. As argilas são geralmente produtos de meteorização resultantes de feldspatos, micas, vidros vulcânicos ou minerais ferromagnesianos (Deer *et al.*, 1966).

Os minerais de argila mais frequentes no solo são os minerais do grupo da caulinite, da montmorilonite e das ilites. Além dos minerais destes grupos encontram-se, também em razoável proporção em certos solos minerais, minerais de outros grupos: clorites, vermiculites e minerais de camadas mistas.

Os tipos de minerais de argila sintetizados no solo dependem principalmente da razão Si/Al e da proporção de elementos alcalinos e alcalino-terrosos da rocha mãe, da velocidade a que se dá a remoção dos elementos libertados na zona de alteração e da duração do período de alteração. Para determinadas condições, existe a tendência para que haja predomínio de determinado tipo de mineral, apesar de, no mesmo solo, se poderem encontrar minerais de vários tipos que traduzem a variação das condições durante a evolução do solo.

As argilas silicatadas são classificadas em grupos de acordo com diferentes arranjos de empilhamento das camadas tetraédricas (Si e O) e octaédricas (Al, O e grupos hidroxilo) ligadas entre si por oxigénios partilhados e formando uma malha cristalina apertada. Esta estrutura de camadas que se conjugam e ligam de diferentes formas e em diferentes razões para formar os diferentes minerais afecta fortemente certas propriedades das argilas, incluindo a superfície específica, a tendência a aumentar de volume durante a hidratação, a capacidade de troca cationica e a sua tendência para expandir com a água. A Tabela 2.4 apresenta um resumo de algumas características dos grupos de minerais de argilas.

Tabela 2.4 – Características dos minerais de argilas silicatadas (adaptado de Boulding, 1990)

Propriedade	Montmorilonite (esmectite)	Vermiculite	Ilite	Clorite	Caulinite
Tipo de estrutura Camadas tetraédricas e octaédricas	2:1	2:1	2:1	2:2	1:1
Expansibilidade	Sim	Ligeira	Não	Não	Não
Área de superfície específica (m ² .g ⁻¹)	700-800	700-800	65-120	25-40	7-30
Área de superfície externa	Alta	Alta	Média	Média	Baixa
Área de superfície interna	Muito alta	Alta	Média	Média	Nenhuma
Capacidade de inchar	Alta	Média-alta	Média	Baixa	Baixa
Capacidade de troca iónica (meq/100 g)	80-150	100->150	10-40	10-40	3-15
Outras argilas semelhantes	Beidelite Nontronite Saponite Hectorite Sauconite Bentonite		Hidromicas Fengite Bramalite Glaucanite Celadonite		Haloisite Anauxite Dickite Nacrite

A partir da tabela pode concluir-se quanto às diferenças de comportamento dos minerais dos diferentes grupos as quais estão fortemente relacionadas com as suas estruturas. A título de exemplo, as estruturas da caulinite, cuja fórmula geral é $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, e da montmorilonite, cuja fórmula geral é $Al_{3,5}Mg_{0,5}Si_8O_{20}(OH)_4$, são apresentadas na Figura 2.1.

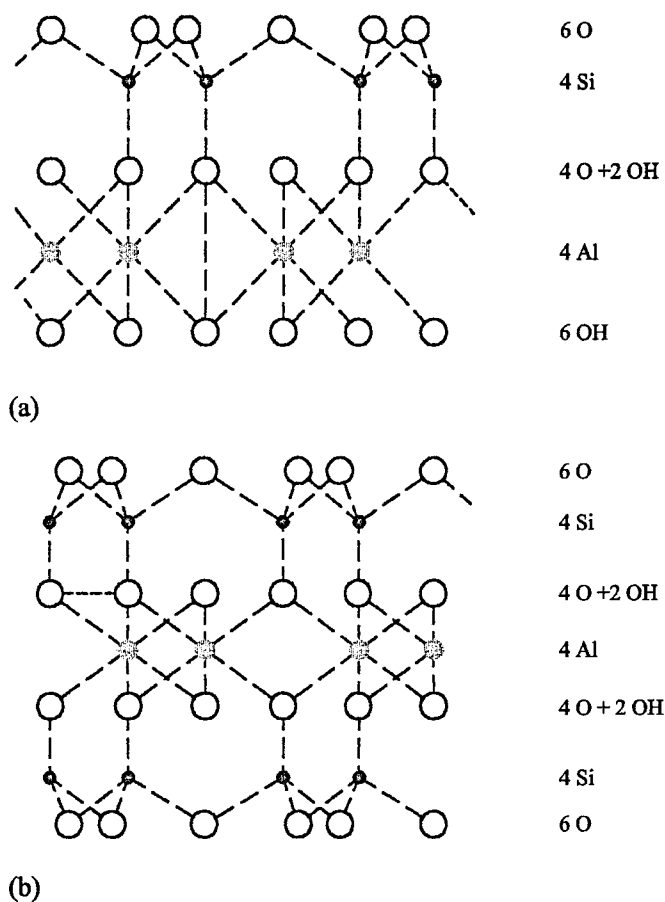


Figura 2.1 – Estruturas da caulinite e da montmorilonite (Reible, 1998).

Os minerais de argila mais frequentes são, provavelmente, os do grupo da caulinite e formam-se por alteração hidrotermal ou por simples meteorização de feldspatos, feldspatóides e de outros silicatos (Deer *et al.*, 1966).

Os grupos da ilite e da montmorilonite são minerais que estão estruturalmente relacionados com as micas. As ilites são os minerais dominantes nos xistos argilosos e argilitos e também em outras rochas sedimentares, tais como os calcários. As ilites dos sedimentos podem ter-se depositado como tal, depois da sua formação por meteorização de silicatos, principalmente feldspatos, mas em algumas ocorrências derivaram de alteração de outros minerais argilosos durante a diagénese. As ilites podem também ocorrer por degradação da moscovite ou por recristalização de sedimentos coloidais em condições apropriadas (Deer *et al.*, 1966).

O grupo da montmorilonite corresponde a minerais expansivos porque podem adsorver água ou líquidos entre as camadas da estrutura. A montmorilonite e a beidelite são os constituintes principais dos jazidos de argilas bentoníticas. Estes minerais formam-se por alteração de rochas eruptivas efusivas, geralmente tufos e cinzas vulcânicas. A montmorilonite resulta da meteorização de rochas básicas, principalmente em condições de fraca drenagem, nas quais o magnésio não é removido. Em condições de boa drenagem, o magnésio é lixiviado e resulta a caulinite. A alteração das rochas eruptivas básicas produz principalmente montmorilonite e a alteração das rochas ácidas tende a originar ilites e caulinites (Deer *et al.*, 1966). A meteorização da biotite pode resultar em montmorilonite.

A estrutura da vermiculite é basicamente a do talco. No caso da vermiculite de magnésio, a estrutura assemelha-se em muitos aspectos à da clorite. Um dos dois modos principais de ocorrência da vermiculite é sob a forma de produto de alteração da biotite, quer por meteorização, quer por acção hidrotermal. O segundo modo principal de ocorrência da vermiculite é na região de contacto entre rochas intrusivas ácidas com básicas ou ultrabásicas (Deer *et al.*, 1966).

As clorites são um grupo de minerais com estrutura em camadas, que, sob muitos aspectos, se assemelham às micas. As principais ocorrências correspondem a produtos de alteração hidrotermal em rochas eruptivas, em xistos cloríticos e, juntamente com minerais de argilas, em sedimentos argilosos. As clorites derivam da alteração de minerais com estruturas em folhas, principalmente da biotite, e pela cristalização, a partir de soluções diluídas, dos seus componentes (Deer *et al.*, 1966). Na Tabela 2.4 elas aparecem como minerais argilosos, mas existem autores que não as classificam como tal.

Os minerais de camadas mistas, ou minerais inter-estratificados, são minerais que apresentam unidades estruturais de dois minerais bem definidos, em proporções variadas e sucedendo-se de forma mais ou menos regular. Estes minerais têm propriedades e composições intermédias entre as duas argilas. As associações mais comuns resultam em minerais ilite-montmorilonite, clorite-vermiculite e ilite-vermiculite. Os minerais de argilas das formações sedimentares são geralmente misturas dos diferentes grupos e minerais de camada mista.

As argilas de óxidos hidratados estão menos estudadas. Estas argilas são óxidos de ferro, magnésio e alumínio que estão associados a moléculas de água e têm uma capacidade de troca

iónica inferior à das argilas silicatadas, devido à menor valência dos catiões. No entanto, podem fornecer o principal meio para a fixação e controlo dos metais pesados nos solos e sedimentos de água doce.

2.2.2 – A Fracção Orgânica

A fracção orgânica do solo constitui um sistema muito complexo em que se encontram restos de plantas e outros organismos, em estado mais ou menos avançado de decomposição, produtos excretados pelos organismos vivos e produtos de síntese originados à custa dos intervenientes anteriores; inclui, ainda, microrganismos vivos que não se podem distinguir e separar do material orgânico morto. Pode-se, desta forma, considerar nesta fracção, de forma genérica, a matéria orgânica e os organismos vivos.

A matéria orgânica acumula-se essencialmente na camada mais superficial e tende a influenciar as propriedades físicas do solo, como a quantidade de água que o solo pode reter e a proporção de água disponível para os diversos tipos de organismos que existem no solo. A matéria orgânica é ainda a principal fonte de energia para os diferentes tipos de organismos no solo.

A percentagem de matéria orgânica permite dividir os solos em orgânicos e minerais. Para os solos minerais, os mais comuns, esta percentagem varia entre 1 e 5%, com predomínio dos que apresentam valores mais próximos de 1%. Quando os solos contêm mais de 20-30% de matéria orgânica são designados por solos orgânicos. Os primeiros são os abordados no contexto deste trabalho.

A natureza da rocha mãe tem influência indirecta no teor de matéria orgânica, porque define várias características do solo e afecta até certo ponto o tipo de ocupação vegetal. O relevo influencia, essencialmente, as condições de drenagem e consequentemente a natureza da vegetação e a vida dos microrganismos do solo, podendo ter influência dominante, como sucede nitidamente nos casos de relevo suave, favorável à acumulação de água e saturação do solo durante períodos mais ou menos prolongados. Por sua vez, o clima é, na maioria dos casos, o factor que mais influi no teor e características da matéria orgânica do solo, ao condicionar mais ou menos intensamente todos os outros factores (natureza da vegetação, grau de alteração das rochas, etc.). A temperatura, um factor também dependente do clima, interfere marcadamente nos diferentes processos que ocorrem no solo e que também condicionam o teor e as

características da matéria orgânica. No caso português pode considerar-se a temperatura média anual do solo de cerca de 20°C, a 1,5 m de profundidade, com variações que dependem das condições locais de altitude, exposição ao sol, teor em água, etc..

2.2.2.1 – Classificação da matéria orgânica

Existem duas classes principais de matéria orgânica:

- 1) substâncias não húmicas, as quais são largamente solúveis na água, de pequena massa molar e susceptíveis de serem metabolizadas pelos microrganismos;
- 2) substâncias húmicas, as quais são largamente insolúveis na água, de elevada massa molar e relativamente resistentes à degradação pelos microrganismos.

Por sua vez, as substâncias húmicas são classificadas em três grupos principais: ácidos húmicos (insolúveis a $\text{pH} < 2$ e solúveis a pH elevados), ácidos fúlvicos (solúveis em todas as condições de pH) e huminas (resíduo insolúvel) (Boulding, 1995); com proporções de 28-60%, 20-40% e 20-32%, respectivamente (Botelho da Costa, 1985).

Os ácidos húmicos têm propriedades coloidais e são constituídos principalmente por carbono, oxigénio, hidrogénio e azoto, podendo também incluir pequenas quantidades de outros elementos. A composição elementar dos ácidos húmicos mostra variações regulares, reflectindo as condições naturais sob as quais o húmus se formou. A sua estrutura é complexa, sendo baseada essencialmente em cadeias fechadas homocíclicas (parte aromática) e cadeias fechadas heterocíclicas com ramificações (parte azotada). Em condições naturais, vários compostos ou complexos minerais são mantidos adsorvidos pela partícula húmica, a qual se pode ligar mais ou menos fortemente às partículas argilosas formando complexos argilo-húmicos de notável estabilidade.

Os ácidos fúlvicos correspondem à fracção das substâncias húmicas que permanecem dispersas após floculação dos ácidos húmicos. Estruturalmente assemelham-se aos ácidos húmicos, mas com menor grau de polimerização.

A humina tem sido considerada como a fracção da matéria orgânica do solo não dispersável por soluções diluídas de bases e fortemente ligada aos minerais de argila.

As propriedades químicas e as características das substâncias húmicas podem afectar a mobilidade e toxicidade/disponibilidade dos contaminantes no solo. Segundo Boulding (1995), estas características são: elevada capacidade de adsorção dos metais e poluentes orgânicos; capacidade de formar rapidamente complexos com os metais pesados; capacidade para incorporar os poluentes orgânicos com estrutura semelhante aos blocos estruturais do húmus; capacidade para solubilizar compostos orgânicos, que de outra forma são insolúveis na água; capacidade de aumentar as reacções de hidrólise, como catalisador ou, reciprocamente, diminuir a taxa das reacções de hidrólise por adsorção; e capacidade de influenciar a taxa e as vias das reacções de oxidação-redução.

As substâncias húmicas dissolvidas na água do solo são importantes para os microrganismos e podem ser geoquimicamente significantes como agentes complexantes. As quantidades de matéria orgânica dissolvida na água do solo são suficientes para suportar uma população pequena, mas diversificada, de microrganismos capazes de se adaptar e de degradar os contaminantes orgânicos. A complexação dos metais pesados pelas substâncias húmicas é geralmente limitada pelo baixo teor em carbono orgânico dissolvido.

2.2.2.2 – Microrganismos e outros organismos do solo

A fauna e a flora do solo são extremamente importantes na transformação dos seus resíduos orgânicos. Grande número de organismos vive neste meio poroso e, entre eles, inclui-se uma grande variedade de microrganismos vegetais (microflora do solo – algas, bactérias, fungos e actinomicetas) e animais (microfauna do solo – protozoários, nemátodos e micro-artrópodes); organismos animais que vão de dimensões sub-microscópicas a dimensões médias ou até relativamente grandes (macrofauna – por exemplo, pequenos mamíferos como o rato); e, ainda, as raízes das árvores.

As actividades dos diversos grupos de organismos do solo estão interligadas entre si e com as condições específicas existentes no solo, verificando-se que a população microbiana se adapta rapidamente a novas condições ambientais, que determinam, essencialmente, o sentido do desenvolvimento da actividade das diferentes espécies ou o número de microrganismos presentes. Neste contexto, faz-se especial referência aos microrganismos do solo por estes serem as entidades vivas da máxima importância para o equilíbrio dos solos e, muitas vezes, da manutenção das suas funções. Variados processos bioquímicos de degradação podem ser

desencadeados por este grupo, devido às altas taxas de reprodução e de mutação das espécies que contribuem para a sua diversidade, deformações adaptadas e sistemas de enzimas.

A taxa de actividade dos microrganismos é influenciada pelo tipo de substâncias presentes no solo, quantidade de oxigénio disponível, teor em água (a água serve como meio de transporte dos nutrientes para as células dos microrganismos), temperatura do solo (afecta a actividade biológica), pH (afecta a solubilidade e, conseqüentemente, a disponibilidade de muitos constituintes do solo que poderão ser tóxicos para os microrganismos, por isso este valor deverá variar entre 6 e 8), nutrientes existentes (azoto, fósforo, potássio, sódio, magnésio, cálcio, manganês, ferro, zinco, cobre e elementos vestigiais), “bio-acrécimo” (reprodução dos microrganismos ou introdução de microrganismos reproduzidos por cultura) e co-metabolismo (metabolismo simultâneo de dois compostos, no qual a degradação do segundo composto depende da presença do primeiro) (EPA, 1998). Segundo Atlas (1981), a temperatura mais favorável para a actividade microbiológica ronda os 20°C.

A microflora inclui os principais microrganismos do solo. As bactérias são dominantes na zona saturada, enquanto os actinomicetas e os fungos podem ser muito activos na zona das raízes.

As bactérias desempenham um papel muito importante na decomposição de resíduos ou de outros compostos também orgânicos, podendo ser heterotróficas (precisam de matéria orgânica para se desenvolverem) ou autotróficas (capazes de se desenvolverem em carbono inorgânico). Por sua vez, podem funcionar em termos aeróbios ou anaeróbios e adaptam-se às condições do solo. Em condições francamente ácidas, os fungos prevalecem sobre as bactérias.

Os microrganismos aparecem às mais variadas profundidades e conseguem sobreviver em condições bastante adversas, tendo sido observados a pressões superiores a 25 000 psi⁵, temperaturas superiores a 100° C e em concentrações de sal acima das 300 000 mg.L⁻¹ (Kuznetsov *et al.*, 1963). A contagem de microorganismos que têm condições de sobrevivência varia, tipicamente, de 10³ a 10⁶ organismos por grama de solo seco.

O tamanho das partículas é o factor que mais afecta a actividade microbiológica abaixo da superfície. Estudos realizados por Messineva (1962), sobre geologia-actividade das bactérias,

⁵ 1 bar = 14,5 psi; 1 atm ≈ 1 bar.

mostraram que a mineralização⁶ da matéria orgânica pelas bactérias ocorre mais rapidamente em sedimentos areia-silte. Nos sedimentos argila e argila-silte, o processo de mineralização diminui, apesar de o número de bactérias nestes últimos materiais ser consideravelmente superior. Outros factores ambientais afectam a actividade microbiológica, tais como: a disponibilidade de nutrientes, as condições de oxidação-redução, a ecologia nutricional e a actividade da superfície da matriz do solo.

Quando uma fonte potencial de energia, na forma de contaminantes orgânicos, entra no solo, os grupos de microrganismos mais capazes de utilizarem estas substâncias, nas condições ambientais específicas, adaptam-se e aumentam a sua população. A população de outros microrganismos autóctones permanecerá pequena, ou poderá ser eliminada se as condições ambientais desenvolvidas não lhes forem favoráveis. A população microbiológica mudará à medida que as espécies oxidantes vão sendo consumidas.

2.2.3 – A Fase Líquida

A componente líquida de um meio poroso é, geralmente, constituída pela água que atravessa a superfície do terreno e que por ele se distribui, sendo submetida a várias forças cuja intensidade depende do maior ou menor grau de fixação ao material sólido. Também existe a água que faz parte da composição química dos minerais do solo e a água sob a forma de vapor.

Em 1897, Briggs propôs uma classificação para a água do solo, ainda hoje aceite. Nesta classificação subdivide-se a água em três tipos: água higroscópica, água capilar e água gravitacional, conforme já referido atrás. A água higroscópica é a fixada por adsorção na superfície das partículas; a água capilar é a sujeita a fenómenos de capilaridade no seio do solo, constituindo películas contínuas em torno das partículas e da água higroscópica e nos microporos, deslocando-se à medida que há preenchimento destes espaços intersticiais; e a água gravitacional é a água não retida pelo solo, deslocando-se apenas nos macroporos sob a acção da gravidade.

⁶ Em resultado das múltiplas acções a que o material orgânico está permanentemente sujeito e das reacções que simultaneamente se verificam, ocorrem no solo dois processos fundamentais com características opostas: um processo de destruição, conduzindo à desorganização da estrutura de resíduos e pouco a pouco à transformação dos seus constituintes em compostos mais simples, solúveis ou gasosos, e que se designa por mineralização; e um processo conservador designado por humificação, no qual se originam complexos coloidais relativamente estáveis e resistentes à decomposição, os complexos húmicos. As fases iniciais de alteração dos resíduos são comuns aos dois processos.

O teor em água de um solo é a relação entre o peso de água que se pode extrair de uma amostra em laboratório até obtenção de peso constante e o peso das partículas sólidas. O teor em água pode, também, ser expresso como a percentagem de vazios ou espaços intersticiais que a fase líquida ocupa em relação ao volume total de vazios, sendo então designado por grau de saturação, S .

Na zona não saturada, o movimento e a retenção da água tem em conta: a infiltração no solo da água de precipitação ou de regas e os movimentos ascensionais da água acima do nível freático e os laterais (horizontais e oblíquos) devido às forças capilares. Nestas condições, a água preenche apenas uma parte dos espaços intersticiais, sendo a restante parte ocupada pela atmosfera do solo.

Devido à atracção das moléculas de água, o solo pode reter temporariamente água nos espaços existentes entre as partículas. Noutras circunstâncias, as películas de água estabelecidas por adsorção podem sofrer considerável espessamento, preenchendo microporos de secção compatível com fenómenos de capilaridade, revestindo espaços intersticiais de maiores dimensões (macroporos) e formando anéis em redor dos pontos de contacto entre partículas. O espessamento de películas em macroporos só pode dar-se até ao limite em que o peso da película é suficiente para que parte da água passe por deslocar-se por acção da gravidade. Depois de atravessar a zona não saturada, a água gravítica tende a alcançar a zona saturada.

No solo não saturado, o coeficiente de permeabilidade varia muito com o teor em água do solo, decrescendo quando este diminui. Isto deve-se em grande parte ao facto de quanto menor o teor em água, menor é a secção dos espaços intersticiais em que a água fica retida.

No solo saturado, o movimento da água é devido à gravidade e obedece, em geral, à Lei de Darcy, segundo a qual a velocidade de infiltração da água através de uma coluna de material poroso é proporcional à diferença de carga entre duas secções desta e inversamente proporcional à distância entre elas, como mencionado no início do Sub-capítulo 2.2 ($v = k.i$, para maior pormenor ver Llamas e Custódio, 1976).

Na interface da zona não-saturada com a zona saturada existe uma pequena espessura, acima do nível freático, em que se verifica quase saturação – a que se dá o nome de franja capilar. O teor em água diminui gradualmente daí para cima, com o correspondente aumento da sucção de água.

Além do movimento da água no estado líquido, podem verificar-se no solo deslocamentos de água no estado de vapor. Estas devem-se a diferenças na pressão de vapor da água na atmosfera do solo, que podem resultar de diferenças de temperatura. A condensação determina a elevação do teor em água do solo, em níveis relativamente secos, julgando-se que tenha grande importância em alguns casos.

2.2.4 – A Fase Gasosa

A composição da atmosfera dos solos não é homogênea, sendo constituída essencialmente por ar e vapor de água. O ar é um constituinte da máxima importância, exercendo uma influência determinante nas características do solo, sendo indispensável a toda a vida que existe neste meio, e sendo, também, responsável pelas reações químicas e biológicas que aí se desenvolvem. O ar encontra-se, na sua maior parte, no estado livre, mas há também pequenas quantidades dissolvidas na água do solo e retidas na superfície do material coloidal que não deve deixar de se considerar. A dissolução do ar na água do solo é importante, na medida em que afecta a reactividade da água.

Nas camadas superficiais do solo, o ar tem uma composição semelhante à do ar atmosférico, variando, no entanto, quanto ao teor de certos constituintes. A Tabela 2.5 apresenta os valores da composição do ar do solo nas camadas superficiais (Botelho da Costa, 1985).

Tabela 2.5 – Composição da atmosfera do solo nas camadas superficiais (Botelho da Costa, 1985)

Elemento Constituinte	Ar do solo (% em volume)	Ar atmosférico (% em volume)
Oxigénio	15,0-20,5	21,00
Dióxido de Carbono	0,2-4,5	0,03
Azoto	79,0-81,0	79,00
Vapor de Água	saturado	variável
Diversos	variável	1,00

Conforme se pode concluir da análise da tabela anterior, o ar do solo contém menos oxigénio e maior quantidade de dióxido de carbono do que o ar atmosférico, o que se deve à presença de organismos do solo e de plantas e à difusão relativamente lenta dos constituintes gasosos do solo.

Esta fase gasosa ocupa os espaços intersticiais deixados livres pela água, o que depende, por um lado, da porosidade do solo e, por outro, do grau de saturação. No entanto, os solos têm diferente comportamento em relação à fase gasosa, mediante a sua maior ou menor permeabilidade ao ar e da sua capacidade ao ar. A capacidade do solo ao ar é dada pela quantidade de ar retida pelo solo quando este atinge a capacidade de campo, sendo uma característica bastante variável. Em certas condições, uma maior capacidade ao ar pode implicar uma importante diminuição da capacidade de retenção da água, ou de outro líquido, pelo solo. Os solos arenosos apresentam uma grande capacidade ao ar, enquanto os solos argilosos têm uma capacidade ao ar relativamente pequena, a não ser que sejam compostos, essencialmente, por agregados. Para solos com idêntica textura, a capacidade ao ar aumenta com o teor em matéria orgânica, uma vez que esta contribui para aumentar a porosidade não capilar.

Dado que a porosidade diminui com a profundidade, em parte devido ao aumento da compacidade, a capacidade ao ar decresce com a profundidade, assim como a permeabilidade ao ar. A permeabilidade do solo ao ar pode definir-se como a taxa de fluxo de ar através do solo, sob um gradiente de pressão unitário, conforme será abordado no Capítulo 4. Quanto mais permeável ao ar for um solo, mais fácil será o movimento daquele e, desta forma, mais rápida será a difusão gasosa neste meio.

Solos de textura arenosa grosseira e arenosa fina evidenciam diferenças de permeabilidade da ordem de 1 000 vezes, devido ao facto dos primeiros terem maior percentagem de macroporos de maiores dimensões. A presença de argila, mesmo que pequena, é suficiente para reduzir significativamente o movimento do ar. A agregação das partículas interfere, também, na permeabilidade pelo simples facto de alterar a porosidade. Também o teor em água interfere na permeabilidade ao ar, pelo facto de a água ocupar parte dos vazios, diminuindo o número de canais e poros intercomunicáveis.

Quanto maior a permeabilidade do solo ao ar, maior será a quantidade de oxigénio no solo e na sua atmosfera. A variação da composição do ar ao longo do perfil do solo é tanto maior quanto mais fina for a textura. No caso de solos de textura grosseira a variação é quase nula. Por outro

lado, o aumento do teor em água torna lenta a renovação do oxigénio na atmosfera do solo. Isto acontece para teores em água em que o volume de vazios ocupados pelo ar é inferior a 10-12% do volume total do solo.

A matéria orgânica, pelo facto de ter influência na capacidade do solo ao ar e na actividade biológica do solo, é também responsável pela composição do ar deste meio.

As trocas gasosas entre o solo e a atmosfera dão-se predominantemente por difusão, mas outros factores também têm a sua importância. Entre estes factores podem considerar-se as variações de temperatura e de pressão atmosférica, a acção dos ventos e da água de precipitação e de regadio. As diferenças de temperatura entre a atmosfera e o solo geram correntes de convecção responsáveis por movimentos de ar no solo. Quanto à pressão atmosférica, o seu aumento faz com que haja entrada de ar no solo, enquanto o contrário ocorre quando se estabelece uma superfície de baixa pressão atmosférica. Estes processos podem ser da maior importância, dependendo do teor em água, e em certas condições chegam a determinar apreciáveis fluxos de gases em que muitos vazios isolados, cheios de ar e bloqueados por películas de água são ligados devido à ruptura dessas películas, estabelecendo a continuidade da fase gasosa.

2.3 – O PROBLEMA DOS SOLOS CONTAMINADOS

2.3.1 – Solos Contaminados e Seus Principais Contaminantes

O conceito de solo contaminado está relacionado com a existência de actividades que alteram as características do solo natural. Nestas actividades incluem-se: o transporte e a armazenagem de substâncias químicas, de matérias-primas e de produtos derivados do petróleo; a produção de substâncias químicas – áreas industriais; áreas fabris desactivadas ou locais industriais antigos; a exploração mineira; e os locais de aterros municipais, de aterros de resíduos perigosos, de co-deposição e as lixeiras abandonadas.

As substâncias existentes nesses locais podem ter vários efeitos nocivos e designam-se por contaminantes⁷ e/ou por poluentes⁸. Estas substâncias podem ser irritantes ou cáusticas (acrílicos, compostos de crómio, etc.), explosivas (metano, etc.), tóxicas (arsénio, metais pesados, benzeno, sulfureto de hidrogénio, etc.) e cancerígenas/mutagénicas (asbestos, cloreto de vinilo, benzeno, etc.). A distribuição e transporte destas substâncias podem ocorrer através de vários compartimentos ambientais: a água (superficial ou subterrânea), o ar (as substâncias gasosas podem espalhar-se no solo por centenas de metros e podem causar prejuízos em áreas remotas) e o solo; e desta forma chegar aos diferentes receptores potenciais (Förstner, 1998).

A contaminação do solo pode ainda resultar de incidentes, provocados por acidentes com camiões cisterna, cedência de tanques, falta de manutenção das condutas que transportam substâncias químicas e derivados do petróleo, assim como operações descuidadas de trasfega. Associadas a estas situações estão frequentemente altas concentrações de benzeno, tolueno, xilenos, naftaleno, fenol, petróleo ou fracções betuminosa e amoníaco (Förstner, 1998).

Esta acumulação de substâncias nocivas é sempre muito problemática, podendo ameaçar as funções vitais de um solo e, desta forma, alterar as suas propriedades físicas e químicas. Uma vez que a entrada destas substâncias é superior à sua taxa de degradação no solo, rapidamente se atinge uma situação cumulativa. Frequentemente, a contaminação só é detectada após períodos relativamente longos, quando os contaminantes já começaram a ser libertados para outros compartimentos ambientais.

Recentemente foram identificadas numerosas situações de solos contaminados. O cenário existente está longe de ser satisfatório, contabilizando-se na Europa Comunitária mais de 750 000 locais que necessitam de intervenção (Jorge, 1999a). Por sua vez, estas situações são cada vez menos compatíveis com uma política ambiental comunitária e com a compreensão de que os solos não podem ser dissociados dum conjunto de meios ou compartimentos ambientais que estão interligados e dos quais depende a sobrevivência e a qualidade de vida das espécies animais e vegetais. Por outro lado, cada vez mais se tem consciência dos efeitos nefastos do contacto prolongado ou episódico com determinado agente ou agentes contaminantes, quer para o Homem, quer para o ecossistema, daí que seja necessário corrigir e controlar os casos

⁷ Contaminante – elemento químico, ião ou molécula que tem a possibilidade de causar a curto ou longo prazo problemas na saúde humana ou no meio ambiente.

⁸ Poluente – Contaminante presente no meio ambiente a uma concentração em que os níveis quantitativos excedem os valores limites estipulados, existindo um risco significativo para a saúde humana e para o ecossistema.

existentes e evitar o agravamento das situações ainda em fase evolutiva. Por esta razão, foram surgindo, nas duas últimas décadas, diversas metodologias para reabilitação de locais contaminados, baseadas em processos físico-químicos, térmicos e biológicos, de maneira a diminuir o seu risco potencial.

Quando se suspeita de uma situação de solo contaminado é necessário proceder a uma série de operações por etapas. Neste processo é preciso identificar os elementos contaminantes, as suas concentrações e distribuições. Simultaneamente é necessário classificar o solo do ponto de vista físico-químico e geotécnico e determinar as características do local em questão. Com isto poder-se-á proceder à selecção de tecnologias apropriadas para remediação desses locais.

2.3.2 – O Perigo das Substâncias Contaminantes

As substâncias ambientalmente perigosas são absorvidas facilmente pelo corpo humano, possuem longos períodos de degradação e são altamente estáveis; com estas características elas podem permanecer durante bastante tempo nos ciclos naturais e podem causar danos significativos a diferentes níveis. A mobilidade dos contaminantes nos diversos compartimentos ambientais é considerada um factor importante quando se quer ter em conta, particularmente, o impacto de um contaminante. A mobilidade é ainda um pré-requisito para a biodisponibilidade das substâncias.

O efeito nocivo de uma substância é definido pelo seu grau de toxicidade. A toxicidade por sua vez pode ser aguda, subcrónica e crónica, dependendo do período de exposição à substância. Os principais processos responsáveis pela toxicidade de uma substância química são apresentados na Figura 2.2. Este fluxograma serve como base para a avaliação da perigosidade dos contaminantes, embora o conhecimento adicional seja necessário, tendo em conta a exposição do organismo ao contaminante e a cinética interna do contaminante nesse organismo.

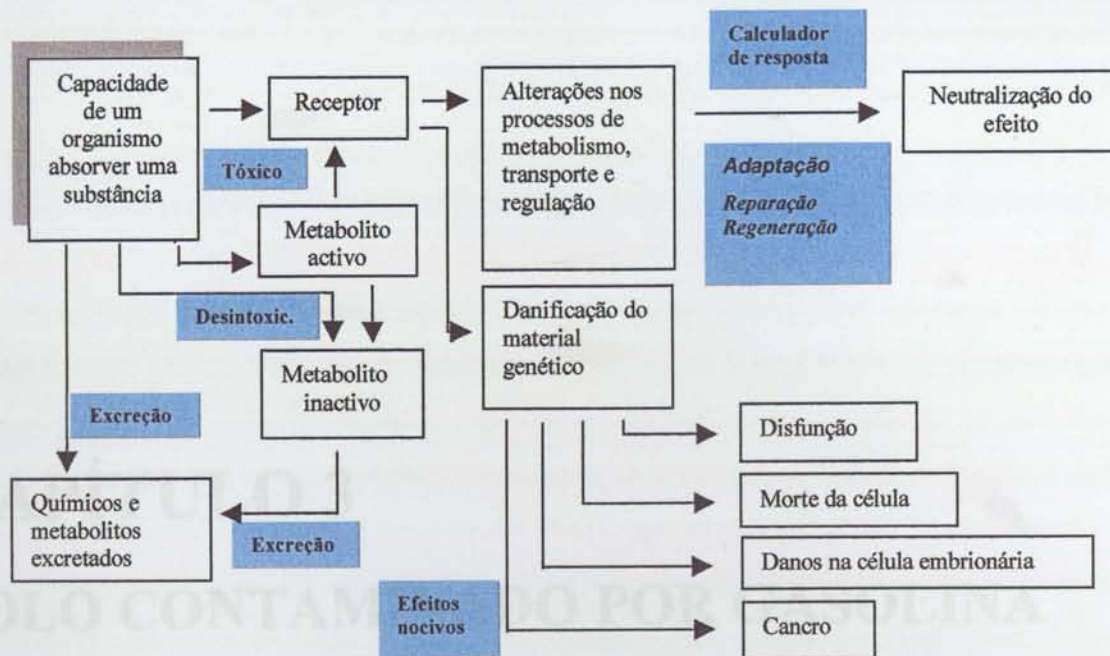


Figura 2.2 – Avaliação da perigosidade das substâncias químicas (adaptada de Förstner, 1998).

2.3 – O PROBLEMA DA GASOLINA NO SOLO

O grande problema de contaminação de solos e de águas subterrâneas com produtos derivados do petróleo está, na maior parte das vezes, relacionada com derivados de gasolina ou de gasóleo. Investigações realizadas mostram que cerca de 90% dos locais contaminados por esses produtos, seja directamente, através de depósitos de armazenamento subterrâneos e que se vazaram de solo contaminado, por exemplo os gasões com líquidos em fase não aquosa (LNLA), ou subterrâneos a 300 m, ou cerca de 10% dos casos, através de depósitos a 400 m, em 1994 (NCHRP, 1998). Para solos saturados de depósitos de combustíveis subterrâneos, a taxa de infiltração varia consideravelmente, entre 27 e 38 m³ de água por dia (1000 galões) por dia, dependendo da permeabilidade do solo e da profundidade do depósito. Em solos não saturados, a taxa de infiltração é muito menor, variando entre 0,1 e 0,2 m³ de água por dia (100 galões) por dia.

Em condições de equilíbrio geral, os gases dissolvidos em um grande número de depósitos subterrâneos que contém combustíveis, estão saturados com hidrocarbonetos, especialmente com derivados de petróleo. A saturação de hidrocarbonetos em solos não saturados é muito menor, variando entre 0,1 e 0,2 m³ de água por dia (100 galões) por dia.

CAPÍTULO 3

SOLO CONTAMINADO POR GASOLINA

3.1 – O PROBLEMA DA GASOLINA NO SOLO

O grande problema de contaminação de solos e de água subterrânea com produtos derivados do petróleo está, na maior parte das vezes, relacionado com derrames de gasolina ou de gasóleo. Investigações realizadas mostram que cerca de 90% dos locais contaminados por esses produtos estão ligados, directa ou indirectamente, com depósitos de armazenagem subterrânea e que os volumes de solo contaminado, por gasolina ou gasóleo como líquido em fase não aquosa (LFNA), são inferiores a 380 m³, em cerca de 62% dos casos, e inferiores a 765 m³, em 75% das situações (NCHRP, 1996). Para fugas isoladas de depósitos de combustível enterrados resulta um volume de solo contaminado que varia, usualmente, entre 23 e 38 m³. Segundo Donaldson *et al.* (1992), as fugas de gasolina a partir de depósitos enterrados são em média de 29 L por dia.

É, também, do conhecimento geral que nos países desenvolvidos existe um grande número de depósitos enterrados que contêm combustíveis. Estes depósitos estão, habitualmente, relacionados com estações de serviço, áreas de armazenagem de combustíveis de zonas industriais ou de prestação de serviços.

A instalação e o estado de conservação desses depósitos e estruturas associadas nem sempre são os mais desejáveis, acontecendo, frequentemente, derrame para o solo. Pode-se, ainda, referir aqueles que foram abandonados sem esvaziamento do seu conteúdo.

Segundo McNeely (1998), nos EUA cerca de 33% dos depósitos de combustível enterrados teriam de ser reparados ou substituídos até finais de 1998. Num universo de 1 200 000 unidades, 26% tinham fugas confirmadas e todas as semanas se descobriam ou eram declarados mais de 600 novos casos. Admitindo como válida a extrapolação daquela situação para o caso português, nas mais de 5 000 unidades de depósitos de combustível enterrados poderão existir pelo menos 1 250 pontos contaminados (Jorge, 1999b).

Contudo, a perda de gasolina para o solo começa logo nas refinarias, onde se dá a destilação do petróleo em rama e a sua manipulação e circulação através de *pipelines*, no interior das instalações, ou no exterior, para transporte a pontos de abastecimento em terra ou em portos, onde se efectua o enchimento de navios tanque, camiões e vagões cisterna. Se os *pipelines* estiverem enterrados podem ocorrer rupturas e perderem-se substâncias em vários pontos, sem que os responsáveis se apercebam disso.

Em terra, os combustíveis, entre os quais a gasolina, são distribuídos pelas vias rodoviária e ferroviária até atingirem grandes áreas de armazenagem estratégicas (existem 14 áreas de armazenagem em todo o país, com grandes tanques à superfície) onde as substâncias, uma vez mais, podem percorrer *pipelines*. Posteriormente estas substâncias são distribuídas por camiões cisternas mais pequenos para os postos de abastecimento público onde são trasfegados para tanques de armazenagem subterrânea.

Durante o transporte podem ocorrer acidentes com os veículos cisterna, com o conseqüente perigo de derrame para o solo de grandes quantidades de combustível. Apesar da volatilização poder contribuir em grande parte para a perda de substâncias para a atmosfera, especialmente se o acidente acontecer durante o período mais quente do ano e durante o dia, a migração das substâncias processa-se rapidamente em terrenos rochosos intensamente fracturados, ambiente geológico onde as repercussões são especialmente sentidas, ou em meios porosos altamente permeáveis.

Na operação de trasfega entre o produtor e o veículo de transporte e entre este e a área de armazenagem intermédia ou final existem sempre perdas para a atmosfera, daí a obrigatoriedade destas operações se realizarem a 15°C, no sentido de minimizar as perdas por volatilização. No entanto, apesar dos cuidados tidos durante tais operações não deixam de ocorrer pequenas perdas (em maior ou menor grau) para os pavimentos e, posteriormente, na maioria dos casos, para o solo devido às operações de lavagem daqueles.

Nos postos de abastecimento público são muitas vezes os próprios utentes que, por distração e descuido, derramam combustível para o pavimento, às vezes em quantidades da ordem de litros, apesar dos dispositivos existentes que deveriam ser accionados sempre que o depósito de um veículo estivesse cheio. Os postos de abastecimento mais recentes possuem sistemas de separação e recolha das águas resultantes das operações de lavagem do pavimento, mas nem sempre funcionam e as normas, por vezes, não são rigorosamente aplicadas.

A acrescentar aos casos referidos, são mencionadas outras duas importantes situações de contaminação indirecta do solo. Uma delas deve-se à lavagem dos pavimentos urbanos, onde o fluxo diário de automóveis é muito elevado. Estes veículos vão perdendo, por diversas formas, combustível, óleos, etc.. As águas de lavagem entram nos sistemas de drenagem que comunicam directamente com os rios, contaminando as águas superficiais e, posteriormente, os sedimentos. Em alguns casos, vão-se perdendo directamente para o solo, através de pontos frágeis das condutas de escoamento. A outra situação relaciona-se com a deposição de solos contaminados por combustíveis em lixeiras. Quando os solos depositados em aterros sanitários possuem, além de gasolina, outras substâncias, como por exemplo óleos, devem ser sujeitos a compostagem. Neste processo, durante a colocação do solo grande parte das substâncias voláteis é perdida para a atmosfera.

Pelo que foi mencionado, não é de estranhar que alguns países considerem a contaminação por derivados do petróleo como uma das situações mais comuns de solos contaminados.

Quando ocorre um derrame de gasolina propriamente dito, este pode atingir os níveis aquíferos mais superficiais e/ou os seus compostos podem migrar na fase gasosa. Neste último caso, as vias mais comuns pelas quais estes contaminantes podem entrar em contacto com os seres humanos são por concentração dos gases em estruturas enterradas e todo o tipo de condutas de distribuição de serviços básicos (água, electricidade, gás, etc.) ou recolha (esgotos, águas

pluviais, etc.), nas caves e garagens dos edifícios de habitação ou escritórios ou, ainda, através das entradas de ar dos sistemas de ventilação dos edifícios.

A fase gasosa associada a estes derrames é altamente tóxica para os seres vivos e quando acumulada em áreas não arejadas pode atingir um nível de concentração que constitui um sério risco de explosão. Por estes motivos, a remediação de situações de derrame de gasolina exige uma intervenção urgente, nomeadamente em zonas urbanas onde não é possível evacuar por longos períodos de tempo a população dos edifícios de escritórios ou de habitação e onde têm que ser concretizadas as melhores soluções, exequíveis no menor espaço de tempo.

O processo de avaliação das condições locais é essencial para a tomada de decisão mais apropriada em termos de medidas de remediação a implementar. Quando a avaliação é bem feita consegue-se saber quais os poluentes presentes, a sua origem e distribuição, permitindo definir adequadamente a tecnologia indicada e aplicá-la da forma mais eficiente e rentável.

A avaliação das condições locais é por si só uma tarefa dispendiosa. A aquisição de equipamento de amostragem, a montagem de um laboratório e a análise das amostras (ou recurso a um laboratório que preste serviços) pode custar entre 10 e 50% do total dos custos de remediação de um local contaminado por produtos derivados do petróleo (EPA, 1998). Metodologias, técnicas de furação e amostragem de gás e de solo e cuidados a ter em estudos de avaliação das condições locais podem ser consultados em diversos trabalhos (Zapico *et al.*, 1987; Leach *et al.*, 1988; Kampbell *et al.*, 1989; Ostendorf *et al.*, 1991; Smolley e Kappmeyer, 1991; Laney e Enberg, 1992; Morgan, 1992; Durant *et al.*, 1993; Karp, 1993; Mines *et al.*, 1993; Ostendorf *et al.*, 1993a e 1993b; Moyer *et al.*, 1994 e 1996; Liikala *et al.*, 1996; Creighton e Richards, 1997; Liikala e Evans, 1997, e Vroblesky e Hyde, 1997).

Os métodos para avaliação das condições locais deverão ter em conta os procedimentos convencionais de um estudo geotécnico - recolha de informação, definição do modelo das condições locais (topografia, litologia, hidrogeologia, hidrologia e drenagem), estabelecimento do programa de furos ou de pontos para colheita de amostras (solo ou vapor), tratamento laboratorial de amostras (geotécnico e químico), etc., mas com os cuidados adicionais exigidos nestas situações, de modo a evitar explosões, a exposição das equipas de campo e/ou de laboratório a perigos diversos ou a migração dos contaminantes. Por exemplo, na execução de furos de sondagem para recolha de amostras ou para monitorização deverá ter-se em conta a

necessidade de selagem dos furos para evitar a propagação da contaminação e, neste caso, as argilas da selagem devem ser estabilizadas com uma solução de sulfato de cálcio a 0,005 N (McCaulou *et al.*, 1996). Por sua vez, as características físicas do solo deverão ser determinadas em solo não contaminado, obtido nas áreas envolventes que mantenham os padrões qualitativos originais.

Os métodos auxiliares indirectos são de extrema utilidade nesta fase. Os métodos geofísicos (radar de penetração, métodos electromagnéticos, resistividade eléctrica, detecção de metais, métodos sísmicos, métodos magnéticos) têm particular interesse nestes estudos ao permitirem identificar e localizar objectos enterrados, ajudar a definir as condições geológicas e hidrogeológicas e a delinear as áreas com contaminação residual (radar e resistividade).

Na avaliação de locais contaminados por combustíveis, e em particular por gasolina, a existência de sistemas que permitam a recolha e análise dos gases do solo é imprescindível, uma vez que pode ser considerada como a abordagem primária. Actualmente, existe uma série de *kits* e sensores (ópticos, turbidimétricos, etc.) e detectores portáteis (infravermelhos, fluorescência, etc.) que permitem dar uma ideia do grau de contaminação existente. A instalação de furos para monitorização permite um acompanhamento da situação no tempo, uma vez que periodicamente se poderão efectuar avaliações da qualidade da atmosfera desses furos, traduzindo as condições do solo que os envolve.

Para estudar o impacto da gasolina no meio ambiente é usual estudar o impacto dos componentes mono-aromáticos, particularmente benzeno e alquilbenzenos (tolueno, etilbenzeno e xilenos) e isto porque os documentos legislativos que dizem respeito a estas situações e à sua monitorização estão baseados nos limites máximos admissíveis para aqueles compostos. Os BTEX, como são usualmente designados, são dos principais compostos da gasolina e migram imediatamente através dos meios porosos, são pouco solúveis em água e são altamente tóxicos (API, 1994). No Sub-capítulo seguinte aprofundar-se-á este assunto e apresentar-se-ão as propriedades destes compostos.

A presença de BTEX nos gases do solo funciona como indicador da presença de contaminação. A identificação e quantificação dos gases do solo podem ser realizadas *in situ*, através de diversos detectores portáteis, ou em laboratório, em amostras devidamente recolhidas e armazenadas. Os aparelhos mais utilizados são: analisadores de gases orgânicos (detectores de

ionização por chama, detectores de fotoabsorção e detectores de fotoionização), explosímetros, medidores de gases combustíveis, medidores de oxigénio, medidores de partículas, amostradores passivos (dosímetros, amostradores por difusão, tubos com tenax) e amostradores activos (por ex. ensaio CPT com um detector de fluorescência induzida por laser).

A partir dos resultados obtidos, é frequente utilizar as concentrações individuais dos BTEX para estimar o grau de contaminação de um solo e definir a necessidade de intervenção para reabilitação da área. Segundo um critério Holandês (Lei de Remediação de Solos de 1982) o nível de base é assumido aos 20 ppm; 100 ppm indicam um grau de contaminação moderado do solo, enquanto 800 ppm estipulam a necessidade de intervenção imediata.

Outra forma de avaliação e definição da necessidade de intervenção é sempre que o valor das substâncias analisadas ultrapassem os valores limite de um determinado nível de segurança de uma estratégia de identificação de risco. Esta situação é particularmente importante se as actividades existentes na área em questão ou as utilizações futuras do solo não forem compatíveis com essas condições.

Toda e qualquer acção de remediação deverá diminuir os níveis de contaminação dos solos a quantitativos que se situem abaixo dos níveis máximos de concentração admissíveis, na medida em que a escolha dos processos de remediação de locais contaminados deve ter em consideração as tecnologias de descontaminação que demonstrem segurança a longo prazo e que permitam a redução da toxicidade, mobilidade ou volume de resíduos ou contaminantes perigosos.

3.2 – AS CARACTERÍSTICAS DA GASOLINA E OS SEUS PRINCIPAIS INDICADORES

A gasolina é um termo genérico utilizado para descrever combustíveis derivados do petróleo, voláteis e inflamáveis, utilizados em motores de combustão interna. Este tipo de combustíveis é dos mais produzidos e utilizados a nível mundial, daí que seja comum a ocorrência de incidentes onde são protagonistas activos.

A gasolina, em termos de composição química, varia de acordo com as marcas e os tipos, mas na generalidade consiste numa mistura complexa de mais de 300 compostos (Kaplan *et al.*, 1996),

produzida de modo a ter um dado número de octanas⁹, volatilidade determinada e obedecer ao controlo de emissões (Irwin *et al.*, 1998).

Desses compostos, cerca de 200 são hidrocarbonetos na gama C3 a C12. Os principais constituintes são alcanos de cadeia ramificada, cicloalcanos e aromáticos (Nyer, 1993). Convém, porém, não esquecer uns quantos produtos sintéticos que são adicionados (aditivos), que têm por objectivo melhorar o comportamento deste combustível e cujas funções são variadas. Entre os aditivos mais comuns estão o metanol, o etanol, o TBA e o polémico MTBE (< 10% do volume).

Algumas das características genéricas desta mistura são [OHM/TADS Manual referido em Irwin *et al.*, 1998] - ponto de ebulição: 38°C; densidade: 0,8; solubilidade a 25°C: relativamente insolúvel; reactividade: material sinérgico; ponto de inflamação¹⁰: 43°C e temperatura de auto-ignição: 280°C. Pode-se acrescentar algumas características apresentadas em API (1994), referindo Bobra e Callaghan (1990), que afectam o comportamento da gasolina no solo e que são: viscosidade (cP a 15°C) 0,62; pressão de vapor (kPa a 37,8°C) 62-103 e tensão interfacial (dynes.cm⁻¹) 18,0. Na globalidade, a gasolina tem volatilidade elevada, evapora rapidamente, é pouco solúvel em água, apesar de alguns aditivos serem bastante solúveis, tem baixa viscosidade, apresenta “*narrow cut fraction*” sem resíduo, não emulsiona, penetra no substrato e é não adesiva, além da alta toxicidade que apresenta.

O elevado número de compostos constituintes da gasolina, apresentando características próprias e comportamentos distintos em contacto com o solo, dificulta o tratamento laboratorial da mistura, tornando complicada a identificação de todos os compostos. Por isso, em regra opta-se por utilizar grupos de compostos, como indicadores da sua presença. Entre os diferentes grupos podem-se identificar: o grupo dos orgânicos na gama da gasolina (C3-C9), o grupo dos hidrocarbonetos aromáticos – BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e o total de hidrocarbonetos do petróleo (THP).

Conforme já referido por diversas vezes, o grupo de compostos mais frequentemente utilizado como indicadores da presença de gasolina no solo são os BTEX, pelas seguintes razões: são considerados um dos grupos de substâncias mais preocupantes para a saúde pública, devido às

⁹ Número de octanas é uma medida da taxa de queima – A escala de octanas é definida tal que n-heptano puro tenha um número de octanas de zero e o iso-octano tenha um número de octanas de 100.

¹⁰ É a menor temperatura, à qual um líquido passa ao estado de vapor em concentração suficiente para formar uma mistura com o ar que tem capacidade de se inflamar (Hartmann, 1997).

suas elevadíssimas mobilidade e toxicidade; são de fácil detecção; e, como já mencionado, os seus gases são altamente inflamáveis e explosivos.

Os compostos BTEX podem variar as suas proporções nas gasolinas, respectivamente, da seguinte forma: 5,0-19,4 mg.mL⁻¹, 17,9-72,2 mg.mL⁻¹, 5,8-19,1 mg.mL⁻¹ e 27,1-90,8 mg.mL⁻¹ (Kaplan *et al.*, 1996) (vd. Tabela 3.1). O grupo BTEX pode totalizar 18% em peso da mistura (Christensen e Elton, 1996) e neste quantitativo são: 11% benzeno, 26% tolueno, 11% etilbenzeno, 9% p-xileno, 31% m-xileno e 12% o-xileno (percentagem em peso da fracção). No entanto, outras fontes indicam que a percentagem total por peso de aromáticos na gasolina chega aos 46,2%, sendo usualmente mais elevada nas gasolinas sem chumbo, apesar de estar estabelecido o máximo de 1% de benzeno na mistura global.

Tabela 3.1 – Teores de BTEX (mg.mL⁻¹) em diferentes tipos de gasolina (Kaplan *et al.*, 1996)

Tipo de gasolina	Número de análises	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
Normal Pb	5	6,6-14,8	18,6-64,4	6,2-14,0	32,1-77,4
Normal sem Pb	12	5,0-19,4	17,9-56,6	5,8-15,4	27,1-76,6
Super Pb	8	7,1-18,2	21,6-62,8	6,0-15,1	28,6-81,5
Super sem Pb	12	6,6-18,9	22,4-72,2	6,6-19,1	33,4-90,8

A toxicidade da gasolina no meio ambiente depende do seu tipo, número de octanas e diferentes aditivos. Como resultado, algumas gasolinas têm maior potencial contaminante para o meio ambiente em geral do que outras. Por exemplo, a gasolina Super sem chumbo tem maiores concentrações de compostos BTEX e vários dos seus aditivos são altamente tóxicos. Ao contrário do que foi assumido até há pouco tempo para a gasolina, os aditivos e ainda outras substâncias que fazem parte da mistura da gasolina são compostos polares e altamente solúveis na água. As gasolinas contêm, também, uma pequena quantidade de hidrocarbonetos poli-aromáticos (HPA), incluindo naftaleno e alquilo-naftalenos que são particularmente perigosos devido às suas combinações particulares de mobilidade, toxicidade e repercussões ambientais.

3.3 – PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA MEDIÇÃO DOS COMPOSTOS DA GASOLINA E SEUS INDICADORES

Os métodos de análise e de identificação dos compostos orgânicos no solo são vários e a sua utilização é indispensável para definição e quantificação dos contaminantes presentes no solo, nas suas diferentes fases (fase gasosa do solo, retidos na fracção sólida e dissolvidos na água). Entre as técnicas usadas estão a cromatografia gasosa (GC/FID, GC/PID, GC/MS), a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e a espectrometria de infravermelho. A cromatografia gasosa é, de todas, a mais divulgada e fiável.

De uma forma resumida pode dizer-se que a cromatografia gasosa é baseada no facto de que substâncias diferentes sofrem partição entre duas fases de forma diferente. A primeira é a fase sólida ou estacionária (sílica) e a segunda é a fase gasosa ou móvel. A fase estacionária tende a adsorver as substâncias que entram em contacto com ela e que são transportadas pela fase gasosa.

Quando uma mistura é arrastada pela fase móvel e entra em contacto com a fase sólida, a maior ou menor afinidade das substâncias da mistura para a fase sólida levará a tempos de retenção diferentes, responsáveis pela detecção mais rápida daquelas com menor afinidade.

A viabilidade de aplicação de um dado método nas análises dos compostos depende do limite imposto pelo método ou pelo equipamento. Entenda-se como limite de detecção o nível de concentração mais baixo que pode ser determinado para ser estatisticamente diferente de um branco – amostra isenta das espécies químicas a determinar (American Chemical Society Committee on Environmental Improvement, 1983).

A EPA (Environmental Protection Agency) sugere vários métodos de análise dos BTEX, dos COGG (compostos orgânicos na gama da gasolina) e THPg (total de hidrocarbonetos do petróleo na forma de gasolina). Os Métodos das séries 500, 600 e 8000 são os mais utilizados para a medição directa dos contaminantes em solos e água contaminados com produtos dos petróleos. Os métodos das séries 500 e 600 são usados para a análise de amostras de água, enquanto os métodos da série 8000 são aplicados a amostras de solo e água. Para cada Método EPA existe um limite de detecção específico.

Actualmente, os métodos da série 8000 são os mais aconselhados. O Método da EPA 8260 (GC/MS - cromatografia gasosa com espectrometria de massa), considerado de todos o mais seguro, é recomendado para a análise do THPg e dos BTEX. No caso dos COGG poder-se-á utilizar o Método da EPA 8015 modificado (GC/FID - cromatografia gasosa com detector por ionização por chama) e no caso de BTEX em água ou solo poder-se-á usar o Método da EPA 8021 (GC/PID – cromatografia gasosa com detector por fotoionização - e/ou GC/ECD - cromatografia gasosa com detector de captura de electrões) (ver EPA – SW-846, 1998).

Antes da análise, as amostras têm de ser preparadas de acordo com as exigências de cada método e da fase a ser estudada. O método mais divulgado no processo de extracção ou concentração é o método de “*purge e trap*” (Método da EPA 5030), mas pode usar-se também o método de “*headspace*” (Método da EPA 5021), ou ainda outros (ver EPA – SW – 846, 1998).

Uma vez que os compostos BTEX são muito voláteis, podem ser perdidos muito facilmente durante a amostragem e no que antecede a análise. Como certificação da qualidade da amostra da análise da fracção volátil faz-se, quanto muito, uma análise de THPg. Os hidrocarbonetos menos voláteis darão uma indicação mais segura da contaminação real do solo. A recolha *in situ* de amostras de gás e de solo e/ou água contaminados para análise de compostos voláteis é uma operação muito melindrosa que, não sendo bem executada, pode levar à perda deste tipo de compostos e conseqüentemente a uma má identificação da mistura em causa (do tipo de combustível). No entanto, a interpretação tem que ser também muito cuidada, porque quando a gasolina existente no solo já foi parcialmente degradada, o que permite ver que o derrame não é recente, os compostos identificados são da gama C13-C14, o que pode levar a identificações erradas dos produtos originalmente derramados se a experiência da equipa e a informação recolhida não for suficiente.

Para a identificação de uma fracção significativa destes compostos (C3-C10, cujas temperaturas de ebulição variam entre 36 e 173°C) (Nyer, 1993) é suficiente utilizar cromatografia gasosa com um detector de ionização por chama, porque cada composto da mistura tem uma impressão digital própria. Este procedimento permite, ainda, diferenciar possíveis fontes e produtos derramados, identificar a classe de combustível e estabelecer o seu grau de degradação.

Com o propósito de analisar a história ambiental de uma fuga de gasolina desenvolveu-se um conjunto de parâmetros para diferenciar a composição química e caracterizar os processos de envelhecimento. Segundo Kaplan *et al.* (1996) deverão ser avaliados os seguintes parâmetros:

- 1 – BTEX (Método da EPA 8020 – actualmente substituído pelo 8021);
- 2 – Hidrocarbonetos na gama C3 a C10 por GC/FID;
- 3 – Alcanos de cadeia linear na gama C8 a C10 por GC/FID e por GC/MS;
- 4 – Alquil-benzenos e alquil-naftalenos por GC/MS;
- 5 – Alquil-ciclohexanos por GC/MS;
- 6 – Aditivos por GC/ECD;
- 7 – Aditivos oxigenados (álcoois e éteres) por GC/FID bidimensional (ASTM Método D4815);
- 8 – Destilação simulada por GC/FID (ASTM Método D2887);
- 9 – Distribuição do pigmento dos aditivos.

Estando este procedimento muito além do âmbito deste trabalho, não deixa de ser importante mencioná-lo como referência para estudos mais aprofundados e para estudos reais relacionados com problemas complexos de áreas contaminadas.

É de salientar que a quantificação das substâncias existentes no solo não é uma tarefa isolada, realizada apenas na etapa de avaliação e caracterização das condições de um local. Após a escolha e implementação da técnica mais viável para esse local deverão ser realizadas, frequentemente, análises para acompanhamento da evolução da situação, de maneira a poder avaliar-se o êxito e o ritmo da recuperação, ou seja, de que forma as concentrações dos contaminantes tendem a aproximar-se dos valores máximos admissíveis adoptados.

3.4 – OS BTEX E AS SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Os BTEX são compostos cujas moléculas são não ionizáveis, não polares e hidrofóbicas. Têm a capacidade de serem adsorvidos na superfície dos minerais e na matéria orgânica do solo, contudo são altamente voláteis. Estes diferentes compostos têm comportamentos distintos em contacto com o solo, que condicionam as velocidades de distribuição e o transporte no meio, e que são em grande parte determinados pelas suas propriedades físico-químicas, que se encontram expostas nas Tabelas 3.2 a 3.4.

Tabela 3.2 – Propriedades físico-químicas dos BTEX (Lo *et al.*, 1997, entre outros)

Composto	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Const. de Henry ou coef. de partição ar/água		Coef. de adsorção ¹¹ ou coef. de partição c.o./água K _{co} (mL.g ⁻¹) [25°C]	Coef. de partição oct./água	
		H (atm.m ³ .mol ⁻¹) [20-25°C]	H' [20-25°C]		K _{ow}	log K _{ow} [20-25°C]
Benzeno C ₆ H ₆	78,1	5,59×10 ⁻³ (b, a)	0,23 (a)	83	132 (b)	2,13
Tolueno C ₆ H ₅ - R R ≡ CH ₃	92,1	6,37×10 ⁻³ (b, a)	0,26 (a)	300	537 (b)	2,70
Etilbenzeno C ₆ H ₅ - R R ≡ CH ₂ CH ₃	106,2	6,43×10 ⁻³ (b, a)	0,27 (a)	1100 (b, a)	1410 (b)	3,15
o-Xileno C ₆ H ₄ - R' R'' R', R'' ≡ CH ₃	106,2	5,10×10 ⁻³ (d, a)	0,21 (a)	830 (c, a)	891 (b)	3,12 2,9 (a)

c.o. – carbono orgânico; oct. – octanol

a) API (1996); b) EPA (1986b); c) Lyman *et al.* (1982) e d) Shifrin (1986).

Tabela 3.3 – Propriedades físico-químicas dos BTEX (fontes variadas)

Composto	Densidade específica [20°C]	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹) [20-25°C]	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (atm) ¹² [20-25°C]	Biodegradabilidade	Polaridade
Benzeno C ₆ H ₆	0,8787	1780 (f)	80 (a)	0,10 (a ₁)	Aeróbia (b)	Não polar (b)
Tolueno C ₆ H ₅ - R R ≡ CH ₃	0,8669	515 (b)	111 (a)	0,029 (a ₁)	Aeróbia / anaeróbia (b)	Não polar (b)
Etilbenzeno C ₆ H ₅ - R R ≡ CH ₂ CH ₃	0,8670	152 (c)	136 (a)	0,0093 (a ₁)	Aeróbia (b)	Não polar (b)
o-Xileno C ₆ H ₄ - R' R'' R', R'' ≡ CH ₃	0,8802	175 (c)	144 (a)	0,0081 (a ₁)	Aeróbia (b)	Não polar (b)

a) API (1994); a₁) API (1996); b) Christensen e Elton (1996); c) EPA (1986a e 1986b), d) Noonan/EPA (1988) e f) Reible (1998)

¹¹ O coeficiente de adsorção pode ser encarado como a medida da tendência para compostos orgânicos serem adsorvidos pelo solo (Lyman *et al.*, 1982), no caso de existir matéria orgânica em quantidade significativa.

¹² 760 mm – 1 atm; 1mm – 1 torr; 1 atm ~ 1 bar.

Tabela 3.4 – Propriedades físico-químicas dos BTEX (Falta *et al.*, 1989 e MDEQ, 1998b)

Composto	Difusividade no ar - D_{ar} ($cm^2.s^{-1}$)	Difusividade na água - $D_{água}$ ($cm^2.s^{-1}$)	Coefficiente de permeabilidade na água ($cm.h^{-1}$)	Peso volúmico do gás [25°C] ($kg.m^{-3}$)	Conc. vapor saturada [25°C] ($kg.m^{-3}$)	Limite mínimo de explosão no ar	Estado físico nas condições normais de pressão e temperatura
Benzeno C_6H_6	0,088	$9,8 \times 10^{-6}$	0,015	1,42	0,40	0,012	Líquido
Tolueno $C_6H_5 - R$ $R \equiv CH_3$	0,087	$8,6 \times 10^{-6}$	0,034	1,27	0,14	0,011	Líquido
Etilbenzeno $C_6H_5 - R$ $R \equiv CH_2CH_3$	0,075	$7,8 \times 10^{-6}$	0,0051	1,22	0,06	0,008	Líquido
o-Xileno $C_6H_4 - R' R''$ $R', R'' \equiv CH_3$	0,078	$3,12 \times 10^{-5}$	0,049	1,21	0,05	não disponível 1	Líquido

Os valores dos parâmetros apresentados nas tabelas anteriores foram obtidos da bibliografia da especialidade para uma gama de temperaturas compreendidas entre 20 e 25°C. Porém, nem sempre é especificado a que temperatura foi determinado o valor do parâmetro, ou então os valores são iguais para ambas as temperaturas. Para os parâmetros apresentados é feita de seguida uma descrição da sua importância em relação ao comportamento no meio ambiente e, em particular, no solo.

A massa molar do composto é uma propriedade que, de certa forma, condiciona muitas das outras propriedades. Assim, quanto menor a massa molar de um composto maior a sua volatilidade, a sua solubilidade em água e a sua biodegradabilidade. A massa molar afecta, também, a densidade do composto e o coeficiente de partição octanol/água que aumentam com o aumento da massa molar. A título informativo refere-se que estes compostos têm massas molares bastante superiores à do ar quando se apresenta na sua composição média ($28,6 \text{ g.mol}^{-1}$ a 25°C e 1 atm).

A solubilidade é a medida de concentração máxima do composto que dissolve em água pura a dada temperatura. Esta propriedade afecta de forma importante a distribuição e o transporte dos

compostos orgânicos no meio ambiente. Os compostos com solubilidade elevada são facilmente transportados pela água e tendem a ser mais biodegradáveis. Como regra, compostos químicos orgânicos com solubilidade aquosa inferior a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $K_{ow} > 5,0$ têm mobilidade limitada no solo e a probabilidade de aparecerem na água subterrânea é pequena (API, 1994). Por esta definição, os compostos mais móveis são os mono-aromáticos, com menos átomos de carbono que o n-hexilbenzeno.

De acordo com Mackay *et al.* (1985), os compostos orgânicos líquidos não aquosos (LNA) são geralmente encontrados na água subterrânea numa concentração $<10\%$ do seu limite de solubilidade, mesmo quando se suspeita da sua presença em fase LNA. Um dos aspectos que pode estar na origem desta diminuição de solubilidade é a presença de misturas e ausência de substâncias puras. Neste caso, o limite máximo de solubilidade de um dado composto é proporcional à sua fracção molar em relação ao total da mistura (Lei de Raoult).

A solubilidade pode ser medida experimentalmente ou estimada a partir de relações empíricas estabelecidas entre a solubilidade e outras propriedades químicas, tais como: coeficientes de partição e estrutura molecular. As concentrações de compostos orgânicos na água podem também ser calculadas a partir das relações de equilíbrio baseadas nas Leis de Raoult e Henry, as quais serão abordadas no próximo capítulo.

Vários factores condicionam a solubilidade de um composto (por exemplo: a temperatura, os co-solventes, a salinidade do meio e a matéria orgânica). Com efeito, a solubilidade de um composto aumenta com a temperatura e com a presença de ácidos fúlvicos e húmicos e diminui com a salinidade (Lyman *et al.*, 1982 e Chiou *et al.*, 1986).

A polaridade está associada à carga do composto e à formação de dipolos. Enquanto a água é considerada um dipolo, os compostos em questão são não polares. O carácter não polar confere às moléculas propriedades hidrofóbicas, com maiores probabilidades de serem adsorvidas, principalmente na matéria orgânica ou, no caso desta não existir ou ser insignificante, na fracção mineral reactiva do solo (argilas) em condições específicas. No caso de não serem adsorvidas terão grande probabilidade de volatilizarem.

A volatilização refere-se à transferência de matéria da fase líquida para a fase gasosa. A taxa de volatilização de um composto orgânico depende principalmente da sua pressão de vapor, da

massa molar, da solubilidade, do coeficiente de difusão, do coeficiente de transferência de massa, da concentração, da área de superfície do composto exposta e das condições ambientais envolventes (temperatura, pressão e velocidade do vento).

Os coeficientes de partição fornecem indicações quanto à maior ou menor facilidade, ou tendência, para o composto se distribuir por diferentes fases e ajudam a prever a distribuição e o comportamento no meio ambiente.

O coeficiente de partição octanol/água, K_{ow} , pode ser relacionado com a solubilidade em água, mas é essencialmente usado como medida da hidrofobicidade de um composto orgânico e subsequentemente da potencialidade do composto se distribuir entre as fases orgânica e aquosa. Quando combinado com o teor em matéria orgânica pode servir para prever a quantidade retida no solo e o factor de retardação do movimento através de um aquífero. Os compostos mais polares tendem a ter um K_{ow} baixo.

O coeficiente de adsorção ou coeficiente de partição carbono orgânico/água, K_{co} , é, de certa forma, a medida da tendência de um composto orgânico ser adsorvido na matéria orgânica do solo. Quanto maior for K_{co} menor é a mobilidade e maior é a extensão da adsorção em solos com matéria orgânica. Quanto à capacidade de adsorção, os compostos com baixo grau de polaridade, como alguns aromáticos, são facilmente adsorvidos pelo carbono orgânico.

As constantes de Henry ou os coeficientes de partição ar/água, H ou H' , expressam, em condições de equilíbrio, a relação entre a quantidade distribuída na fase gasosa e na fase aquosa e permitem obter a sua concentração dos compostos na água se se conhecer a concentração na fase gasosa e *vice-versa*. No caso de implementação de medidas de reabilitação por ventilação ou aeração do sistema, o factor que controla a remoção dos contaminantes da água e da fase adsorvida é a taxa de transferência da fase líquida para a fase de vapor. Quanto maior for a constante de Henry, mais fácil será essa transferência.

A pressão de vapor de uma substância pura na fase líquida é a pressão do gás em equilíbrio com o líquido uma dada temperatura. A pressão de vapor representa a tendência dos compostos para a evaporação. Quanto maior for este parâmetro, maior é a tendência para a volatilização.

A densidade específica é a razão entre a densidade do composto e a densidade da água. Este parâmetro representa a capacidade do composto flutuar na água. A densidade varia em função de diferentes parâmetros, mas é principalmente dependente da temperatura. Diferenças de densidade de aproximadamente 1% influenciam o movimento do fluido no solo. A densidade específica da gasolina, como mistura, é de cerca de 0,7 a 0,8, permitindo que esta permaneça acima do nível freático e siga o fluxo da água subterrânea.

A viscosidade refere-se à medida de resistência ao fluxo de um dado fluido. À medida que a densidade aumenta a viscosidade também aumenta, diminuindo a capacidade do composto se movimentar através do meio poroso.

Todos estes compostos são biodegradáveis em condições aeróbias pela intervenção de microrganismos do solo. Este facto é importante porque condiciona a sua distribuição e degradação no solo e na água subterrânea. O conhecimento de como se dá essa degradação pode ajudar nas escolhas de opções de tratamento de áreas contaminadas.

Conforme se pode ver nas Tabelas 3.2 a 3.4, os BTEX têm densidades inferiores a 1. O benzeno é o composto mais solúvel em água, seguido pelo tolueno e pelos outros aromáticos. De forma oposta, o benzeno é o composto mais volátil. A razão volatilidade/solubilidade aquosa entre o benzeno e os xilenos varia de um factor de 10. Na água do solo e nas águas subterrâneas, a quantidade de benzeno é superior às quantidades de tolueno, etilbenzeno e xilenos. Esta situação contrasta com as quantidades retidas na fase sólida, sendo por esta fase particularmente adsorvido o etilbenzeno seguido pelos xilenos. Segundo Kaplan *et al.* (1996) a razão entre as frações B+T/E+X pode fornecer informações úteis. Os BTEX são também mais pesados no estado gasoso do que o ar. O ar apresenta uma massa volúmica de $1,17 \text{ kg.m}^{-3}$ (25°C e 1 atm).

As características destes compostos fazem, em certa medida, prever a sua interacção com o meio natural onde existem. O conhecimento das propriedades físico-químicas dos compostos que contaminam o solo é de extrema importância, já que facilitam a interpretação dos resultados obtidos durante as fases de avaliação do grau de contaminação de uma dada área e ajudam a compreender a possível repercussão no meio envolvente, além de permitirem excluir e seleccionar as tecnologias de tratamento de solos, adequadas à situação. No decurso das operações de tratamento do solo, o conhecimento destas propriedades, em conjunto com o das características do solo, permitem compreender de que forma os resultados das análises podem

expressar o sucesso e o avanço das operações em execução. Para além disso, o conhecimento destas características ajuda, ainda, a perceber os mecanismos de transporte dos contaminantes. Os compostos mais voláteis e mais solúveis são os mais fáceis de remover do solo. Os primeiros, por passarem para a fase gasosa, migram muito facilmente, e podem ser removidos por indução de um gradiente de pressão. Os mais solúveis passam para a fase aquosa e são um perigo potencial para os aquíferos.

3.5 – AS REPERCUSSÕES DOS BTEX NA SAÚDE HUMANA

A toxicidade da gasolina varia com a sua composição. Devido à alta percentagem de aromáticos e à presença de outras substâncias igualmente perigosas, a gasolina está associada a vários perigos ambientais, quer a curto como a longo prazo. Da inalação dos gases da gasolina podem resultar efeitos como dores de cabeça, tonturas, vômitos, dificuldades respiratórias, irritação dos olhos, da garganta e da pele. A longo prazo são, essencialmente, os efeitos dos aromáticos os mais preocupantes, porque causam problemas a nível de: fígado, rins, coração, pulmões, sistema nervoso central e aparelho reprodutor. A ingestão de água contaminada pode causar distúrbios hormonais, retardamento do crescimento, dificuldade de reprodução e distúrbios nervosos.

A CERCLA (Comprehensive Emergency Response, Compensation and Liability Act) classifica treze dos compostos da gasolina (9 hidrocarbonetos e 4 aditivos) como substâncias muito perigosas (EPA, 1988). Neste grupo incluem-se o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (BTEX). As principais vias de exposição a este tipo de contaminantes nos solos incluem o contacto dérmico com o solo, a ingestão de solo, a inalação de partículas finas de solo, a inalação dos vapores e a ingestão e contacto com água contaminada (Irwin *et al.*, 1998). Pode-se acrescentar, ainda, a remoção pelas colheitas agrícolas e respectiva entrada na cadeia alimentar.

Os BTEX têm diferentes toxicidades, mas são, em geral, classificados como substâncias tóxicas a muito tóxicas. De entre os vários malefícios, o benzeno é considerado como substância com características cancerígenas (Maslansky e Maslansky, 1997), causando leucemia e cancro, mesmo a baixas concentrações, num período de 2 a 50 anos (entre a exposição e o desenvolvimento e a manifestação da doença). Está provado que a exposição de grávidas ao benzeno faz com que este atravesse a placenta pelo sangue materno. Pode ainda causar complicações ginecológicas, ou, em fases iniciais de gravidez, provocar alterações ou mesmo

problemas no embrião. As outras substâncias afectam fundamentalmente o sistema nervoso central. A Tabela 3.5 apresenta os riscos, a toxicidade e os valores limites para os BTEX.

O estudo de exposição ao conjunto destes compostos é, geralmente, baseado no benzeno por ser o composto mais perigoso. As populações são os alvos mais importantes deste contaminante, uma vez que devido à sua elevada volatilidade passa para a atmosfera, quer esta seja a fase gasosa do solo ou não, migrando a grande distância, constituindo um perigo, essencialmente, nas zonas envolventes de áreas de abastecimento, de refinação e de indústrias que o utilizam como substância primária, bem como de áreas de grande tráfego.

O desenvolvimento de cancro pode surgir mesmo para exposições ao benzeno reduzidas no tempo e a detecção do composto no organismo deve ser feita no tecido adiposo e através da verificação da existência de fenol na urina.

Em diferentes países foram já definidos níveis de exposição aos diferentes contaminantes com o objectivo de protecção da saúde pública. Assim, para os tóxicos sistémicos consideram-se níveis de exposição sem efeitos adversos, enquanto que para as substâncias cancerígenas, os níveis de exposição são cumulativos durante a vida de um indivíduo e o risco aumenta com essa exposição, estando em geral assumido que os níveis de risco apenas poderão estar compreendidos entre 10^{-4} a 10^{-6} (de acordo com a análise de risco), dependendo das prioridades e das políticas ambientais.

Tabela 3.5 – As propriedades tóxicas dos BTEX (fontes diversas)

Substância	Vias de exposição	Riscos / Toxicidade	Valores limite
Benzeno	Inalação Absorção através da pele Ingestão Contacto com a pele	<ul style="list-style-type: none"> - Altamente perigoso para a saúde humana por exposição prolongada, com alterações a nível das diferentes células do sangue e diminuição da espessura dos ossos, fígado, rins e pulmões - Pode causar cancro (ex. Leucemia) - Tóxico por inalação, por contacto dérmico e por ingestão - Corrosivo para os olhos e perigoso para o sistema respiratório - Afecta o sistema nervoso central - Altamente inflamável 	<p>0,05 mg/kg*</p> <p>0,01 mg/kg situação mais susceptível de causar problemas à saúde humana**</p> <p>1,2 mg/kg para as situações menos susceptíveis de causar problemas à saúde humana**</p>
Tolueno	Inalação Absorção através da pele Ingestão Contacto com a pele	<ul style="list-style-type: none"> - Perigoso por inalação - Pode provocar danos no fígado e nos rins - Irritante para a pele - Corrosivo para os olhos e perigoso para o sistema respiratório – pulmões - Afecta o sistema nervoso central - Altamente inflamável 	<p>0,05 mg/kg*</p> <p>10 mg/kg situação mais susceptível de causar problemas à saúde humana***</p> <p>60 mg/kg para as situações menos susceptíveis de causar problemas à saúde humana***</p>
Etilbenzeno	Inalação Absorção através da pele Ingestão Contacto com a pele	<ul style="list-style-type: none"> - Altamente inflamável - Irritante para o sistema respiratório e para a pele - Afecta o sistema nervoso central 	<p>0,05 mg/kg*</p> <p>10 mg/kg situação mais susceptível de causar problemas à saúde humana***</p> <p>60 mg/kg para as situações menos susceptíveis de causar problemas à saúde humana***</p>
Xilenos	Inalação Absorção através da pele Ingestão Contacto com a pele	<ul style="list-style-type: none"> - Inflamável - Perigoso por inalação - Corrosivo para os olhos e perigoso para o sistema respiratório - Irritante para a pele - Afecta o sistema nervoso central 	<p>0,05 mg/kg*</p> <p>10 mg/kg situação mais susceptível de causar problemas à saúde humana***</p> <p>60 mg/kg para as situações menos susceptíveis de causar problemas à saúde humana***</p>

Valores limite – indicam a concentração acima da qual podem surgir efeitos nefastos para a saúde humana e/ou para o ecossistema (SEPA/SPI, 1996)

* valor aceite para as situações mais sensíveis (USA, Noruega e Holanda – nível A); ** a depender das condições do solo; *** para o Σ (tolueno, etilbenzeno e xilenos) (Suécia – SEPA/SPI, 1996).

CAPÍTULO 4

COMPORTAMENTO DOS BTEX NO SOLO

4.1 – INTRODUÇÃO

O comportamento dos contaminantes no solo é fortemente influenciado por processos físicos, químicos e microbiológicos que controlam a sua partição, retenção, transformação e mobilidade (cf. Figura 4.1). O conhecimento desses processos e da sua cinética é essencial para a previsão do comportamento dos contaminantes no solo e para a escolha apropriada de uma possível solução de reabilitação de solo contaminado.

A predição do destino do contaminante no solo é particularmente importante para situações em que a presença de uma mistura complexa de muitos e diferentes compostos é a causa do problema, como acontece para o caso de derrames de gasolina. A migração de substâncias, como os BTEX, depende das condições de transporte no sistema água-ar-solo e das propriedades moleculares dos contaminantes, que condicionam a sua partição para a fase gasosa e para a fase aquosa, posterior espalhamento por advecção, dispersão e difusão e a retenção nas partículas sólidas. Estes processos determinam a quantidade de compostos que pode atingir os aquíferos ou, em certos casos, que pode danificar a qualidade da atmosfera do solo e migrar em diversas direções.

No presente caso, especial atenção é dada à zona não saturada, também conhecida como zona vadosa. Esta zona representa a primeira e mais importante defesa das reservas de água subterrânea (Foster, 1985 e Matthess *et al.*, 1985).

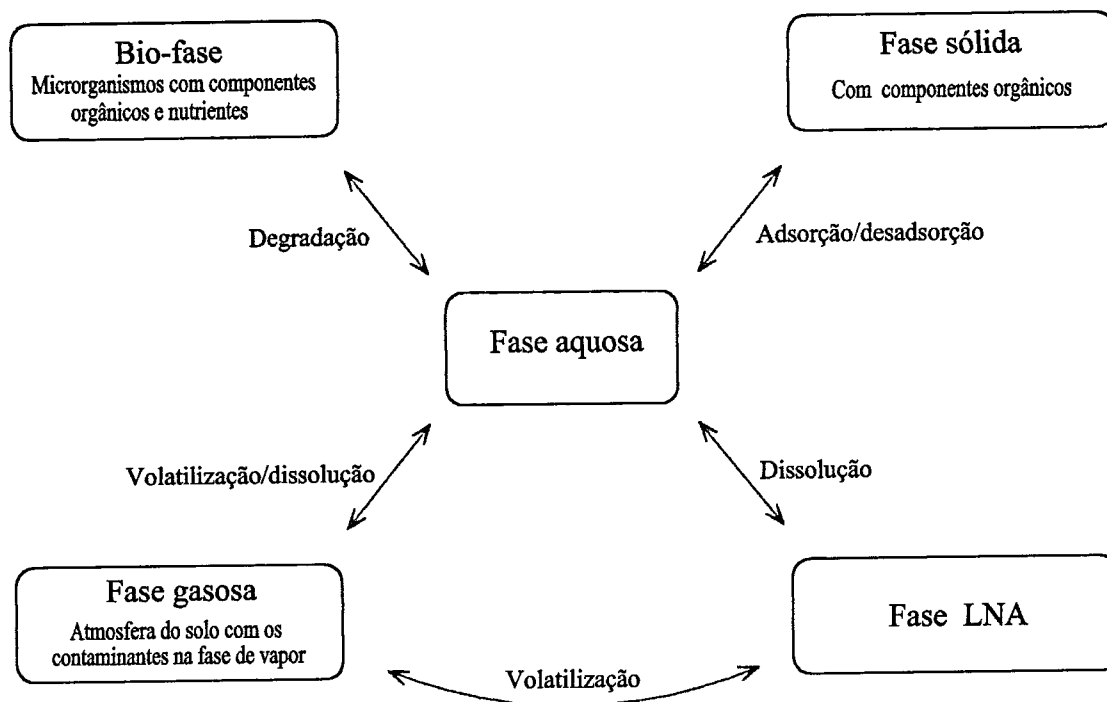


Figura 4.1 – Distribuição da gasolina no terreno.

4.2 – CARACTERÍSTICAS DOS SISTEMAS GEOQUÍMICOS

Conforme já foi mencionado no Capítulo 2, o solo é um sistema químico heterogêneo. Um sistema químico é uma mistura de componentes químicos individuais. Os sistemas homogêneos consistem numa só fase, enquanto sistemas heterogêneos contêm mais do que uma fase. Um sistema químico pode ser descrito pelas interações que ocorrem dentro dele e pelos efeitos que os diversos processos têm na sua composição química e nas fases que o constituem.

Quando um solo é sujeito à presença de contaminantes é preciso ter em conta os seguintes aspectos: termodinâmica e cinética; heterogeneidade e reversibilidade; fases e especiação; e distribuição *versus* processos de transformação.

O estado de equilíbrio implica, desde que não se verifiquem mudanças significativas nos componentes maioritários ou nos factores ambientais que afectam o sistema, que a especiação química e as fases do sistema tenderão para uma composição específica. Termodinamicamente, considera-se um sistema químico em equilíbrio quando a sua energia livre é mínima, o que define a estabilidade das substâncias no sistema e a possibilidade de uma dada interacção poder ocorrer. Por sua vez, a cinética descreve a velocidade com que as reacções químicas ocorrem.

Os processos geoquímicos podem ser classificados como homogéneos ou heterogéneos e como reversíveis ou irreversíveis. Os heterogéneos tendem a ocorrer na interface entre diferentes fases e um dos exemplos é a adsorção. Outra importante característica, na avaliação da distribuição dos contaminantes no solo e na água subterrânea, é a reversibilidade de interacções específicas, como, por exemplo – adsorção/desadsorção.

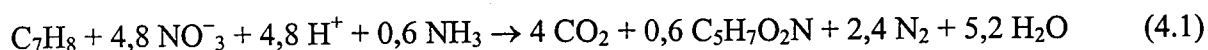
As maiores interacções que ocorrem entre os contaminantes e o sistema solo - água do solo ou água subterrânea, são processos heterogéneos e incluem: interacções líquido-líquido (líquidos em fase não aquosa¹³ - LFNA - atingem o nível freático); interacções líquido-sólido (a água reage quimicamente com componentes do solo ou contaminantes dissolvidos na água podem reagir com os componentes do solo através de adsorção); interacções líquido-gás (líquidos em fase não aquosa, voláteis, como o benzeno, podem passar à fase gasosa na zona não saturada e serem dissolvidos na interface entre o nível freático e a zona não saturada ou na água pelicular) e interacções gás-sólido (líquidos em fase não aquosa, voláteis, como o benzeno, podem passar à fase gasosa na zona não saturada e reagirem com a superfície dos minerais, essencialmente, quando o teor em água do solo é muito baixo).

De uma maneira geral, muitas substâncias podem existir no solo sob várias formas e em vários estados físicos. A identificação das formas quimicamente activas de um composto e a previsão da reactividade nas zonas não saturada e saturada é uma tarefa essencial na avaliação e estudo da distribuição e transporte dos contaminantes. Os processos de distribuição afectam a forma ou o estado de associação de uma substância química específica no meio aquoso ou sólido, num dado momento ou sob condições ambientais específicas. Os principais processos de distribuição são: equilíbrio ácido-base, adsorção-desadsorção, dissolução e separação de fases imiscíveis e volatilização. Contudo, existe uma série de factores a interferirem nos sistemas geoquímicos e a

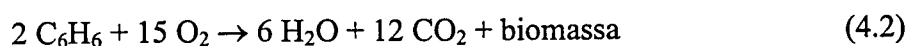
¹³ É um termo usado para salientar as diferenças físicas e químicas entre um hidrocarboneto líquido e a água que resultam numa interface entre dois líquidos imiscíveis.

condicionarem, também, a distribuição e destino dos contaminantes. Estes factores são: pH, Eh, salinidade, mineralogia do solo, temperatura e pressão. Os quatro primeiros são de carácter químico e influenciam o tipo de interacções que pode ocorrer, enquanto os dois últimos são de carácter físico e influenciam a velocidade das interacções. A temperatura é um factor importantíssimo que afecta os processos de partição entre fases, a transferência de massa e a actividade biológica. Por estas razões, este factor é preponderante na problemática dos solos contaminados por gasolina ou por LFNA voláteis.

Os processos de transformação (hidrólise, oxidação-redução e biotransformação, entre os mais comuns) alteram a estrutura das substâncias no solo. Os processos de transformação que podem ocorrer são determinados em grande parte pelas condições geradas pelos processos de distribuição, reactividade e factores ambientais prevalentes. De entre eles, os processos de oxidação-redução são, provavelmente, as reacções de transformação mais significativas que afectam os contaminantes orgânicos abaixo da superfície do solo. Reacções de oxidação-redução mediadas biologicamente são capazes de transformar a maior parte dos contaminantes orgânicos, como os BTEX, em compostos mais simples e menos nocivos. Exemplo disto é a transformação do tolueno em meio redutor (Venkatraman *et al.*, 1998)



Enquanto a biodegradação pode metabolizar os BTEX em dióxido de carbono e água, como é exemplo a reacção química



De todos os processos referidos uns podem ser bióticos, outros abióticos ou mistos. Nos processos abióticos podem incluir-se a volatilização, a neutralização, a adsorção-desadsorção, entre outros. No entanto, uma coisa é certa, todos eles afectam a mobilidade das substâncias.

4.3 – MECANISMO DE CONTAMINAÇÃO

4.3.1 – Migração

Quando ocorre um derrame de gasolina no solo o contaminante move-se, inicialmente, por acção da gravidade, através dos poros interligados, duas a três vezes mais rapidamente do que a água (MDQE, 1998b), afastando a água intersticial e o ar, e saturando a capacidade de retenção do solo. Neste movimento, a água, na presença de gasolina, tende a cobrir a orla dos poros e adere às partículas de solo, enquanto o contaminante tende a movimentar-se através das zonas centrais dos vazios.

Quando a entrada de contaminante no solo cessa, existe uma fracção de contaminante nesse solo a que deixa de haver saturação da capacidade de retenção e a contaminação passa a ser descontínua e é imobilizada pelas forças capilares, sob as condições existentes. Isto acontece na porção mais superficial do perfil de solo e a esta fracção de contaminação dá-se o nome de saturação residual¹⁴ ($\approx 1\%$ de hidrocarbonetos por peso de solo), enquanto a parte restante progride em profundidade, à medida que a capacidade de retenção do solo vai sendo saturada, até atingir uma barreira geológica ou o nível freático que impeça a sua progressão ou que se esgote a fase LNA livre.

Ao mesmo tempo que o contaminante se move em profundidade através da zona não saturada, sofre, igualmente, espalhamento lateral, muito mais lento e muitíssimo menos extenso, também devido aos efeitos capilares, e de forma irregular devido às heterogeneidades do solo.

Quando a frente de contaminação atinge o nível freático, acumula-se nesta interface, saturando o solo ($\approx 9\%$ de hidrocarbonetos por peso de solo) acima daquele nível. À medida que o produto entra na zona de franja capilar comprime uma grande quantidade de ar, empurrado pela frente de contaminação, e que fica alojado entre o contaminante e a água, dificultando ainda mais o avanço em profundidade da mancha de gasolina. Nesta altura, o contaminante, conjuntamente com o ar, começa a migrar lateralmente na interface ar-água, porque, a partir desta zona, os poros estão preenchidos com água impedindo completamente o avanço da gasolina. À medida que ela continua a fluir a esta zona, acumula-se acima desta interface reentrando na zona não

¹⁴ A saturação residual da gasolina é o grau de saturação ($V_{\text{gasolina}}/V_{\text{vazios}}$) em que a gasolina se torna descontínua e é imobilizada pelas forças capilares do solo sob as condições existentes.

saturada. Contudo, se a pressão for suficientemente alta, a gasolina penetrará transitoriamente abaixo do nível freático, aparecendo um corpo em forma de lente, conforme é visível na Figura 4.2. Devido ao efeito da capacidade de molhagem¹⁵ e pela flutuação vertical do nível freático, a distribuição na zona de transição é afectada ao longo do tempo, não se mantendo constante.

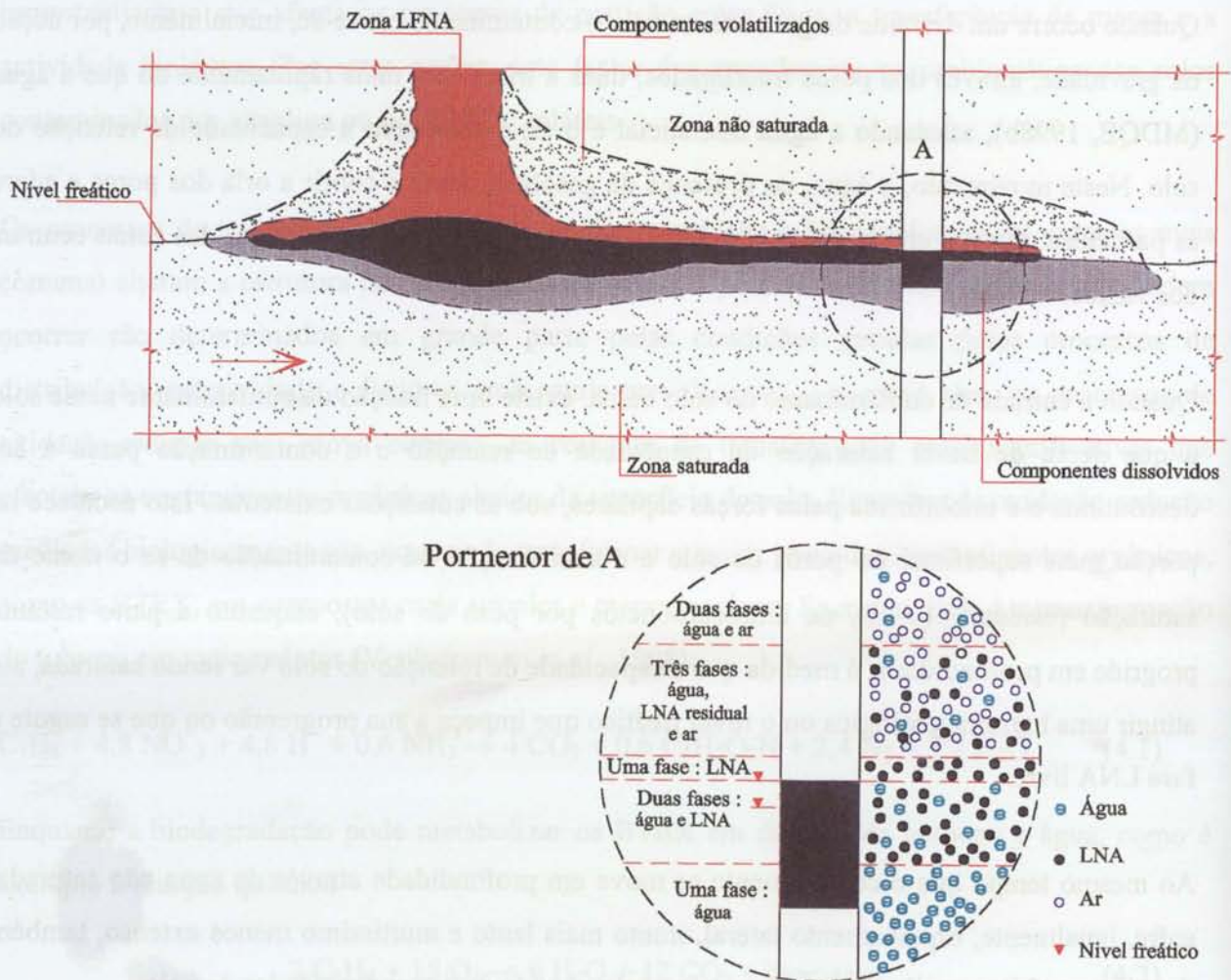


Figura 4.2 – Esquema de distribuição dos compostos da gasolina e interação com as diferentes fases do solo (adaptado de API, 1996).

À medida que esta lente de gasolina aumenta, parte dos compostos que a constituem vão-se dissolvendo, por vezes muitíssimo lentamente, gerando uma pluma de substâncias dissolvidas (≈ 130 mg de hidrocarbonetos por L de água) que acompanha a direcção do fluxo da água subterrânea. Em redor da mancha de gasolina, na zona não saturada forma-se uma nuvem de

¹⁵ Descreve o espalhamento preferencial de um fluido sobre uma superfície sólida, num sistema de dois fluidos. O fluido com maior capacidade de molhagem tenderá a revestir a superfície dos grãos das partículas e ocupará os espaços mais pequenos no meio poroso, enquanto que o fluido com menor capacidade se restringirá aos espaços de maiores dimensões. Esta propriedade depende da tensão inter-facial entre os dois líquidos, que é igual à energia da superfície livre na interface entre dois líquidos imiscíveis ou praticamente imiscíveis (Villaume, 1985).

produto volatilizado (≈ 50 mg de hidrocarbonetos por kg de solo) (McNeely, 1998). Esta nuvem de produto volatilizado distribui-se e espalha-se, dissolvendo-se na água do solo e do aquífero ou migrando na fase gasosa a longas distâncias. Nestas circunstâncias, os contaminantes podem ser adsorvidos, absorvidos ou retidos nas partículas do solo e nos seus poros.

No caso particular da gasolina, a massa flutuante acumulada na interface ar-água migra também a uma taxa ligeiramente superior a metade da velocidade do fluxo subterrâneo (MDQE, 1998b). Gradualmente, vai-se dando uma separação, com os componentes mais solúveis a viajar a velocidades superiores às dos menos solúveis, sendo os primeiros encontrados na frente da pluma e a sofrerem dispersão hidrodinâmica, enquanto os com maior afinidade para as partículas do material do aquífero movem-se mais lentamente do que o fluxo de água subterrânea e, em ambos os casos, desaparecem gradualmente.

Quando a capacidade de retenção do solo não é ultrapassada, a migração do produto cessa. Desta forma, para pequenos volumes de gasolina, o avanço no solo faz-se apenas até onde esta quantidade permita que uma dada porção fique retida nos poros do solo. Esta saturação residual pode variar de 5-40% do volume de poros, dependendo da permeabilidade dos solos. Segundo Abriola *et al.* (1997), fazendo referência a Hoag e Marley (1986) e a Wilson *et al.* (1990), estes valores, em termos de volume, podem traduzir-se entre 3-5 L.m⁻³ para solos permeáveis a 30-50 L.m⁻³ em solos pouco permeáveis. Esta fracção residual na zona não saturada constitui uma fonte de contaminação do solo e da água subterrânea a longo prazo devido à lenta dissolução dos compostos fracamente solúveis e por difusão. A saturação residual da gasolina e de líquidos em fase não aquosa tem implicações em geral muito importantes na retenção de contaminante em fase LNA¹⁶ e nas alternativas de descontaminação que possam ser escolhidas para a sua remoção.

No decurso da infiltração da gasolina na zona não saturada, o produto sofre partição a partir do LFNA, distribuindo-se, assim, por três fases: a gasosa (nos poros, como gás), a aquosa (dissolvida na água do solo) e a adsorvida (como líquido ou gás na superfície das partículas do solo ou na película de água que envolve as partículas). A Figura 4.2 pretende ainda mostrar o esquema da distribuição dos compostos orgânicos resultantes da perda de gasolina e de outros combustíveis e LFNA e a sua interacção com as diferentes fases do solo. Esta partição química é

¹⁶ Líquida Não Aquosa.

também referida como transporte por Chevalier e Petersen (1999) e será abordada nas secções seguintes.

Na Figura 4.3 pode ver-se com mais pormenor a diferença entre a distribuição dos contaminantes num ponto da zona não saturada e num ponto da zona saturada.

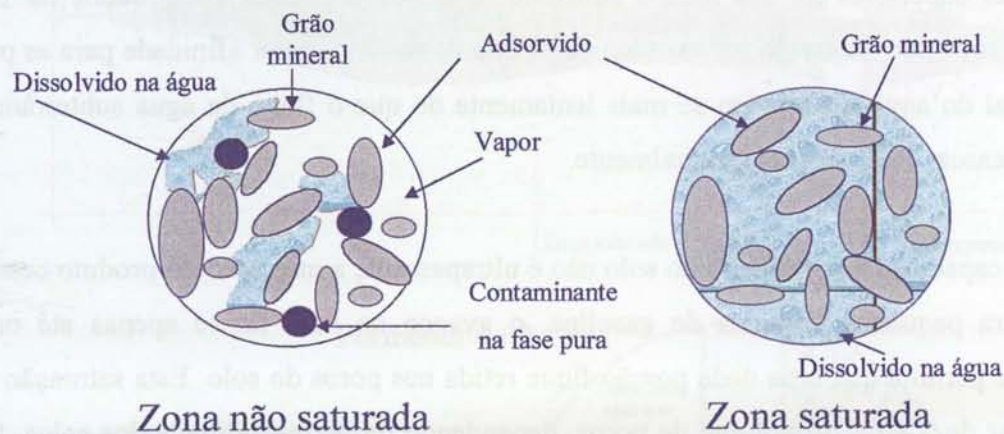


Figura 4.3 – Pormenor da distribuição nas zonas não saturada e saturada.

A título de conclusão, convém salientar que a migração da gasolina na fase líquida no solo é afectada pelas seguintes condições: volume libertado, área de infiltração, duração do período de perda de gasolina para o solo, propriedades da gasolina (viscosidade, densidade e tensão interfacial), propriedades do meio e condições de fluxo no solo. Quando a atmosfera do solo está contaminada com BTEX a vegetação começa a morrer, muitas vezes a distância considerável do local contaminado.

4.3.2 – Processos de Distribuição no Solo

Os produtos químicos orgânicos no solo são sujeitos a um ou mais de oito possíveis destinos: adsorção, volatilização, degradação microbiológica, foto-decomposição, migração para as plantas, degradação química, solubilização e lixiviação para a água subterrânea (MDEQ, 1998c). Segundo Christensen e Larsen (1993), as condições em que há menos alterações das características do contaminante LFNA, como a gasolina, são as dos depósitos subterrâneos

enterrados em áreas pavimentadas. A evaporação é muito baixa, não há lixiviação e as condições não favorecem a acção microbiológica. Da mesma opinião são McCarthy *et al.* (1999). Contudo, outros autores não estão totalmente de acordo devido às diferenças existentes entre estruturas de armazenagem recentes e antigas.

Este conjunto de processos de distribuição faz com que a fracção LFNA, por exemplo, imobilizada nos poros do solo, vá desaparecendo no caso de cessar a entrada de contaminante (caso isolado de perda de contaminante ou perda temporária). A forma como estes contaminantes surgem no solo depende essencialmente da volatilização, da solubilidade, da adsorção e da biodegradação.

Em geral, os processos de volatilização, dissolução e degradação determinam as concentrações de BTEX nas fases gasosa e aquosa, enquanto a adsorção determina a disponibilidade dos contaminantes para serem sujeitos a distribuição. A adsorção/desadsorção é dos principais processos a influenciar o destino e o transporte e ainda as soluções de remediação a planear.

4.3.2.1 – Partição na fase gasosa

Na gasolina, grande parte dos seus compostos são altamente voláteis, o que significa que se transferem da fase LNA para a fase gasosa com grande facilidade. A partição dos BTEX para a fase gasosa ocorre imediatamente a temperatura relativamente baixa e os principais factores que afectam essa volatilização incluem: 1) área de contacto entre os produtos na fase LNA e os componentes da zona não saturada; 2) pressão de vapor dos compostos em causa; e 3) taxa a que os compostos se distribuem no solo. Lyman *et al.* (1982) mencionam, também, uma série de factores que interferem na volatilização, e que já foram referidos no Sub-capítulo 3.4.

Convém acrescentar que o equilíbrio ácido-base é também muito importante na avaliação das fracções gasosas de compostos orgânicos tóxicos não polares, isto porque na zona não saturada apenas as formas electricamente neutras das espécies químicas são volatilizadas. Junto da superfície, mecanismos advectivos podem contribuir para a volatilização, enquanto a maior profundidade pode ser a difusão a contribuir para a volatilização, mas a uma taxa muitíssimo mais lenta.

Em relação aos BTEX na fase gasosa assume-se um comportamento de gás ideal. Os gases ideais satisfazem a relação:

$$P V = n R T \quad (4.3)$$

em que n é o número de moles do gás [mol], P é a pressão [P], V é o volume [L^3], T é a temperatura (K) e R é a constante dos gases perfeitos ($0,08205 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Esta equação é um excelente pressuposto para gases sujeitos às condições normais de pressão e temperatura (1 atm e $20\text{-}40^\circ\text{C}$).

A Lei de Henry é geralmente usada para determinar a partição entre a água e o ar, enquanto a partição entre o composto em fase LNA e o ar é descrita pela Lei de Raoult.

A Lei de Henry estabelece que existe uma relação linear entre a pressão de vapor do contaminante acima da sua solução aquosa e a sua concentração na solução (Fetter, 1993). A partição entre o ar e a água é acompanhada através da constante adimensional de Henry, H' ,

$$H' = \frac{P_v}{S R T} \quad (4.4)$$

$$H' = \frac{H}{R T} \quad (4.5)$$

H' pode ser ainda representada pela seguinte relação

$$H' = \frac{C_{\text{ar}}}{C_{\text{água}}} \quad (4.6)$$

onde H é a constante de Henry [$P^3 \text{ mol}^{-1}$], P_v é pressão de vapor [P], S é solubilidade [mol L^{-3}], R é a constante dos gases, T é a temperatura [T], C_{ar} é a concentração na fase gasosa [M L^{-3}] e $C_{\text{água}}$ é a concentração na água [M L^{-3}]. O composto com maior valor de H tem maiores perdas por volatilização a partir do solo. Convém mencionar que C_{ar} é também referido no texto como C_v .

Uma vez que os derivados do petróleo, como a gasolina, são misturas de hidrocarbonetos com propriedades físicas e químicas variadas, o seu comportamento no meio poroso é determinado

pelas características da mistura e não pelo comportamento individual de cada componente. Daí que seja importante abordar a Lei de Raoult.

A Lei de Raoult estabelece que a pressão parcial, p_B [P], de um composto acima de uma mistura ideal na fase LNA é igual à pressão de vapor do composto puro, P_v [P], vezes a fracção molar do composto na mistura, x_B [-], e tem sido usada para quantificar as concentrações dos contaminantes no equilíbrio entre as fases LNA e o ar (Corapcioglu e Baehr, 1987)

$$p_B = x_B P_v \quad (4.7)$$

Desta forma pode prever-se a concentração de vapor na fase gasosa, por exemplo, para o benzeno, a partir das seguintes equações

$$p_B V = n_B R T \quad (4.8)$$

$$\frac{n_B}{V} = \underline{C}_v = \frac{p_B}{R T} \quad (4.9)$$

onde \underline{C}_v é a concentração de vapor [mol L^{-3}],

$$\underline{C}_v = \frac{p_B}{R T} = \frac{x_B P_v}{R T} \quad (4.10)$$

$$C_v = \frac{p_B M_M}{R T} \quad (4.11)$$

em que M_M é a massa molar [M mol^{-1}].

O comportamento dos gases perfeitos permite avaliar facilmente as misturas de gases. Esta lei mantém-se para cada componente da mistura, individualmente. Na mistura cada componente exerce a sua pressão parcial. A pressão parcial de um componente numa mistura é a contribuição desse componente para a pressão total que existe no sistema. Assim, a pressão parcial de cada componente da mistura (B, T, E, X...) é dada por

$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$p_T = \frac{n_T RT}{V}$$

$$\dots$$
(4.12)

Somando as pressões parciais, obtém-se a pressão total.

$$p_B + p_T + \dots = \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_T RT}{V} + \dots =$$

$$= \frac{(n_B + n_T + \dots) RT}{V} = \frac{n RT}{V} = P$$
(4.13)

esta equação designa-se por Lei de Dalton.

De forma semelhante ao mencionado para a pressão parcial, um volume parcial de um composto numa mistura pode ser definido como sendo o volume que o gás isolado preencheria se estivesse à mesma temperatura e pressão que a mistura. Para os mesmos componentes, o volume parcial é definido como

$$v_B = \frac{n_B RT}{P}$$

$$v_T = \frac{n_T RT}{P}$$

$$\dots$$
(4.14)

Somando os volumes parciais, obtém-se o volume total.

$$v_B + v_T + \dots = V$$
(4.15)

As propriedades das misturas de gases devem ser definidas apenas com base nas propriedades individuais dos compostos puros. No entanto, pode-se fazer simplificações para as estimativas em estudos de índole ambiental. Se $\Psi_{mistura}$ representar as propriedades da mistura e Ψ_B , Ψ_T , etc., representarem as propriedades dos compostos puros, as características da mistura poderão ser representadas por

$$\Psi_{mistura} = y_B \Psi_B + y_T \Psi_T + \dots$$
(4.16)

onde y_B e y_T são as frações molares do benzeno, do tolueno, Quando a mistura de BTEX comporta-se como um gás perfeito, as frações molares de cada componente são determinadas por:

$$y_B = \frac{n_B}{n} = \frac{v_B}{V} = \frac{P_B}{P} \quad (4.17)$$

Após ou durante a volatilização, o transporte da fase gasosa é de extrema importância para que o processo de volatilização continue a ocorrer. Quando os contaminantes têm coeficientes de partição entre a água do solo e o ar do solo $< 10^4$, eles difundem-se essencialmente, na fase gasosa (Riser-Roberts, 1998). Por exemplo, o benzeno é um desses casos.

ABORDAGEM PARA SUBSTÂNCIAS COM COMPORTAMENTO NÃO IDEAL

No caso da gasolina, uma mistura com tão elevado número de compostos em que alguns apresentam comportamento não ideal, poder-se-á utilizar como alternativa à lei dos gases perfeitos, o conceito de misturas não ideais, com a introdução do parâmetro da fugacidade¹⁷ (ver Schwarzenbach *et al.*, 1993). Esta abordagem foi apresentada por Mackay *et al.* (1985) e Mackay (1991), está bem explicada e aplicada por MacFarlane e Mackay (1998) e existem diversos modelos que a utilizam (ex. Waitz *et al.*, 1996).

4.3.2.2 – Partição para a fase aquosa

A infiltração é provavelmente um dos mecanismos de contaminação mais comum no solo. A água, que se infiltra a partir da superfície, penetra no solo através dos poros e move-se em profundidade sob a influência da gravidade, tal como mencionado na Secção 4.3.1 para o contaminante LFNA. Se o solo estiver contaminado, a água vai dissolvendo as substâncias existentes, de acordo com as suas características. O lixiviado vai avançando em profundidade, enquanto as condições o permitirem, podendo atingir o nível freático.

Esta dissolução envolve a transferência de massa das fases sólida, LNA ou gasosa para a fase aquosa. A solubilidade em água dos contaminantes orgânicos tem o maior efeito na persistência e na mobilidade dos compostos orgânicos. Em geral, quanto menor a solubilidade em água, maiores os coeficientes de partição octanol/água e carbono orgânico/água. As concentrações de

¹⁷ É a tendência de um composto se transferir de uma fase para uma outra.

compostos orgânicos na água podem também ser calculadas a partir das relações de equilíbrio baseadas nas Leis de Raoult e Henry, abordadas na Sub-secção 4.3.2.1.

A solubilidade dos compostos orgânicos em questão é em geral bastante baixa em água. E isto porque a água é considerada um dipolo, enquanto os compostos são não polares ou apresentam uma polaridade muitíssimo reduzida. O carácter não polar confere às moléculas propriedades hidrofóbicas, com maior probabilidade de sofrerem partição na matéria orgânica ou de serem adsorvidas na fracção mineral reactiva do solo (argilas), em condições secas, e neste caso geram-se fases imiscíveis. Nesta categoria estão os líquidos em fase não aquosa, como é o caso da gasolina. Quando os LFNA não são dissolvidos nem adsorvidos, os compostos que os constituem terão grande probabilidade de se encontrarem na fase gasosa. No entanto, misturas como a gasolina têm também compostos solúveis e, neste caso, não se pode deixar de os considerar.

De forma idêntica ao que se passa para os gases, a solubilidade em água de um componente numa mistura é proporcional à solubilidade desse componente puro, sendo a constante de proporcionalidade a sua fracção molar na mistura, tal como se mencionou para a Equação (4.7)

$$S_i = x_i S_i^0 \quad (4.18)$$

ou

$$C_{\text{água}} = x_i C_{\text{águamáx}} \quad (4.19)$$

onde S_i é a solubilidade do composto na mistura ou $C_{\text{água}}$ é a concentração na água [$\text{M L}^{-3}_{\text{água}}$], x_i é a fracção molar [-] do composto i na mistura e S_i^0 é a solubilidade do composto puro ou $C_{\text{água máx}}$ é a concentração máxima na água [$\text{M L}^{-3}_{\text{água}}$].

Em certas condições existem formas de aumentar a solubilidade dos compostos hidrofóbicos. A co-solvatação, por exemplo, é um processo em que pela adição de vários solventes orgânicos miscíveis em água (etanol, metanol, acetona), aumenta a solubilidade dos contaminantes orgânicos hidrofóbicos. Os co-solventes ou solventes mistos reduzem a capacidade hidrofóbica pelo aumento da interacção entre o contaminante e a água, diminuindo a adsorção física e facilitando a mobilidade. Para contaminantes hidrofóbicos, a presença de compostos antropogénicos ou outros resultantes de actividade biológica, na ordem dos 20%, aumenta as suas solubilidades de uma ordem de grandeza ou mais (Atlas, 1981).

4.3.2.3 – Partição na fase sólida - Adsorção

a) Generalidades sobre a adsorção

O termo adsorção é usado sem distinção entre as variantes de processos que nele podem estar incluídas e são quaisquer interacções intermoleculares envolvidas na distribuição, a partir das fases aquosa ou gasosa para a fase sólida. Os processos de adsorção, segundo Scheidegger e Sparks (1996), são efectivamente os processos físico-químicos mais importantes que ocorrem no solo e que afectam a mobilidade de compostos LFNA e com a maior importância aquando da avaliação do transporte e da sua biodisponibilidade. Essencialmente importante no transporte e na biodisponibilidade de compostos orgânicos apolares está a adsorção a partir da fase gasosa para as superfícies sólidas e, no entanto, não tem tido a mesma atenção que a adsorção a partir da fase aquosa. Goss (1997), que realizou investigação nesta área, refere que o número de trabalhos é limitado.

Num sistema tetra-fásico (ar-água-LFNA-sólido), a adsorção é, sem dúvida, um processo complexo e deve considerar a distribuição interrelacionada do contaminante na fase gasosa do solo, na água intersticial e na matriz do solo, assim como a possibilidade de acumulação do contaminante na interface gás-solução aquosa. Embora a adsorção não afecte directamente a toxicidade de uma substância, a substância pode tornar-se não tóxica por processos de transformação, tais como a hidrólise, durante a adsorção.

Esta interacção pode ocorrer nas partículas minerais e/ou na matéria orgânica e é controlada pelas características dos contaminantes. Por outro lado, ela é influenciada pelas características da matriz do solo e dos fluidos (Christensen e Elton, 1996). Por esta razão, a própria física do processo é complicada. Por exemplo, a adsorção de uma espécie pode resultar na desadsorção de outra, o que se traduz por competição pelos locais de adsorção. Isto é particularmente importante no caso das moléculas não apolares dos compostos orgânicos e das moléculas polares da água nas superfícies dos minerais. Tal facto pode ser observado entre as moléculas na fase gasosa de ambas as espécies.

Diversos investigadores, entre os quais Pennell *et al.* (1992), recomendam que na adsorção de gases de compostos como os BTEX a abordagem inclua diversos processos: 1) adsorção na superfície dos minerais; 2) partição na matéria orgânica; 3) dissolução nas películas de água

adsorvida e 4) adsorção na interface ar-água, e que estas sejam utilizadas para descrever a adsorção de gases na zona não saturada. A importância relativa destes processos dependerá principalmente: do teor em água, da superfície específica dos minerais, do teor em carbono orgânico do adsorvente e da pressão de vapor e solubilidade do composto orgânico. Ainda que a adsorção na superfície mineral exposta possa ser substancial, é pouco provável que tenha um papel relevante nos sistemas naturais com elevado teor em água. Estudos laboratoriais têm demonstrado que as superfícies hidrofílicas dos minerais encontram-se, provavelmente, cobertas com água e a adsorção do composto orgânico decrescerá até ao ponto observado nos sistemas água/solo. No entanto, para a adsorção dos compostos voláteis em solos secos, a maioria do processo ocorre na superfície externa dos minerais, o que retarda por sua vez o movimento dos contaminantes (Riser-Roberts, 1998). A Figura 4.4 mostra a cobertura das superfícies minerais por moléculas no estado gasoso em função da existência de moléculas de vapor de água.

As reacções de adsorção são frequentemente exotérmicas e os processos de adsorção podem ser classificados em dois grupos baseados nas energias envolvidas: adsorção química (alta energia) e adsorção física (baixa energia). Para contaminantes orgânicos não polares, a partição para a fase sólida usualmente ocorre por processos de adsorção física, tais como ligações de van der Waals e hidrofóbicas.

As ligações de van der Waals são forças electrostáticas que actuam entre todos os átomos e moléculas que correspondem às interacções dipolares entre a água, os contaminantes e as superfícies sólidas.

As ligações hidrofóbicas devem-se a interacções físicas com certos contaminantes hidrofóbicos, não ionizáveis e pouco polares. Este tipo de ligação corresponde a um mecanismo de partição de moléculas orgânicas entre as fases aquosa e gasosa e a fase sólida (Calvet, 1989). Esta partição pode ser descrita por um fenómeno de solvatação¹⁸ que se produz nos solos ricos em matéria orgânica (Chiou *et al.*, 1979), diminuindo a mobilidade dos compostos orgânicos. Apesar das superfícies hidrofóbicas nos solos estarem, essencialmente, presentes na matéria orgânica do solo, podem também existir nas superfícies minerais nas ligações $-O-Si-O-$, as quais têm as suas substituições isomórficas localizadas na folha octaédrica da camada. Segundo Yaron *et al.* (1996), as interacções hidrofóbicas são as principais forças responsáveis pela adsorção de contaminantes orgânicos nos solos com matéria orgânica. No entanto, outros autores (Bayard,

¹⁸ Combinação entre o soluto e o solvente.

1997 e Goss, 1997) são da opinião que são as interações de van der Waals, e em alguns casos são as interações ácido-base, as responsáveis pela retenção dos contaminantes da fase gasosa na superfície dos minerais.

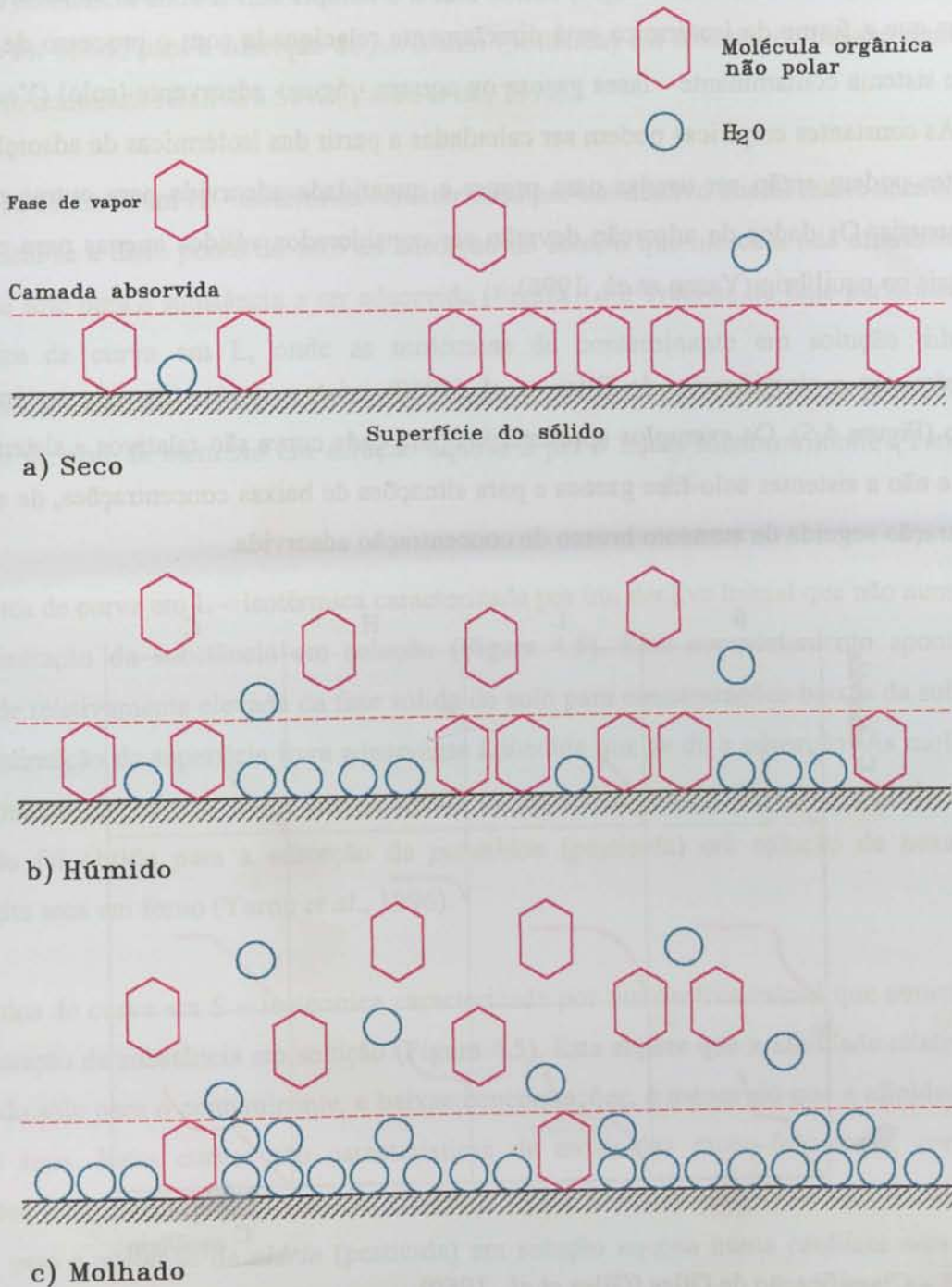


Figura 4.4 – Cobertura das superfícies minerais em função do teor em água.

b) Isotérmicas de Adsorção

A isotérmica de adsorção é uma medida da variação da concentração da substância adsorvida com a concentração dessa substância na fase gasosa ou aquosa para a situação de equilíbrio e a temperatura constante. Este é o método mais simples e usado para a previsão da adsorção física, uma vez que a forma da isotérmica está directamente relacionada com o processo de adsorção para um sistema contaminante - fases gasosa ou aquosa - água - adsorvente (solo) (Yaron *et al.*, 1996). As constantes empíricas podem ser calculadas a partir das isotérmicas de adsorção e estas constantes podem então ser usadas para prever a quantidade adsorvida para outras condições experimentais. Os dados da adsorção deverão ser considerados válidos apenas para condições ambientais no equilíbrio (Yaron *et al.*, 1996).

De acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960) existem quatro tipos de isotérmicas de adsorção (Figura 4.5). Os exemplos apresentados para cada curva são relativos a sistemas solo-solução e não a sistemas solo-fase gasosa e para situações de baixas concentrações, de saturação e de saturação seguida de aumento brusco de concentração adsorvida.

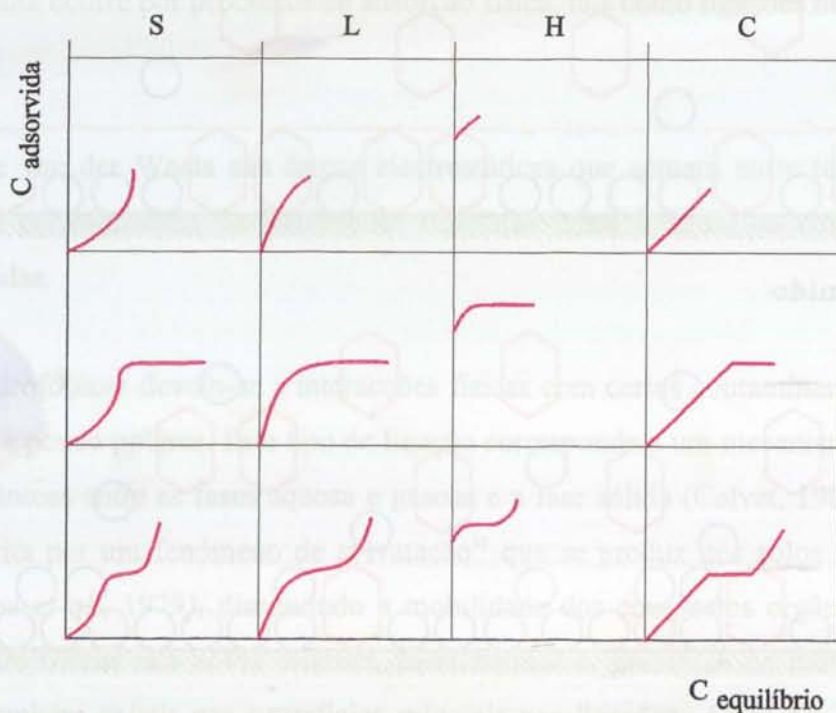


Figura 4.5 – Classificação de Giles (Giles *et al.*, 1960).

De seguida faz-se uma abordagem por cada tipo de isotérmica.

Isotérmica de curva em C – isotérmica caracterizada por um declive constante, independentemente da concentração da substância em solução, que corresponde a uma partição linear da substância entre a fase líquida e a fase sólida (Figura 4.5). Um exemplo deste tipo de adsorção foi obtido para a adsorção de *parathion* (pesticida) em solução de hexano num solo de argila com humidade relativa a 50% (Yaron *et al.*, 1996).

Isotérmica de curva em H – isotérmica caracterizada por um declive inicial muito acentuado ou a curva inicia-se a dado ponto do eixo da adsorção no solo, o que indica a alta afinidade da fase sólida do solo para a substância a ser adsorvida (Figura 4.5). Trata-se do caso particular de uma isotérmica de curva em L, onde as moléculas do contaminante em solução diluída são praticamente todas adsorvidas sobre o solo. Um exemplo deste tipo de adsorção foi obtido para a adsorção de *azul de metileno* em solução aquosa a pH 6 numa montmorilonite (Yaron *et al.*, 1996).

Isotérmica de curva em L – isotérmica caracterizada por um declive inicial que não aumenta com a concentração da substância em solução (Figura 4.5). Este comportamento aponta para a afinidade relativamente elevada da fase sólida do solo para concentrações baixas da substância e uma diminuição da superfície livre adsorvente à medida que se dá a adsorção. As moléculas do contaminante dispõem-se numa monocamada na superfície sólida. Um exemplo deste tipo de adsorção foi obtido para a adsorção de *parathion* (pesticida) em solução de hexano numa atapulgite seca em forno (Yaron *et al.*, 1996).

Isotérmica de curva em S – isotérmica caracterizada por um declive inicial que aumenta com a concentração da substância em solução (Figura 4.5). Esta sugere que a afinidade relativa da fase sólida do solo para o contaminante, a baixas concentrações, é menor do que a afinidade do solo para a água. Estas curvas são características de moléculas mono-funcionais, comportando atrações intermoleculares moderadas (Bayard, 1997). Um exemplo deste tipo de adsorção foi obtido para a adsorção de *aldrin* (pesticida) em solução aquosa numa caulinite seca em forno (Yaron *et al.*, 1996).

As isotérmicas podem, ainda, ser descritas matematicamente pelos modelos de Langmuir, Freundlich e de Brauner-Emmett-Teller (BET), sem deixar de incluir a distribuição linear (caso particular dos modelos de Langmuir e de Freundlich).

COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO LINEAR

O coeficiente de distribuição linear, K_d , traduz o tipo de isotérmica mais simples, também designado por coeficiente de partição, K_p , assumindo que a quantidade de contaminante adsorvido é directamente proporcional à concentração de composto em solução para a situação de equilíbrio. A equação para calcular a adsorção a diferentes concentrações, para cada composto, tem a seguinte forma

$$K_d = \frac{C_{\text{solo}}}{C_{\text{água}}} \quad (4.20)$$

em que:

K_d – coeficiente de partição solo/água [$L^3 M^{-1}$]

C_{solo} – concentração adsorvida na fase sólida [$M M^{-1}_{\text{solo}}$]

$C_{\text{água}}$ – concentração em solução [$M L^{-3}$]

Esta equação é frequentemente usada para descrever a adsorção de variadas substâncias orgânicas no solo, principalmente para baixas concentrações, porque as isotérmicas têm um comportamento próximo da linearidade (Rao e Davidson, 1980).

Quando a adsorção ocorre a partir da fase gasosa pode optar-se pela seguinte equação (Farrel e Reinhard, 1994)

$$K_{\text{solo-ar}} = \frac{C_{\text{solo}}}{C_{\text{ar}}} \quad (4.21)$$

em que C_{ar} é a concentração de gás na atmosfera do solo [$M L^{-3}$]

Um outro coeficiente linear, frequentemente utilizado, é o coeficiente de partição no carbono orgânico (K_{co}). Este coeficiente é definido na Equação (4.22) e é muito importante, especialmente para solos com teores em carbono orgânico $> 0,1\%$ (Karickhoff, 1984). Este facto deve-se ao papel desempenhado pela matéria orgânica no que respeita à adsorção dos

contaminantes orgânicos apolares nos solos e no caso dos meios aquosos, onde a adsorção dos compostos orgânicos ocorre, essencialmente, na matéria orgânica.

$$K_{co} = \frac{K_d}{f_{co}} \quad (4.22)$$

$$f_{co} = 0,58 f_{mo} \quad (4.23)$$

em que:

K_{co} – coeficiente de partição solo-água, corrigido para o teor em carbono orgânico [$L^3 M^{-1}$]

f_{co} – fracção de carbono orgânico [-]

f_{mo} – fracção de matéria orgânica [-]

O K_{co} pode ainda ser relacionado com o coeficiente de partição octanol/água, K_{ow} [$L L^{-3}$] pela fórmula empírica de Karickhoff (1981)

$$K_{co} = 0,4111 K_{ow} \quad (4.24)$$

Para os compostos existentes na gasolina, Karickhoff (1981) sugere que a Equação (4.22) possa tomar a seguinte forma para cada composto específico

$$K_d = 0,63 K_{ow} f_{co} \quad (4.25)$$

O valor correcto de K_d é muito difícil de obter, principalmente se resultar em parte da contribuição da fracção mineral e em parte da fracção de carbono orgânico, como acontece para a adsorção de contaminantes orgânicos em sedimentos ricos em matéria orgânica, como sugerem diversos autores (ex. Peterson *et al.*, 1988). Para estas situações Karickhoff (1984) sugeriu a seguinte expressão:

$$K_d = K_{min} f_{min} + K_{co} f_{co} \quad (4.26)$$

onde K_{min} e f_{min} são, respectivamente, o coeficiente de partição na fase mineral [$L^3 M^{-1}$] e a fracção mineral [-].

Todos os métodos usados para medir este parâmetro envolvem alguma perturbação do material sólido e, conseqüentemente, podem não reflectir seguramente as condições *in situ*. Além disso, os valores de K_d obtidos da literatura foram desenvolvidos para materiais específicos, com

características físico-químicas próprias que diferem, em geral, de um local em estudo. Contudo, na falta de valores precisos, os valores de K_d obtidos da literatura podem fornecer uma avaliação qualitativa da mobilidade do contaminante ou entrar como valor aproximado em estudos deste género.

MODELO DE LANGMUIR

Este modelo corresponde a isotérmicas de tipo L, de acordo com uma afirmação de Langmuir (Langmuir, 1918). A equação do modelo é geralmente expressa por

$$C_{\text{solo}} = \frac{C_{\text{solo máx}} K_L C_{\text{água}}}{1 + K_L C_{\text{água}}} \quad (4.27)$$

em que:

$C_{\text{água}}$ – concentração em solução [$M L^{-3}$]

C_{solo} – quantidade adsorvida [$M M^{-1}_{\text{solo}}$]

$C_{\text{solo máx}}$ – capacidade máxima de adsorção [$M M^{-1}_{\text{solo}}$]

K_L – coeficiente de Langmuir relacionado com a energia de ligação para adsorção [$L^3 M^{-1}$]

A linearização da equação anterior permite que se obtenha

$$\frac{1}{C_{\text{solo}}} = \frac{1}{C_{\text{solo máx}} K_L} \frac{1}{C_{\text{água}}} + \frac{1}{C_{\text{solo máx}}} \quad (4.28)$$

Uma projecção gráfica de $1/C_{\text{solo}}$ versus $1/C_{\text{água}}$ permite calcular os coeficientes K_L e $C_{\text{solo máx}}$.

Originalmente a equação de adsorção de Langmuir foi desenvolvida para descrever a adsorção de gases em superfícies homogéneas (Boulding, 1995), formando uma monocamada que é representada por um limite máximo, conforme se observa na Figura 4.6. A Equação (4.27) pode ser escrita em termos de C_{ar} em vez de $C_{\text{água}}$ e, desta forma, trabalhar-se com a adsorção de compostos na fase gasosa.

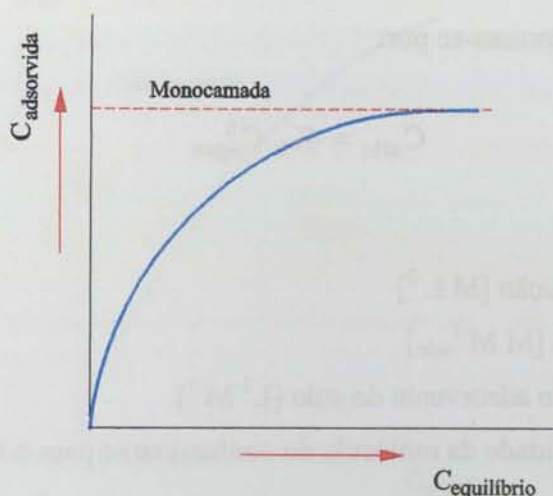


Figura 4.6 – Concentração máxima adsorvida correspondente à monocamada.

No geral, este modelo tem sido usado para descrever o comportamento da adsorção de alguns compostos orgânicos em condições próximas da superfície (Alben *et al.*, 1988), fazendo três suposições:

- 1) a energia de adsorção é a mesma para todos os locais e é independente do grau de cobertura da superfície;
- 2) a adsorção ocorre apenas em sítios localizados, sem interação entre as moléculas adjacentes adsorvidas;
- 3) a capacidade máxima de adsorção representa a cobertura duma monocamada de moléculas.

Segundo Rao e Davidson (1980), estas suposições, em geral, não permanecem verdadeiras em meios heterogêneos complexos tais como o solo. Por exemplo, Bailey *et al.* (1986), num estudo de adsorção de herbicidas orgânicos pela montmorilonite, concluíram que nenhum dos compostos seguia a equação de adsorção de Langmuir. Dos compostos utilizados no estudo, quase todos se adaptavam à equação de Freundlich. Também Weber e Miller (1989) e Harter (1991) afirmam que a adsorção de contaminantes orgânicos na matriz do solo é frequentemente descrita pela equação de Freundlich.

MODELO DE FREUNDLICH

A equação de Freundlich expressa-se por:

$$C_{\text{solo}} = K_F C_{\text{água}}^n \quad (4.29)$$

sendo:

$C_{\text{água}}$ – concentração em solução [$M L^{-3}$]

C_{solo} – quantidade adsorvida [$M M^{-1}_{\text{solo}}$]

K_F – indicador da capacidade adsorvente do solo [$L^3 M^{-1}$]

n – ($n < 1$) indicador da afinidade da molécula do contaminante para o solo

A equação pode ser linearizada pela sua logaritmização

$$\log C_{\text{solo}} = \log K_F + n \log C_{\text{água}} \quad (4.30)$$

A projecção bilogarítmica de C_{solo} versus $C_{\text{água}}$ permite obter de forma simples os valores de K_F (a ordenada na origem) e n (o declive da linha). Depois destes valores obtidos, a quantidade de adsorção para uma dada concentração nas fases gasosa ou aquosa pode ser calculada pela Equação (4.30). A projecção log-log pode também ser usada para interpolação gráfica da adsorção para outras concentrações. Quando $n = 1$, K_F é comparável ao coeficiente K_d de uma isotérmica de adsorção linear (Fetter, 1993). Mas de acordo com Hamaker e Thompson (1972) e Green e Karickhoff (1990), no modelo de Freundlich o valor de n está frequentemente situado no intervalo 0,75 e 0,95. A Figura 4.7 apresenta a forma da curva mais frequente da equação de Freundlich. Contudo, este modelo pode aparecer com valores de $n > 1$ (Palmer e Johnson, 1991 em Boulding, 1995), o que mostra um aumento da capacidade de retenção do contaminante.

Na maioria dos estudos realizados, este modelo consegue descrever a adsorção dos compostos orgânicos nos solos e seus constituintes (Green e Karickhoff, 1990). Contudo, tem a limitação de não poder prever a capacidade de adsorção máxima.

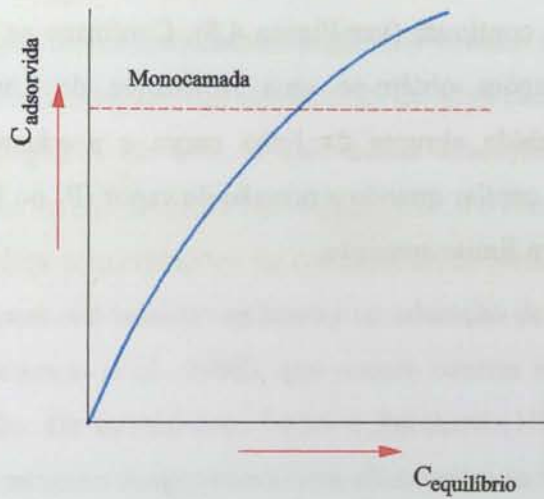


Figura 4.7 – Representação gráfica do modelo Freundlich para $n < 1$.

MODELO DE BRAUNER-EMMETT-TELLER (B.E.T.)

A equação B.E.T. descreve a adsorção em multi-camada, a qual é caracterizada por interações de van der Waals (Yaron *et al.*, 1996). Segundo Bayard (1997) a equação pode ter a seguinte forma

$$\frac{C_{\text{água}}}{C_{\text{sat}} - C_{\text{água}}} = \frac{1}{A C_{\text{solo}}} + \frac{A - 1}{A C_{\text{solo cam}}} \frac{C_{\text{água}}}{C_{\text{sat}}} \tag{4.31}$$

onde:

$C_{\text{água}}$ – concentração na solução [$M L^{-3}$]

C_{sat} – concentração na solução saturada [$M L^{-3}$]

C_{solo} – concentração adsorvida no solo [$M M^{-1}_{\text{solo}}$]

$C_{\text{solo cam}}$ – concentração adsorvida no solo numa monocamada [$M M^{-1}_{\text{solo}}$]

A – constante

Este modelo é utilizado por diversos investigadores para descrever a adsorção de compostos orgânicos voláteis na fase gasosa dos solos secos e seus constituintes. Segundo Reible (1998), este modelo pode ser visto como uma generalização do modelo de Langmuir. Enquanto neste último modelo existe um número finito de locais de adsorção, que uma vez preenchidos

impedem a continuação do processo de adsorção, no modelo B.E.T. isto é conceptualizado como uma cobertura monocamada do material adsorvente, que após ocorrer e se existirem compostos disponíveis, a adsorção pode continuar (ver Figura 4.8). Conforme se observa na Figura 4.8, a baixas ou médias concentrações obtém-se uma isotérmica de Langmuir, mas para altas concentrações dá-se uma subida abrupta da linha curva e a adsorção multi-camada surge directamente na condensação capilar quando a pressão de vapor (P_v ou P_0) atinge a sua saturação e frequentemente continua sem limite aparente.

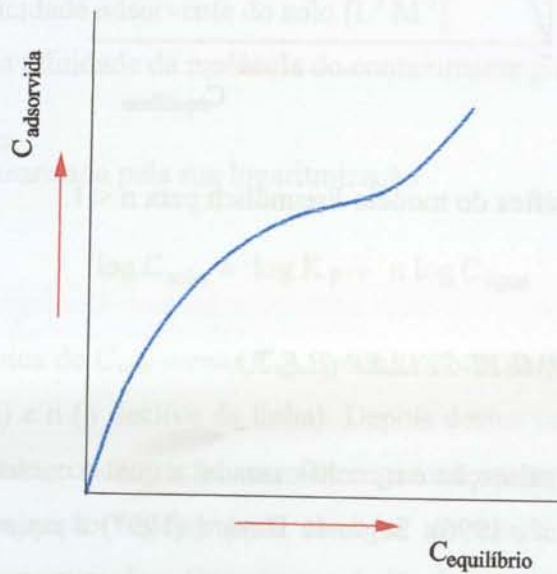


Figura 4.8 – Representação gráfica para o modelo de Brauner-Emmett-Teller (B.E.T.).

A equação B.E.T. para a adsorção de gases pode ter a seguinte forma (adaptado de Yaron *et al.*, 1996)

$$\frac{P}{(P_0 - P)} = \frac{1}{V C_h} + \frac{(C_h - 1)P}{V_m C_h P_0} \quad (4.32)$$

onde P é a pressão no equilíbrio [P] à qual um volume V de gás é adsorvido [L^3]; P_0 é a pressão de vapor em condições de saturação de gás [P]; V_m é o volume correspondente a uma monocamada adsorvida [L^3] e C_h é a constante relacionada com o calor da adsorção do gás no sólido em questão [-]. Se a projecção de $P/(P_0 - P)$ versus P/P_0 resultar numa linha recta, a área de superfície efectiva do sólido pode ser calculada após a determinação de V_m , quer a partir do declive da linha $(C_h - 1)/(V_m C_h)$, quer a partir da ordenada na origem $1/(V C_h)$.

CONSIDERAÇÕES

As isotérmicas de adsorção dos contaminantes orgânicos voláteis no solo seco são não lineares, em contraste nítido com a linearidade das isotérmicas de adsorção nos sedimentos dos sistemas aquosos e na matéria orgânica do solo, o que indica adsorção de camadas múltiplas e/ou condensação na superfície ou nos poros da fase sólida (Chiou e Shoup, 1985; entre outros), o que também acontece para altas concentrações de contaminantes (altas pressões de vapor). Por seu lado, as isotérmicas lineares são também aplicadas na adsorção de gases a baixas concentrações (Ong e Lion, 1991b e Peterson *et al.*, 1998), que podem ocorrer no campo a grandes distâncias da fonte de contaminação. De acordo com Farrel e Reinhard (1994), a adsorção linear ocorre, também, em superfícies minerais homogéneas com abundantes locais onde se dê a adsorção com igual afinidade para espécies adsorventes.

c) Cinética de adsorção e de desadsorção

A adsorção/desadsorção directa a partir da fase gasosa pode ser desprezada para a maioria das condições de ambientes naturais existentes no solo, excepto em condições de aridez e semi-aridez (Chiou e Shoup, 1985 e Ong e Lion, 1991a, 1991b e 1991c). Por esta razão, não foram encontradas na literatura disponível situações específicas para o caso da cinética de adsorção de gases orgânicos e optou-se por abordar os casos gerais de solos com elevado teor em água.

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética dos processos de adsorção física fornece um certo número de ensinamentos dos mecanismos que ocorrem durante a adsorção (para maior pormenor consultar Pignatello, 1989 e Sparks, 1989).

Segundo Wilson e Clarke (1994) é muito importante determinar as isotérmicas de adsorção dos voláteis orgânicos em solos, para que melhor se possa compreender o seu comportamento. No entanto, a disparidade de resultados obtidos em diferentes estudos, de acordo com diversos autores, evidencia a dificuldade dos estudos cinéticos de adsorção de compostos orgânicos apolares no solo.

Segundo Calvet (1989) algumas horas de contacto são suficientes para atingir o equilíbrio na adsorção e desta opinião são muitos investigadores que realizaram trabalho nesta área. Os resultados da maior parte dos trabalhos efectuados mostram que a adsorção é um fenómeno rápido, onde mais de 50% dos contaminantes são adsorvidos em alguns minutos – especialmente para solos de porosidade inter-partículas. Contudo, muitas vezes isto não acontece e tem-se adsorção lenta, dependendo dos compostos, do teor em água e do tipo de solos, e podem ser necessários meses para atingir o equilíbrio. Com base neste comportamento, chegou-se à conclusão que a cinética é em geral bifásica. Uma fase rápida e reversível, a qual é seguida por uma fase muito mais lenta não reversível (Karickhoff e Morris, 1985).

A fase rápida tem sido descrita na retenção de químicos orgânicos numa forma lábil, em que grande parte da sua quantidade é retida em poucos minutos e posteriormente será facilmente desadsorvida. Esta fase de adsorção é tratada como um equilíbrio de partição linear entre as fases sólida e aquosa, quando é caso disso.

A fase mais lenta envolve a retenção do produto químico numa forma não lábil, difícil de desadsorver. Esta reacção de adsorção lenta tem sido descrita como difusão do químico nos microporos da matéria orgânica e fracção inorgânica do solo e tem também a ver com o período de tempo em que o contaminante está em contacto com o solo; tudo se passa como um mecanismo de transferência de massa a taxa limitada (Vilkner e Parnas, 1986). À medida que aumenta o tempo de contacto com o contaminante, aumenta a fracção não lábil. A corroborar esta ideia, um dado número de estudos mostrou que, para um aumento do tempo de residência, a porção não lábil dos químicos orgânicos no solo e sedimentos torna-se mais resistente à sua libertação (McCall e Agin, 1985; Steinberg *et al.*, 1987; Pavlostathis e Mathavan, 1992; Schribner *et al.*, 1992 e Pignatello *et al.*, 1993). Relativamente à biotransformação, a forma lábil do composto químico está disponível, enquanto a outra não.

Quando se fazem estudos sobre predições acerca da mobilidade e destino dos compostos orgânicos, as reacções de cinética deverão ser incluídas (Calvet, 1989) porque a cinética de adsorção tem a maior importância na modelação do transporte dos contaminantes no solo.

Adsorção sobre locais lábeis – quasi instantânea

$$\frac{\partial C_{\text{solo}}}{\partial t} = \frac{\partial [f(C_{\text{água}})]}{\partial t} \quad (4.33)$$

onde C_{solo} é a concentração do contaminante adsorvido no solo [$M M^{-1}_{\text{solo}}$], em condições de equilíbrio, $f(C_{\text{água}})$ é a função que relaciona a concentração na solução, $C_{\text{água}}$, [$M L^{-3}$], com C_{solo} no equilíbrio. Se $C_{\text{solo}} = K_d C_{\text{água}}$, então vem

$$\frac{\partial C_{\text{solo}}}{\partial t} = -K_d \frac{\partial C_{\text{água}}}{\partial t} \quad (4.34)$$

onde K_d é o coeficiente de distribuição, obtido a partir da equação de distribuição linear.

Adsorção sobre locais não lábeis – adsorção cinética de primeira ordem

A velocidade da adsorção pode ser expressa por (Bayard, 1997 e Calvet, 1989)

$$\frac{\partial C_{\text{ads solo}}}{\partial t} = k (C_{\text{solo}} - C_{\text{ads solo}}) \quad (4.35)$$

em que k é a constante de velocidade de primeira ordem, $C_{\text{ads solo}}$ é a concentração adsorvida [$M M^{-1}_{\text{solo}}$] no solo e C_{solo} é a concentração adsorvida no solo no equilíbrio [$M M^{-1}_{\text{solo}}$].

A adsorção *quasi instantânea* está provavelmente ligada a reacções de superfície, passada a uma escala macroscópica, enquanto a adsorção cinética implica a difusão do contaminante no interior de agregados ou na matéria orgânica (para maior pormenor consultar Weber *et al.*, 1991 e Schwarzenbach *et al.*, 1993) e está relacionada com uma escala microscópica. Em diversos casos as partículas micro-porosas são tratadas como entidades homogéneas, por uma questão de simplificação, mas não está correcto.

CINÉTICA DE DESADSORÇÃO

A libertação de espécies adsorvidas é frequentemente referida como desadsorção. Este processo é extremamente importante para solos contaminados, porque o seu estudo ajuda a prever o destino e a mobilidade dos contaminantes e possibilita a escolha de estratégias de reabilitação

apropriadas, conforme já referido, mas que não deixa de ser oportuno salientar para dar a ênfase necessária a esta problemática. A desadsorção pode ser extremamente difícil e, neste caso, o problema de tratamento será complicado e retarda a futura utilização da área em questão. Por outro lado, se a desadsorção é obtida facilmente, poder-se-á concluir que os contaminantes são libertados pondo em causa a água subterrânea ou outros receptores.

A remoção dos compostos, como os BTEX de um solo contaminado, pode passar pela sua transferência para uma fase móvel (Cho e Jaffe, 1990; Le Strange, 1990; Grathwohl *et al.*, 1990 e Gierke *et al.*, 1992). Tudo se passa em termos de transferência de massa a taxa limitada. Um exemplo, poderia ser a desadsorção de contaminantes na matriz sólida para a água intersticial e a posterior volatilização dos compostos a partir da fase aquosa para a fase gasosa. Vários processos têm sido propostos como fazendo parte e entrando nestas limitações das taxas de transferência, incluindo limitações de transferência de película, processos de difusão no intra-agregado, passagem de fluxo gasoso em zonas de baixa permeabilidade ou zonas de elevada saturação da fase aquosa, resistências difusionais no carbono orgânico do solo, taxas de reacções de desadsorção e envelhecimento da contaminação.

Dos referidos, a difusão intra-agregado e ou intra-partículas tem recebido a maior atenção. A migração dos compostos voláteis na porosidade intra-partículas tem sido citada como um factor limitante da eficiência da desadsorção dos contaminantes pela remoção da fase gasosa do solo. Travis e Macinnis (1992) mostraram que uma fracção substancial dos compostos voláteis pode sofrer difusão dentro da matriz do solo, enquanto Harmon e Roberts (1994) sugerem que a escala de tempo nestes processos difusivos pode variar de meses a anos.

É frequentemente observado em estudos laboratoriais, que a desadsorção é um processo mais difícil e lento do que a adsorção e que as reacções não são totalmente reversíveis (Karickhoff, 1984). Esta aparente irreversibilidade ocorre como um mecanismo de histeresis e as isotérmicas de adsorção e de desadsorção não são coincidentes, devido ao desajustamento das concentrações nos seus extremos, que impede a plena aplicação das equações utilizadas para a adsorção para descrever a desadsorção (Calvet, 1989). A histeresis está em grande parte relacionada com as concentrações totais máximas dos contaminantes, com o período de tempo que o contaminante esteve em contacto com o solo e com as “ligações” mais ou menos fortes que se possam formar entre o solo e o contaminante.

A desadsorção de compostos orgânicos segue, tal como a adsorção, um padrão de comportamento a dois patamares de libertação de contaminante e que é testemunhada por vários estudos (McGroddy *et al.*, 1996, Pignatello e Xing, 1996 e Williamson *et al.*, 1998). De idêntica forma ao mencionado na adsorção, a fracção lábil do contaminante será fácil de desadsorver e corresponderá à desadsorção linear, enquanto a fracção fortemente adsorvida, provavelmente não lábil, será representada por uma expressão exponencial. Barriuso *et al.* (1992) apresentaram uma sugestão e um exemplo para uma equação de desadsorção de herbicidas que engloba uma fracção lábil representada pela função linear e uma fracção não lábil representada por uma função exponencial. Esta ideia pode ser representada, de forma simplificada, pela adição da equação de distribuição linear com a equação do tipo Freundlich para obter a quantidade desadsorvida

$$C_{\text{solo}} = K_1 C_{\text{água}} + K_2 C_{\text{água}}^n \quad (4.36)$$

onde C_{solo} é a quantidade adsorvida no solo [$M M^{-1}_{\text{solo}}$], $C_{\text{água}}$ é a concentração na fase aquosa [$M L^{-3}$] e K_1 e K_2 representam os coeficientes de desadsorção. Segundo Bayard (1997) este modelo permite avaliar a intensidade das ligações do contaminante/solo e assim avaliar os contaminantes nos diferentes constituintes e locais do solo.

Segundo Kan *et al.* (1997) a desadsorção da fracção lábil pode ser adordada da seguinte forma

$$C_{\text{solo}}^{\text{rev}} = C_{\text{solo total}} - C_{\text{solo}}^{\text{irrev}} \quad (4.37)$$

$$C_{\text{solo}}^{\text{rev}} = K_p (C_{\text{água}} \text{ ou } C_{\text{ar}})$$

Por seu lado, Williamson *et al.* (1998) efectuaram um estudo de desadsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos de um solo contaminado onde foram observados dois patamares de libertação de contaminantes, um rápido e um lento. Com base nos dados experimentais, estes investigadores propuseram uma equação com dois termos de primeira ordem, que representam, respectivamente, esses dois patamares

$$C_{\text{total}} = F C_0 e^{-K_1 t} + (1-F) C_0 e^{-K_2 t} \quad (4.38)$$

onde C_0 é a concentração inicial do composto no solo [$M M^{-1}$], F é a fracção lábil de massa inicial do composto no solo (0,1-1), podendo definir-se $F = m_s C_0$, sendo m_s a massa do solo [M],

(1-F) é a fracção que é lentamente libertada ou que permanece no solo, K_1 é a constante de primeira ordem que descreve a taxa rápida, K_2 é a constante de primeira ordem que descreve a taxa lenta, t é o tempo [t] e C_{total} é a concentração que permanece no solo [$M M^{-1}$].

4.3.2.4 – Factores que influenciam a adsorção dos contaminantes no solo

A adsorção dos compostos orgânicos voláteis tem sido apresentada como sendo um dos processos mais importantes no transporte dos compostos orgânicos voláteis (Krishnasyya *et al.*, 1994 em Poulsen *et al.*, 1998). A adsorção dos compostos orgânicos voláteis nas partículas minerais do solo a partir da fase gasosa está fortemente dependente do teor em água, do tipo do solo e das propriedades químicas do composto (Petersen *et al.*, 1995).

CARACTERÍSTICAS DO MEIO

Numerosos investigadores têm verificado elevada adsorção de gases orgânicos em solos não saturados. Os resultados de estudos recentes indicam que quantidades muito significativas de compostos orgânicos voláteis podem ser adsorvidos directamente a partir da fase gasosa do solo na superfície dos minerais em condições secas (Pennell *et al.*, 1992 e Poulsen *et al.*, 1998). Estes mesmos investigadores mostraram que, em solos com teores em água muito baixos, a adsorção a partir da fase gasosa nos minerais pode ser várias ordens de grandeza superior à adsorção a partir da fase aquosa para a matéria orgânica do solo, que diminui à medida que o teor em água aumenta e que, para uma humidade relativa¹⁹ de 90%, a adsorção da fase gasosa era semelhante à adsorção num sistema saturado. Contudo, outros investigadores observaram que para estas condições a isotérmica de adsorção continua a ser não linear.

Os estudos desenvolvidos por Pennell *et al.* (1992) e Poulsen *et al.* (1998) confirmaram os resultados já anteriormente obtidos por Chiou e Shoup (1985) que mostram que a capacidade de adsorção dos solos secos a muito secos chega a ser 100 vezes superior à resultante para o mesmo solo num sistema saturado. Estudos realizados por Boy *et al.* (1988) mostraram que no solo seco a adsorção de gases pode fazer-se em duas fracções: i) na fracção mineral que se comporta como um sólido adsorvente convencional e ii) na matéria orgânica que actua como um meio de partição. Nestas condições, a superfície específica das partículas dos solos (*versus* matéria

¹⁹ A humidade relativa é a razão entre o teor em água existente no ar e o teor de água que representa a saturação (Reible, 1998). O ar a 25°C contendo 3,12% de vapor de água é dito saturado, com uma humidade relativa de 100%.

orgânica) era considerada como sendo a propriedade dominante dos solos extremamente secos na previsão das suas propriedades adsorptivas (Rhue *et al.*, 1988). Contudo, estas condições de aridez apenas são encontradas em certas situações de solos superficiais e de climas áridos.

Em geral, a adsorção de gases orgânicos por solos hidratados é descrita pela dissolução dos gases nas camadas superficiais de água adsorvida nos minerais, usando a lei de Henry e subsequente adsorção pela fase sólida, utilizando coeficientes de adsorção (K_d ou K_{co}) (Baehr, 1987 e Jury *et al.*, 1990). Com base nestes estudos conclui-se que em condições de elevada humidade relativa, para compostos fracamente solúveis, a partição na matéria orgânica e a partição na interface ar-água são os processos mais importantes. Contudo, quando a adsorção de água ocorre nas intercamadas de minerais de argila, ela deixa de ficar disponível e não ocorre dissolução dos compostos, porque as moléculas dos compostos orgânicos não polares não conseguem penetrar nos espaços intercamadas.

Outros trabalhos a consultar dado o seu interesse, são os de: Peterson *et al.* (1988), Acher *et al.* (1989), Shoemaker *et al.* (1990), Culver *et al.* (1991), Ong e Lion (1991b e 1991c) e Ong *et al.* (1992).

Apesar dos estudos efectuados até ao presente, continuam a existir divergências quanto ao tipo de mecanismos que ocorrem nestes fenómenos e no transporte dos contaminantes na fase gasosa. Diversos investigadores preferem chamar-lhe apenas transferência de massa (Vilkner e Parnas, 1986; Baehr *et al.*, 1989 e Sleep e Sykes, 1989).

Um aspecto muito importante na adsorção e na sua cinética é a competição das moléculas não polares de compostos orgânicos com as moléculas de água em solos secos. Em situações comuns, o teor em água do solo na zona não saturada excede em muito as quantidades requeridas para envolver a superfície dos minerais (Smith *et al.*, 1990).

Uma outra característica do meio que também se faz sentir na adsorção é a salinidade. Segundo Hegemen *et al.* (1995), diversos estudos mostraram o aumento da adsorção de substâncias polares em solos com elevada salinidade, especialmente sedimentos.

CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS

A conclusão a que chegaram Rao e Davidson (1980), Weber *et al.* (1989), Yaron *et al.* (1997), entre outros, é que as características dos solos podem afectar o tipo e o declive da isotérmica. A diferença de comportamento dos solos em contacto com os compostos orgânicos resulta, em grande parte, do facto dos solos serem misturas heterogêneas de adsorventes (minerais e matéria orgânica), com estruturas e texturas específicas. As capacidades de adsorção normalizadas dos solos têm sido confirmadas como sendo semelhantes para solos com os mesmos componentes minerais dominantes, mas diferente para solos com diferentes componentes minerais dominantes, especialmente no caso de solos secos.

A quantidade adsorvida de contaminantes pode variar largamente com as características do solo (tipo de minerais, teor em matéria orgânica, textura e estrutura). No conjunto são as partículas de maior superfície específica dos solos argilosos ou os agregados e a existência de elevados teores em matéria orgânica que têm maior capacidade de retenção do contaminante e contribuem e limitam a imobilização dos compostos orgânicos. Consequentemente, estes são os casos em que é mais difícil implementar medidas de remediação que favoreçam a volatilidade ou a solubilidade dos contaminantes como princípio fundamental dos processos que as suportam. A situação contrária verifica-se para os solos mais permeáveis.

A adsorção dos contaminantes orgânicos não polares efectua-se nas superfícies exteriores das argilas, em geral, e da caulinite em particular. Bayard (1997) refere que as moléculas orgânicas (não especificando o tipo) de reduzidas dimensões podem ser adsorvidas no interior das folhas das montmorilonites. Contudo, Farrel e Reinhard (1994) observaram que a montmorilonite, apesar de expansiva, não era porosa à adsorção de compostos orgânicos não polares. À medida que o teor em argila aumenta nos solos secos, torna-se cada vez maior a capacidade de retenção dos compostos não polares nas superfícies dos minerais, superior à capacidade de retenção pelo aumento do teor na matéria orgânica, como já foi mencionado.

No caso dos óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, a adsorção de moléculas orgânicas depende essencialmente do pH do meio.

A porosidade pode afectar a quantidade e a cinética de adsorção (Farrel e Reinhard, 1994). Poros de muito reduzidas dimensões dificilmente poderão ser ocupados por moléculas de maiores dimensões.

CARACTERÍSTICAS DOS CONTAMINANTES

Nos compostos não polares existem três factores determinantes na adsorção. Estes factores são a forma, o tamanho das moléculas e a sua hidrofobicidade. A taxa de adsorção das moléculas diminui com o aumento do seu tamanho, por estas não conseguirem passar nos poros de menor dimensão, podendo este facto ser agravado pelas formas volumosas e não alongadas das moléculas, o que dificulta a sua difusão molecular ao longo de caminhos tortuosos quer na matéria mineral, quer na matéria orgânica.

Quanto à hidrofobicidade, ela poderá depender do pH e da composição da fase aquosa do solo. De uma forma geral, quanto mais solúveis forem as moléculas orgânicas na fase aquosa, menor será a tendência de serem retidas pelas partículas sólidas do solo. A adsorção das moléculas orgânicas na fracção sólida do solo pode ser correlacionada com a sua solubilidade, S , ou com o coeficiente de partição octanol/água, K_{ow} . Schwaezenbach *et al.* (1993) e Bayard (1997), citando outros autores, apresentam as seguintes relações lineares

$$\log K_{co} = a \log S + b \quad (4.39)$$

$$\log K_{co} = a \log K_{ow} + b \quad (4.40)$$

onde a e b são constantes.

Um outro aspecto que pode ser importante, é a competição entre espécies orgânicas. Segundo Walton *et al.* (1989), em sedimentos, diferentes compostos orgânicos voláteis numa mistura foram adsorvidos de forma independente uns dos outros. Também Chiou *et al.* (1983) já tinham apresentado a hipótese de que a adsorção de compostos orgânicos não iónicos a partir da água no solo é um processo independente, não competitivo entre compostos, governado pela partição na fase orgânica do solo, para o caso de elevado teor em matéria orgânica. Contudo, McGinley *et al.* (1993 e 1996) mostraram interacções competitivas entre vários orgânicos hidrofóbicos na adsorção na matéria mineral, em vários solos em sistemas saturados. O que poderá estar relacionado com o facto de contaminantes semelhantes poderem comportar-se diferentemente no

mesmo ambiente devido à influência de outros compostos ou devido à sua concentração. A solubilidade, a densidade, a estrutura química e muitas outras propriedades podem afectar a partição. Contudo, convém referir que a competição vai depender das concentrações de cada composto e este será um fenómeno essencialmente observável nos solos secos.

4.3.3 – Processos de Transformação

4.3.3.1 – Generalidades

Conforme já foi mencionado, os processos de transformação contribuem para a produção de produtos diferentes. A avaliação dos contaminantes abaixo da superfície deverá considerar quer a gama total de processos de transformação que podem ocorrer, quer a toxicidade e a mobilidade dos produtos de reacção obtidos. Todos os processos que transformam um contaminante poderão dizer que retardam a sua migração.

Alguns contaminantes orgânicos podem ser transformados por hidrólise²⁰, outros sofrem reacções oxidação-redução, enquanto a maioria sofre biodegradação. A actividade microbiológica, sobre compostos biodegradáveis, é certamente a forma mais importante pela qual os contaminantes são transformados no solo. Juntamente com a biotransformação, as reacções de oxidação-redução são provavelmente dos processos de transformação, essencialmente os mediados biologicamente, mais significativos para a degradação da maioria dos contaminantes orgânicos (consultar Schwarzenbach *et al.*, 1993).

Neste contexto, é dada especial atenção à biotransformação, por ser, entre os processos de transformação dos compostos orgânicos, aquele que mais os afecta e por ocorrer mais facilmente em meio não saturado.

4.3.3.2 – Biotransformação/biodegradabilidade

A biodegradabilidade dos produtos presentes no solo é uma condição necessária para que sejam degradados pela acção de organismos vivos, como o próprio nome indica. Na presença de oxigénio (condições aeróbias), os microrganismos convertem os contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e massa celular microbial (mineralização). Em condições anaeróbias,

²⁰ Ocorre quando um composto reage com a água ou quando o produto químico é decomposto nas suas formas elementares (C e H₂).

os contaminantes orgânicos serão transformados, essencialmente em metano. A medição de CO₂, H₂O e CH₄ pode indicar em que condições se processa a biodegradação.

A biodegradação de BTEX dá-se essencialmente em condições aeróbias. O défice em oxigénio é normalmente um factor limitante da degradação de hidrocarbonetos na maioria dos solos (Nyer, 1987). À medida que o grau de saturação dos solos aumenta, as condições anóxicas começam a predominar e as actividades anaeróbias passam a verificar-se.

A taxa a que o processo de biodegradação ocorre para cada substância pode variar significativamente, mas é em geral bastante lenta. Quanto menor a massa molar dos compostos, mais fácil a sua biotransformação. Pelo contrário, as substâncias de maior massa molar tornam-se mais difíceis de metabolizar, especialmente se adsorvidas nas partículas do solo (Demque *et al.*, 1997). Segundo Sherman e Stroo (1989), mesmo os compostos com maior massa molar serão degradados se lhes for dado o tempo necessário. Por vezes, a transformação dos contaminantes apenas se faz parcialmente.

Este processo pode ser muito comum, porque todos os solos contêm microrganismos que têm a capacidade de se alimentar dos produtos derivados do petróleo (Farlow, 1980). Na realidade, mais de 200 espécies de microrganismos do solo foram identificadas como tendo capacidade de degradar os hidrocarbonetos (Savage *et al.*, 1985).

A quantidade de microrganismos existentes e o número de indivíduos das populações presentes são factores importantes para que a biotransformação possa ocorrer (Bossert e Bartha, 1984). Solos férteis têm entre 10⁷ a 10⁹ indivíduos por grama de solo seco e solos sem história de contaminação possuem entre 10⁵ e 10⁶ indivíduos por grama de solo seco. Em solos não contaminados por hidrocarbonetos resultantes do petróleo apenas 0,1 a 1% dos microrganismos indígenas estão identificados como tendo capacidade de metabolizar os hidrocarbonetos. Nos solos expostos a produtos derivados do petróleo essas populações estão compreendidas entre 10⁶ e 10⁸ indivíduos por grama de solo seco e estes estão em grande parte aptos a metabolizar os hidrocarbonetos. Na presença de hidrocarbonetos do petróleo, o número de microrganismos (bactérias, fungos, entre outros) com capacidade de degradar os hidrocarbonetos aumenta através de um enriquecimento selectivo de espécies, mutação ou transferência de “*plasmids*” (Rittman e McCarty, 1980, em Moyer *et al.*, 1996), crescendo, frequentemente, em microcolónias de 10 a 100 células (Harvey *et al.*, 1984, em Moyer *et al.*, 1996). Uma vez aclimatadas aos

hidrocarbonetos, as populações de microrganismos removem-nos cerca de 100 vezes mais rapidamente do que no solo não contaminado. Espera-se que as populações de microrganismos indígenas respondam aos derrames de gasolina providenciando condições que suportem o seu crescimento e multiplicação. As populações de microrganismos podem também ser aumentadas pela introdução de microrganismos aclimatados, os quais são desenvolvidos através de manipulação genética ou de técnicas de cultura. Exemplos de microrganismos capazes de degradar os compostos orgânicos complexos através das suas enzimas²¹ são: *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Arthrobacter*, *Micrococcus* e *Acinetobacter*.

Contudo, a concentração do contaminante pode limitar a taxa de degradação, ou mesmo inviabilizá-la, pelo envenenamento das colónias de microrganismos existentes. O mesmo acontece na presença de algumas substâncias nocivas (metais pesados, compostos orgânicos clorados, hidrocarbonetos de cadeia longa, sais inorgânicos). Por exemplo, a presença de MTBE já foi encarada por alguns investigadores como sendo possivelmente inibidora da biodegradação de BTEX, dada a toxicidade que aquele éter representa para os microrganismos do solo. No entanto, estudos posteriores não suportam esta hipótese (Davidson, 1997).

Durante todo o processo, o próprio solo funciona como um bioreactor no seio do qual se desencadeiam as reacções. A taxa de degradação dos contaminantes pelos microrganismos, apesar de lenta, é influenciada por uma série de factores mencionados na Sub-secção 2.2.2.2.

A capacidade de biodegradação intrínseca de um solo está relacionada com as condições microbiológicas, físicas e químicas desse solo, de modo a que os microrganismos existentes sejam em número suficiente e de espécimes apropriadas, e que as condições do meio permitam a sua adaptação e reprodução perante as condições existentes. Uma condição extremamente importante neste tipo de processos é o teor em água do solo, uma vez que os microrganismos requerem a presença de água para realizar os processos metabólicos que degradam os contaminantes. As condições óptimas para a degradação ocorrem entre 50 e 80% da capacidade de retenção de água pelo solo. Acima de determinado teor em água, os poros disponíveis para a circulação (porosidade efectiva) de ar ficam colmatados, o que inviabiliza a manutenção das condições do meio.

²¹ Proteínas especiais que funcionam como catalizadores na degradação.

4.3.3.3 – Ensaios laboratoriais para contagem dos microrganismos do solo

O estudo da biodegradabilidade dos compostos em causa exige o estudo da microbiologia do solo e a contagem dos microrganismos existentes. De acordo com Gibson *et al.* (1998), que utilizou um método definido por Cullimore (1993) para o estudo das bactérias da água subterrânea, a contagem de bactérias do solo efectua-se pelo método heterotrófico da contagem total. Neste método efectuam-se culturas em placas de inoculação próprias (EPA Plate Count Agar) de 100 mm de diâmetro. Estas placas são inoculadas com diluições apropriadas de 10^{-4} , acondicionadas durante catorze dias, a 22°C, e contadas ao sétimo e ao décimo quarto dia, para determinação do número total da colónia no crescimento máximo.

Os testes de reacção da actividade biológica (BART), também descritos por Cullimore (1993), são utilizados para determinar as vias degradativas das bactérias nativas. Desta forma, são feitas culturas com bactérias recolhidas, com os meios específicos apropriados em bioreactores BART de 30 mL, e os resultados são usados para classificar qualitativamente a capacidade da população microbiológica nativa para as reacções de oxidação-redução específicas, associadas à biodegradação dos contaminantes (BTEX). Estes testes são também semi-quantitativos.

Hess *et al.* (1996) propõem outra técnica para o estudo microbiológico de um solo. A técnica passa pelo seguinte procedimento: as células microbiológicas são removidas do solo vertendo 1 g do material em 10 mL de água filtrada, contendo $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_4$ 0,1%. Depois do solo ter decantado durante dois minutos, as células flutuantes na solução são fixadas, coloradas e directamente contadas com um microscópio de epifluorescência, conforme mencionado por Hahn *et al.* (1992). Por outro lado, as concentrações de proteínas são determinadas pelo método de Bradford (Sedmak e Grossberg, 1977). Hess *et al.* (1996) propõem, ainda, o seguinte procedimento para a contagem de organismos capazes de degradar hidrocarbonetos: preparar uma diluição de 1:10 de solo em água desionizada, recolher amostras da água e fazer culturas em triplicado em placas de inoculação em duas agares diferentes (enriquecidas com hidrocarbonetos), que deverão ser incubadas durante 10-14 dias à temperatura ambiente, ao abrigo da luz, antes de se proceder à contagem.

No estudo de Quinn e Reinhart (1997) é também avaliado o padrão da comunidade microbiológica de acordo com Garland e Mills (1994). A metodologia laboratorial consiste em usar 50 g de solo (em triplicado), misturar com 200 mL de uma solução $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_4$ 0,1% e deixar

decantar a solução durante 30 segundos. Esta mistura é depois usada como meio de inoculação em microplacas BIOLOG GN.

4.3.4 – Processos de Transporte

O comportamento dos contaminantes na zona não saturada é mais complexo do que na zona saturada. Nas condições não saturadas, os fluidos têm um percurso mais tortuoso a percorrer, o que se traduz numa maior resistência (Nielsen *et al.*, 1990). Nesta zona o movimento é normalmente lento e restrito aos poros com grandes áreas específicas.

O transporte de contaminantes depende de processos físicos, químicos e biológicos. Os processos que são assumidos afectar o transporte nos sistemas não saturados incluem: advecção no ar e na água, dispersão na água e também no ar, difusão no ar e na água, difusão através das interfaces com água imóvel, resistência à transferência de massa nas interfaces ar-água e água móvel-água imóvel, adsorção e biodegradação.

Existe uma grande variedade de abordagens de fluxos gasosos, as quais incluem a tortuosidade dos vazios do solo e o efeito da porosidade, assim como processos de retardação do movimento, como a adsorção dos gases na fase sólida ou dissolução na fase aquosa, descritas na literatura (Sallam *et al.*, 1984; Collin e Rasmuson, 1988 e Hutzler *et al.*, 1989).

Contudo, segundo Ong *et al.* (1992), à escala dos poros, os contaminantes poder-se-ão movimentar, essencialmente, na fase gasosa através do meio, principalmente por advecção a baixas velocidades e por difusão, sem intervenção do Homem.

4.3.4.1 – Fluxos por advecção

A advecção está relacionada com o movimento volumico quer da fase gasosa, quer da fase aquosa. Diversos estudos têm mostrado que o movimento dos gases na zona não saturada do solo se deve à advecção da fase gasosa como um dos principais mecanismos de transporte (Chen *et al.*, 1995). Na origem deste tipo de movimento natural estão pequenas variações relativas à pressão atmosférica, que podem resultar num fluxo advectivo gasoso, superior ao gerado por fluxos difusivos gasosos (Massmann, 1989; Thorstenson e Pollock, 1989a e 1989b; Farrier, 1990; Massmann e Farrier, 1992 e Chen e Thomas, 1994). Quando a pressão atmosférica

diminui, gera-se um fluxo em direcção à superfície (Schery *et al.*, 1984; Goh *et al.*, 1991; Nilson *et al.*, 1991; Thomas *et al.*, 1992; Tsang e Narasimhan, 1992; Washington e Rose, 1992). A existência de gradientes de pressão podem, também, ser gerados por vários outros factores (oscilação do nível freático, variação da temperatura, entre outros) e produzem, essencialmente na camada mais superficial, um fluxo de ar que percola nos poros da matriz sólida transportando os contaminantes gasosos para a superfície (Falta *et al.*, 1989; Sleep e Sykes, 1989; Mendoza e McAlary, 1990; Hughes *et al.*, 1990 e Mendoza e Frind, 1990). São esperadas perdas de BTEX por volatilização para a atmosfera quando os compostos se encontram próximo da superfície ($\approx 1,5$ m) ou em solos arenosos permeáveis secos, ou, ainda, se a pressão de vapor dos contaminantes for elevada (Feenstra e Cherry, 1988). Diversos estudos abordam a importância deste tipo de problemas (Gunst, 1981; James *et al.*, 1985; Nazaroff *et al.*, 1985; Put e Meijer, 1989; Vaas *et al.*, 1991; Johnson e Ettinger, 1991 e Ferguson *et al.*, 1995). Para os compostos na fase gasosa com densidades superiores à do ar, como os BTEX, podem gerar-se ainda fluxos que arrastam a mancha de contaminantes nesta fase devido a gradientes de densidade de gás. O fluxo de gás, guiado pela densidade, provavelmente será significativo em situações em que a densidade total do gás excede a densidade do gás ambiente em 10% e a permeabilidade ao ar excede 1×10^{-11} m², num meio homogéneo (Falta *et al.*, 1989). Da mesma opinião são Mendoza e Frind (1990a e 1990b).

Em geral, a velocidade de um fluxo de gás sob um gradiente de pressão através de um sistema unidimensional pode ser descrita pela lei de Darcy (Koorevaar *et al.*, 1991)

$$v_{\text{ar}} = -k_{\text{ar}} \frac{dp}{dx} \quad (4.41)$$

$$v_{\text{ar}} = \frac{Q}{A} \quad (4.42)$$

$$v_{\text{ar}} = \frac{q_{\text{ar}}}{\theta_{\text{ar}}} \quad (4.43)$$

$$q_{\text{ar}} = \frac{Q}{A} \theta_{\text{ar}} \quad (4.44)$$

onde v_{ar} é a velocidade do fluxo de ar [$L \ t^{-1}$], (dp/dx) é o gradiente de pressão de ar [$P \ L^{-1}$], k_{ar} é a condutividade do solo ao ar [$L^2 \ P^{-1} \ t^{-1}$], Q é o caudal de ar [$L^3 \ t^{-1}$] numa dada secção A [L^2], θ_{ar} é

a fracção de volume da secção respeitante ao ar [-] e q_{ar} é o caudal por área unitária (descarga específica) [$L t^{-1}$].

A permeabilidade do solo ao ar, ou mais correctamente o tensor de permeabilidade do solo ao ar, pode assemelhar-se à permeabilidade intrínseca [Equação (2.3)], e desta forma pode ser obtida a partir da seguinte fórmula (Massmann e Madden, 1994)

$$k_{ar} = k \cdot \rho_{ar} g / \mu \quad (4.45)$$

onde k é o tensor de permeabilidade do solo ao ar [L^2], ρ_{ar} é a massa volúmica do ar [$M L^{-3}$] e μ é a viscosidade dinâmica do ar [$M L^{-1} t^{-1}$]. Diversos autores determinaram o tensor de permeabilidade do solo ao ar para diferentes solos, cujos valores são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Permeabilidades ao ar para diferentes solos

Tipo de solo	Permeabilidade ao ar (m^2)	Referências
Areia grosseira	10^{-10}	a, c, e
Areia média	$10^{-10,5}$	d, e
Areia fina	$10^{-11,5}$	d, e
Areia siltosa	$10^{-12,5}$	d, e
Silte	$10^{-13,5}$	d, e
Argila	10^{-16}	a, b, c

a) Sextro *et al.* (1986); b) Nazaroff *et al.* (1988); c) Put e Meijer (1989); d) Johnson e Ettinger (1991) e e) Ferguson *et al.* (1995).

Nesta concepção o meio poroso é considerado como um meio contínuo. No entanto, a permeabilidade ao ar num sistema poroso pode ser calculada com base num modelo que se aproxima mais da realidade e que consiste num sistema de tubos de raio uniforme ou não (para maior desenvolvimento consultar Freijer e Waitz, 1996). Partindo da Lei de Poiseulle para o fluxo num tubo (ver Koorevaar *et al.*, 1991) pode chegar-se à situação mais complicada de várias classes de tubos tortuosos, de raio variável. A tortuosidade, τ , é representada pela razão entre o comprimento do canal, l , e o comprimento da coluna entre a profundidade considerada e a superfície, L ($l \geq L$).

No caso de se sujeitar o solo a um fluxo de ar artificial, esta fração de fluxo toma uma maior importância no transporte dos contaminantes e as velocidades são, comparativamente, bastante elevadas.

4.3.4.2 – Fluxos por difusão

A difusão molecular é o processo pelo qual o composto se move de regiões de maior concentração para as de menor concentração, como resultado do movimento molecular aleatório. A taxa de transferência de material é proporcional ao gradiente de concentração normal à direcção do movimento e que domina à escala microscópica.

A taxa de difusão está relacionada com o gradiente de concentração da primeira Lei de Fick (gradiente de fluxo). O fluxo para a difusão instantânea num ponto (a uma dimensão) pode ser definido por

$$F_x = -D_{\text{ar-solo}} \frac{\partial C_{\text{ar}}}{\partial x} \quad \text{1ª Lei de Fick} \quad (4.46)$$

onde F_x é o fluxo de difusão de massa de componente por unidade de área e por unidade de tempo [$M L^{-2} t^{-1}$], $D_{\text{ar-solo}}$ é o coeficiente de difusão molecular do componente [$L^2 t^{-1}$], $(\partial C_{\text{ar}}/\partial x)$ é o gradiente de concentração e C_{ar} a concentração do componente no ar do solo num dado ponto [$mol L^{-3}$].

O fluxo de difusão é dependente do gradiente de concentração no solo, assumindo um decréscimo linear da concentração desde um valor máximo, existente a 1,25 m abaixo da superfície, até uma concentração nula à superfície (van den Berg, 1995). Este mesmo autor assume que não existe equilíbrio entre as fases do solo acima dos 1,25 m. Abaixo desta profundidade (1,25 – 1,5 m), de acordo com Marrin e Kerfoot (1988), a difusão gasosa é considerada o principal processo de transporte em casos de contaminantes na fase gasosa, sem intervenção humana. No entanto diversas condições podem afectar este tipo de transporte (Marrin e Thompson, 1987).

Em geral, os hidrocarbonetos de menor massa molar evaporam e sofrem difusão para a superfície (quando o contaminante existe a dada profundidade) (API, 1994).

Calvet (1984) mostrou que este tipo de processo é fortemente influenciado pelo teor em água do solo, de duas formas: pela definição da porosidade preenchida por ar, que assim controla a razão difusão gasosa / difusão aquosa para um dado contaminante orgânico, e pela adsorção do poluente, que por sua vez decresce com o aumento do teor em água e com a competição entre as moléculas do contaminante e as moléculas de água. Neste caso, tem sentido calcular também a difusão na água do solo, especialmente se o solo tiver um teor em água elevado.

Para calcular o fluxo de ar por difusão, nestas condições, é necessário calcular primeiro o coeficiente de difusão e neste caso vai-se calcular, quer para o ar, como para a água, uma vez que o sistema é trifásico, ar-água-solo, e quase todos os processos que ocorrem na fase aquosa são controlados pelo transporte de massa.

Os coeficientes de difusão de compostos no ar e na água podem ser estimados de acordo com a Lei de Grahams (Sawer e McCarty, 1989) usando as seguintes equações

$$D_{\text{ar}} = 0,036 \sqrt{\frac{76}{M_M}} \quad (4.47)$$

$$D_{\text{água}} = 3,6 \times 10^{-6} \sqrt{\frac{76}{M_M}} \quad (4.48)$$

onde D_{ar} é o coeficiente de difusão no ar [$L^2 t^{-1}$], $D_{\text{água}}$ é o coeficiente de difusão na água [$L^2 t^{-1}$] e M_M é a massa molar [$M \text{ mol}^{-1}$].

A difusão através da atmosfera do solo é inferior à difusão no ar devido: à secção reduzida da área normal à direcção do fluxo disponível para ocorrer difusão, ao aumento do caminho percorrido devido à tortuosidade dos canais e ao papel de bloqueio que a água produz na ligação dos poros (Koorevaar *et al.*, 1991). Também Freijer (1994a e 1994b) concluiu que amostras de solo depois de saturadas com água, têm porosidade residual preenchida com ar que varia entre 0,051 e 0,167 [$L^3 L^{-3}$] e os coeficientes de difusão relativa são praticamente nulos, o que se deve ao bloqueamento dos poros do solo pela água.

Os coeficientes de difusão efectiva, calculados com as equações de Millington-Quirk (Jury *et al.*, 1983) dependem da fracção dos volumes de ar do solo ou da água do solo, da porosidade e das correlações para a tortuosidade. Neste caso a tortuosidade é apresentada por

$$\tau_{\text{ar}} = \frac{\theta_{\text{ar}}^{10/3}}{n^2} \quad (4.49)$$

em que θ_{ar} é a fracção de volume da fase gasosa do solo [-] e n é a fracção de volume total de vazios do solo [-]. Existem outras correlações de tortuosidade adequadas a diferentes situações, que podem ser consultadas em Cho e Jaffé (1990).

Utilizando os coeficientes de difusão no ar ou na água, os coeficientes de difusão efectiva na fase gasosa do solo e na fase aquosa do solo poderão ser obtidos por

$$D_{\text{ar-solo}} = \tau_{\text{ar}} D_{\text{ar}} \quad (4.50)$$

$$D_{\text{água-solo}} = \tau_{\text{água}} D_{\text{água}} \quad (4.51)$$

onde $D_{\text{ar-solo}}$ é o coeficiente de difusão efectiva na atmosfera do solo [$L^2 t^{-1}$] e $D_{\text{água-solo}}$ é o coeficiente de difusão efectiva na água do solo [$L^2 t^{-1}$]. Para o caso de solos saturados com água, as equações anteriores estimarão os coeficientes de difusão por excesso.

Os coeficientes de difusão da fase gasosa no solo são aproximadamente 10^4 vezes superiores aos coeficientes de difusão da fase aquosa no solo (Cussler, 1984 e Glotfley e Schomburg, 1991) e estes coeficientes são usados para avaliar o resultado do fluxo por difusão. Baseado na importância relativa das duas vias de difusão (ar do solo e água do solo), a média ponderada do coeficiente de difusão do solo pode ser calculada por

$$D = \frac{P_{\text{ar}} D_{\text{ar-solo}}}{\theta_{\text{ar}}} + \frac{P_{\text{água}} D_{\text{água-solo}}}{\theta_{\text{água}}} \quad (4.52)$$

em que D é o coeficiente de difusão efectiva total no solo [$L^2 t^{-1}$], P_{ar} é a fracção de massa do contaminante no ar do solo [-] e $P_{\text{água}}$ é a fracção de massa do contaminante na água do solo [-].

Na sequência deste raciocínio, o fluxo de difusão do solo para a superfície pode ser expresso por (Waitz *et al.*, 1996)

$$F_t = -D \frac{C_t \rho_b}{dp} \quad (4.53)$$

em que F_t é o fluxo de difusão total de um ponto para a superfície [$M L^2 t^{-1}$], C_t é a concentração total no solo [$mol M^{-1}$ ou $M M^{-1}$], ρ_b é a massa volúmica do solo seco [$M L^{-3}$] e dp é a profundidade média a que se encontra o contaminante [L].

O fluxo gasoso por difusão para transporte a uma dimensão, e tendo em conta a tortuosidade, pode tomar a seguinte forma:

$$F_{ar} = -\theta_{ar} \tau_{ar} D_{ar} \frac{\partial C_{ar}}{\partial z} \quad (4.54)$$

se se considerar que o coeficiente de difusão efectiva dos gases no solo é

$$D_{ar-solo} = \theta_{ar} \tau_{ar} D_{ar} \quad (4.55)$$

em que F_{ar} é o fluxo de difusão de gás [$M L^2 t^{-1}$], τ_{ar} é o factor de tortuosidade, calculado a partir da relação l/L [-] (vd. Sub-secção 4.3.4.1), D_{ar} é o coeficiente de difusão do gás no ar [$L^2 t^{-1}$] e C_{ar} é a concentração do composto químico na fase gasosa [$M L^{-3}$].

Na Equação (4.50) a correlação de tortuosidade [Equação (4.49)] já inclui a fracção de volume da fase gasosa que aparece na Equação (4.55).

4.3.4.3 – Dispersão cinemática

No caso da fase móvel se movimentar a uma velocidade elevada, por indução de um gradiente de pressão, ou seja, por advecção, dever-se-á ter em conta a dispersão cinemática. Este parâmetro refere-se ao movimento de espalhamento do contaminante para além das linhas de fluxo do fluido, devido a flutuações do movimento a pequena escala, relativamente ao movimento médio (Bear, 1972). O processo de dispersão cinemática resulta de anisotropias microscópicas na velocidade do fluxo na fase móvel no solo e inclui o transporte por advecção e difusão, provocando uma diluição da substância transportada, como se verá no Capítulo 5.

4.3.4.4 – Transporte dos contaminantes no solo

Compreender a evolução da contaminação por gasolina no solo, requer o conhecimento da advecção, dispersão e difusão da massa de contaminante acima e abaixo do nível freático; dos processos de transferência de massa entre fases móveis e imóveis; e da adsorção. A transferência de massa do contaminante, a dissolução da fase e a adsorção podem ocorrer em situação de equilíbrio ou não.

O transporte da gasolina no solo é governado por vários factores, dependendo da fase em que esse transporte se efectua. Assim, propriedades como, pressão de vapor, saturação, tensão interfacial e/ou tensão superficial, capacidade de molhagem do fluido, pressão capilar, saturação residual, permeabilidade relativa²², solubilidade dos compostos, volatilização, densidade e viscosidade, condicionam a disponibilidade e a migração dos contaminantes. Algumas destas propriedades não foram mencionadas no texto, podendo ser consultadas, quer em termos de definição, quer em termos de valores, em Mercer e Cohen (1990).

De seguida, apresentam-se alguns tipos de abordagem para descrever as situações mencionadas atrás, a partir do conhecimento de certos parâmetros e da consideração de certos pressupostos, assumindo que não existe LFNA.

TRANSPORTE DE CONTAMINANTE NA FASE GASOSA EM MEIO POROSO: ADVECTIVO-DISPERSIVO

O fluxo advectivo do contaminante na fase gasosa através do solo (porosidade inter-partículas), guiado por um gradiente de pressão, está relacionado com o fluxo de dispersão que pode ocorrer na fase gasosa e com a difusão que ocorre na porosidade intra-agregados (Figuras 4.9 e 4.10). Por isso, as equações de dispersão e de advecção têm que ser combinadas e integradas, dando lugar a uma equação de transporte. Um exemplo de uma equação de transporte advectivo-dispersivo a duas dimensões para a fase gasosa, num domínio com distribuição do teor em água estático, é o seguinte (Armstrong *et al.*, 1994):



²² Quando existe mais do que um fluido no meio poroso, os fluidos que circulam competem pelos poros. É neste contexto que surge o conceito de permeabilidade relativa, que é a razão entre a permeabilidade efectiva de um fluido a saturação fixa e a permeabilidade intrínseca.

$$\theta_{ar} D_{ij}^h \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial C_{ar}}{\partial x_j} \right) - \theta_{ar} v_i \frac{\partial C_{ar}}{\partial x_i} =$$

$$= \theta_{ar} \frac{\partial C_{ar}}{\partial t} + \theta_{\acute{a}gua} \frac{\partial C_{\acute{a}gua}}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial C_{solo}}{\partial t}; \quad i, j = x, z \quad (4.56)$$

onde C_{ar} e $C_{\acute{a}gua}$ são as concentrações do contaminante nas fases gasosa e aquosa [$M L^{-3}$], respectivamente, C_{solo} é a concentração adsorvida [$M M^{-1}_{solo}$], θ_{ar} e $\theta_{\acute{a}gua}$ são, respectivamente, as fracções de volume ocupadas pelo ar e pela água [-], D_{ij}^h é o coeficiente de dispersão a duas dimensões [$L^2 t^{-1}$], v_i é a velocidade linear do ar na direcção x e z [$L t^{-1}$] e ρ_b é a massa volúmica do solo seco [$M L^{-3}$].

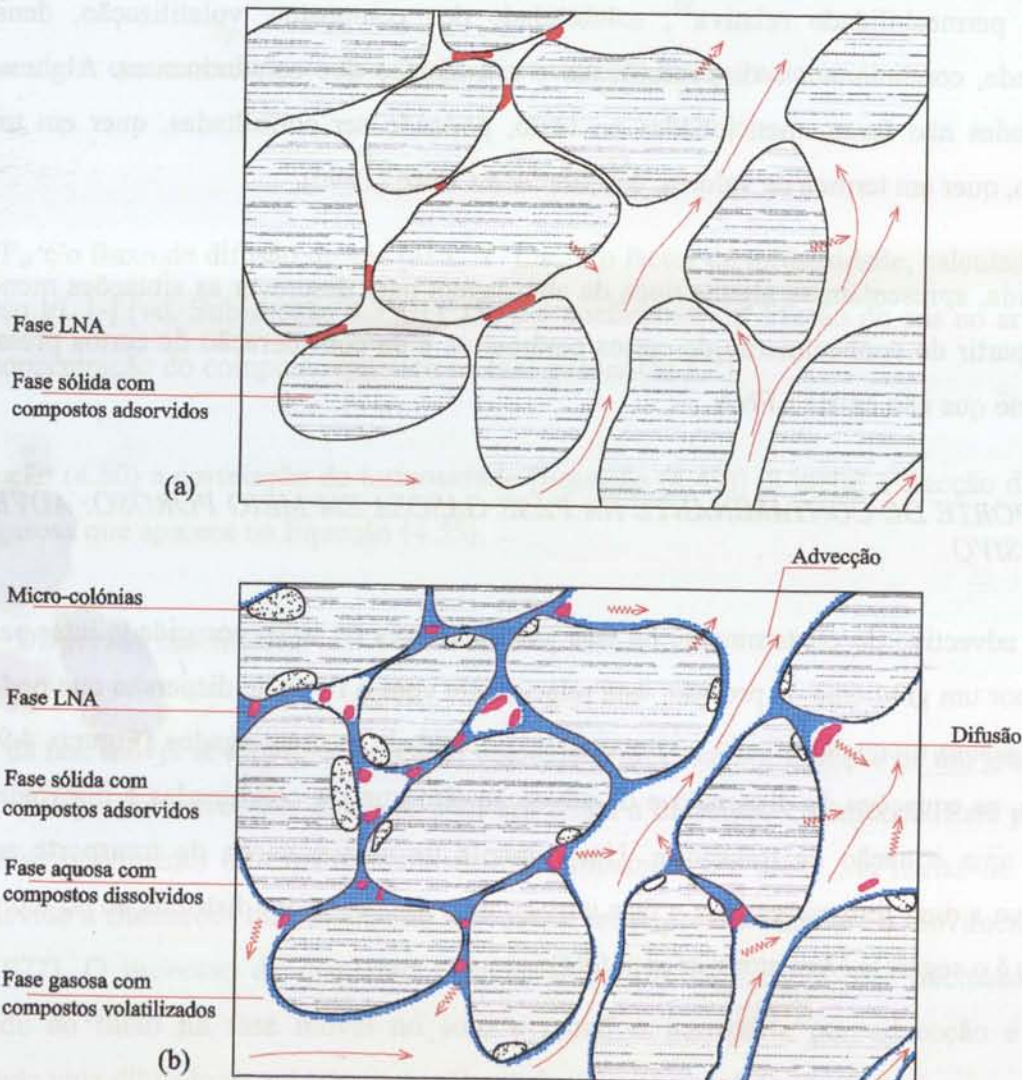


Figura 4.9 – Transporte da fase gasosa por advecção no meio poroso. Fluxo de advecção e de difusão. a) Solo sem água e b) Solo com água (adaptado de Abriola *et al.*, 1997).

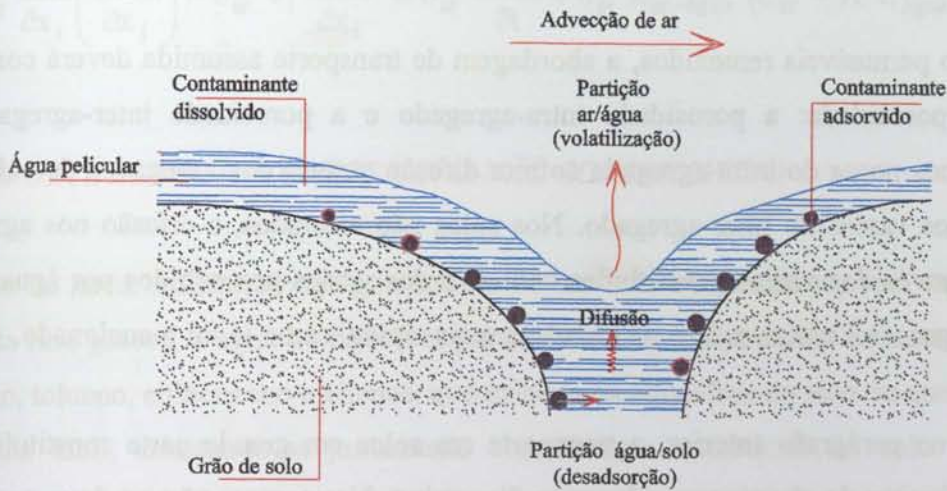


Figura 4.10 – Pormenor dos processos de difusão na fase aquosa e advecção na fase gasosa para um meio poroso com água.

TRANSPORTE DA FASE GASOSA COM INTERACÇÕES SOLO-CONTAMINANTE: DISSOLUÇÃO OU ADSORÇÃO

Outra situação de transporte de massa ou processo de transferência de massa dá-se quando parte do contaminante é dissolvido na água ou adsorvido na fase sólida do solo e a restante flui na fase gasosa. Assumindo a partição em equilíbrio e usando o modelo de Freundlich, Armstrong *et al.* (1994) sugere que a Equação (4.56) seja expressa em termos de concentração de contaminante na fase gasosa tomando a seguinte forma

$$\theta_{ar} D_{ij}^h \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial C_{ar}}{\partial x_j} \right) - \theta_{ar} v_i \frac{\partial C_{ar}}{\partial x_i} = R \theta_{ar} \frac{\partial C_{ar}}{\partial t} \tag{4.57}$$

onde R representa o factor de retardação, ou seja, as entidades que diminuem a quantidade de contaminante na fase gasosa

$$R = 1 + \frac{\theta_{\acute{a}gua}}{\theta_{ar} H'} + \frac{\rho_b K_d}{\theta_{ar} H'} \tag{4.58}$$

onde K_d é o coeficiente de distribuição (a partir da isotérmica de Freundlich) e H' é a constante adimensional da lei de Henry.

TRANSPORTE DA FASE GASOSA PARA SOLO COM ELEVADO TEOR EM AGREGADOS

Em solos pouco permeáveis remexidos, a abordagem de transporte assumida deverá considerar dois tipos de porosidade: a porosidade intra-agregado e a porosidade inter-agregado. Os contaminantes nos poros do intra-agregado sofrem difusão através dos agregados do solo e são carregados para os vazios do inter-agregado. Nos solos não saturados, a difusão nos agregados pode ocorrer através dos vazios preenchidos com ar e dos vazios preenchidos por água, mas a difusão da fase gasosa é várias ordens de grandeza mais rápida, como já foi mencionado.

Como referido no parágrafo anterior, o transporte em solos em grande parte constituídos por agregados é diferente da abordagem advectiva-dispersiva. Neste caso, não se deve considerar apenas uma velocidade macroscópica nos macroporos, pois uma grande fracção do fluxo é mais lento e ocorre na porosidade intra-agregado, fissuras ou canais. A transferência entre o domínio macroscópico (fase gasosa) e o domínio microscópico (fases aquosa e sólida) faz-se por difusão e passa quase sempre pela fase aquosa (vd. Figura 4.10), quer no sentido da retenção, como no sentido da libertação de massa. Nesta situação de não equilíbrio, a equação de conservação de massa para a fase de água pelicular com transferência de massa por difusão através das interfaces ar-água e água-sólidos é a seguinte (Armstrong *et al.*, 1994):

$$\theta_{\text{água}} \frac{\partial C_{\text{água}}}{\partial t} = \theta_{\text{ar}} \lambda_{\text{ar-água}} (C_{\text{ar}} - H' C_{\text{água}}) - \theta_{\text{água}} \lambda_{\text{água-solo}} \left(C_{\text{água}} - \frac{C_{\text{solo}}}{K_d} \right) \quad (4.59)$$

onde o primeiro termo do segundo membro da equação exprime a transferência ar-água e o segundo termo exprime a transferência água-solo, com $\lambda_{\text{ar-água}}$ e $\lambda_{\text{água-solo}}$ representando os correspondentes coeficientes de transferência de massa [t^{-1}]. $C_{\text{água}}$ exprime a concentração média na água, enquanto (C_{ar}/H') e (C_{solo}/K_d) representam as concentrações de equilíbrio nas interfaces ar-água e água-solo, respectivamente. O fluxo de massa é assumido como sendo positivo.

Por sua vez, a equação de conservação de massa para a fase do solo é assumida como sendo

$$\rho_b \frac{\partial C_{\text{solo}}}{\partial t} = \theta_{\text{água}} \lambda_{\text{água-solo}} \left(C_{\text{água}} - \frac{C_{\text{solo}}}{K_d} \right) \quad (4.60)$$

Ao incorporar os processos de partição na equação de transporte da fase gasosa [Equação (4.56)], por substituição dos termos do segundo membro, pelos termos correspondentes de transferência de massa cinética obtém-se

$$\theta_{ar} D_{ij}^h \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial C_{ar}}{\partial x_j} \right) - \theta_{ar} v_i \frac{\partial C_{ar}}{\partial x_i} = \theta_{ar} \frac{\partial C_{ar}}{\partial t} + \theta_{ar} \lambda_{ar-\acute{a}gua} (C_{ar} - H' C_{\acute{a}gua}) \quad (4.61)$$

TRANSPORTE ADVECTIVO-DISPERSIVO-NÃO CONSERVATIVO

No caso de haver infiltração de água através de um solo contaminado, sem existir indução de fluxo da fase gasosa, a água irá dissolver parcialmente os componentes de uma mistura como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, que existam na atmosfera do solo ou que estejam na fase adsorvida lábil, arrastando-os juntamente com a água intersticial do solo (que terá estes compostos dissolvidos) até ao lençol freático. Neste caso, a equação de transporte será

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\theta_{ar} C_{ar} + \theta_{\acute{a}gua} C_{\acute{a}gua} + \rho_b C_{solo}) = \\ & = \frac{\partial}{\partial z} D^h \theta_{\acute{a}gua} \frac{\partial C_{\acute{a}gua}}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} (v \theta_{\acute{a}gua} C_{\acute{a}gua}) - \sum_{i=1}^n Q_i \end{aligned} \quad (4.62)$$

onde ρ_b é a massa volúmica do solo [$M L^{-3}$], D^h é o coeficiente de dispersão cinemática [$L t^{-2}$], v é a velocidade média da água nos poros [$L t^{-1}$], Q_i corresponde aos termos a ter em conta para as perdas de contaminantes [$M L^{-3} t^{-1}$], C_{solo} , C_{ar} e $C_{\acute{a}gua}$ são as concentrações na fase adsorvida [$M M^{-1}$], na fase gasosa e na fase aquosa [$M L^{-3}$] de uma dada substância, respectivamente; θ_{ar} e $\theta_{\acute{a}gua}$ são as fracções volúmicas das fases gasosa e aquosa [-] e z é a profundidade do solo [L] (adaptado de Rao e Jessup, 1983).

Durante o transporte através dos poros do solo, os contaminantes são sujeitos a uma série de interações, como adsorção, degradação, volatilização e extracção pelas plantas. Sob estas condições não estacionárias de fluxo de água, o contacto entre o contaminante e a fase sólida é frequentemente insuficiente para atingir o equilíbrio.

CAPÍTULO 5

MODELAÇÃO DO TRANSPORTE DOS BTEX NO SOLO

5.1 – A IMPORTÂNCIA DA MODELAÇÃO MATEMÁTICA

Devido à complexidade dos processos que influenciam o comportamento das substâncias no solo, torna-se extraordinariamente importante prever a sua dinâmica neste meio. A modelação matemática pode constituir uma abordagem elucidativa nessa predição; daí que exista actualmente um tão grande número de modelos matemáticos. Estes modelos são, indiscutivelmente, ferramentas úteis e cada vez mais versáteis que podem ser utilizadas para quantificar, de forma integrada, a interacção dos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos sistemas de remediação à escala de campo. Contudo, estes modelos não são uma ferramenta absoluta, cujos parâmetros e resultados possam ser adoptados sem critério, já que apenas consistem em representações simplificadas da realidade. No entanto, não se pode deixar de lhes atribuir a devida importância na investigação, projecto, gestão e regulamentação, entre outros aspectos. Por exemplo, no âmbito da descontaminação de solos, a eficiência da aplicação de uma dada tecnologia pode ser apreciada previamente e o projecto e as normas de operação podem ser optimizadas com base em experiências ou em simples regras de projecto (Dupont, 1993 e Johnson *et al.*, 1990 e 1994).

A modelação matemática do transporte dos contaminantes no solo teve o seu início há já três décadas. Um número elevado de modelos, de complexidade crescente, foi proposto para ter em conta o maior desafio da modelação – as limitações das transferências de massa. Actualmente, estes modelos incluem as limitações de transferência de película, de processos difusivos intra-agregados, de zonas de baixa permeabilidade ou zonas de elevado teor em água e da desadsorção com taxa limitada a partir da matriz do solo.

Do ponto de vista estatístico, os modelos podem ser determinísticos ou estocásticos enquanto relativamente ao procedimento de resolução das equações podem classificar-se em analíticos ou numéricos. Se bem que os modelos analíticos e semi-analíticos sejam baseados em diversos pressupostos simplificados, relacionados, nomeadamente, com a regularidade geométrica e a homogeneidade dos domínios em análise, eles podem ser extremamente úteis numa primeira análise. Os modelos numéricos envolvem a discretização espacial e cronológica das equações, gerando problemas expressos matricialmente, que só com o recurso ao computador é possível resolver iterativamente para uma solução de convergência. Contrariamente aos modelos analíticos e semi-analíticos, os modelos numéricos podem dar uma visão detalhada da situação e permitem a obtenção de valores específicos para os fenómenos de fluxo e transporte do caso particular a simular.

5.2 – PRINCIPAIS TIPOS DE MODELOS

Os modelos matemáticos, independentemente da sua complexidade, são baseados em princípios bem definidos. Uma das principais equações governativas é a da advecção-dispersão a qual pode ser associada a uma série de processos que interferem no transporte. Ao tratar da distribuição e transporte dos compostos químicos no solo, os modelos acompanham quase sempre uma mesma estrutura fundamental: os fenómenos, a compartimentação do perfil do solo e os resultados (Yaron *et al.*, 1996).

Os modelos podem abordar a distribuição e o transporte dos contaminantes a três escalas: a microscópica (ao nível do poro), a macroscópica (numa coluna, em laboratório) e a megascópica (na aplicação de campo). Neste último caso, justifica-se uma abordagem estocástica devido à variabilidade espacial das propriedades do solo. Nos outros dois casos, a abordagem é

predominantemente determinística. Quer o grau de complexidade quer os processos utilizados nos modelos disponíveis são bastante diversos.

Os modelos mais simples baseiam-se em soluções analíticas para o fluxo de gás e são aplicados para fins de selecção e análise de projecto (Massman, 1989; Johnson *et al.*, 1990; McWorther, 1990; Baehr e Hult, 1991; Cho e DiGiulio, 1992; Massman e Madden, 1994; Beckett e Huntley, 1994 e Baehr *et al.*, 1995). Foram também desenvolvidos modelos numéricos da advecção da fase gasosa para análise da ventilação do solo (Welty *et al.*, 1991; Croise e Kaleris, 1992 e Edwards e Jones, 1994) e dos sistemas de bioventilação (Mohr e Merz, 1995). No entanto, estes modelos apenas consideram o fluxo da fase gasosa, sendo incapazes de descrever a partição e migração do contaminante e de considerar a percolação da água, quando esta é importante.

Um grupo de modelos mais complexo é aquele que combina os processos de transporte e o fluxo da fase gasosa em estado de equilíbrio. No entanto, estes modelos não são adequados para a simulação da ventilação do solo contaminado à escala de campo, mas são apropriados para a avaliação de comportamentos e para propósitos de selecção. Os modelos mais simples neste grupo juntam campos de fluxo em estado de equilíbrio com modelos analíticos de transporte (Roy e Griffin, 1991 e Zaidel e Russo, 1993). Outros modelos incorporam campos de fluxo em estado de equilíbrio e a solução numérica das equações de transporte (Wilson *et al.*, 1988; Johnson *et al.*, 1990 e Massmann e Farrier, 1992). O modelo de Wilson *et al.* (1988) foi adaptado e desenvolvido por diversos investigadores, o que permitiu simular condições heterogéneas dos meios naturais, tais como: camadas impermeáveis, permeabilidade anisotrópica, variação da permeabilidade e do teor em água, geometria do sistema, entre outros parâmetros (Abriola *et al.*, 1997). Para além das referidas, foram consideradas outras modificações ao modelo de Wilson *et al.*, (1988) para ter em conta: a transferência de massa a taxa limitada em meio fracturado ou áreas de baixa permeabilidade; o comportamento das misturas de contaminantes orgânicos, de acordo com a Lei de Raoult; e a orientação com base na Lei de Darcy. Outros modelos foram desenvolvidos de forma a incluírem, além de campos de fluxo em estado de equilíbrio e de soluções numéricas de transporte, outras complexidades resultantes da heterogeneidade dos solos.

Diversos modelos numéricos incorporam o fluxo isolado não estacionário da fase gasosa e o transporte dos constituintes. Com as devidas variantes, os diferentes modelos foram elaborados por Metcalf e Farquhar (1987) e Stephanotos (1988). Modelos unidimensionais ainda mais

complexos, envolvendo um fluxo de fase gasosa, foram desenvolvidos para a análise de trocas de massa na interface em estado de não equilíbrio (Brusseau, 1991) e multicomponente em condições não isotérmicas (Lingineni e Dhir, 1992). Um exemplo de modelo unidimensional que inclui as fases móveis, gasosa e aquosa, foi desenvolvido por Gierke *et al.* (1990). Um modelo numérico bidimensional, incorporando o fluxo não estacionário da fase gasosa e o transporte composicional multicomponente, com transferência entre fases, foi desenvolvido por Rathfelder *et al.* (1991); o problema da transferência de massa em situação de não equilíbrio foi, neste caso, igualmente explorado. O modelo desenvolvido por Armstrong *et al.* (1994) preenche iguais requisitos, mas com o objectivo de simular situações diferentes. Este investigador e a sua equipa apresentaram em 1997 um modelo matemático de diferenças finitas aplicável às condições de campo (Armstrong *et al.*, 1997).

Vários dos modelos que foram desenvolvidos permitem simular fluxo multifásico, incluindo advecção das fases gasosa e aquosa, transporte multicomponente e troca de massa na interface (ex. Abriola e Pinder, 1985). Refere-se um modelo de elementos finitos bidimensional para simulação das fases aquosa e gasosa desenvolvido por Stephanotos (1988) para o transporte de espécies orgânicas voláteis isoladas. Um outro modelo de transporte multicomponente unidimensional foi desenvolvido para prever o fluxo gasoso num sistema ar-LFNA-água-solo (Baehr *et al.*, 1989). Em ambos os modelos a transferência de massa processa-se em equilíbrio. Modelos já mais avançados incluem os efeitos de transferência de massa na interface a taxa limitada (Reeves e Abriola, 1988, 1994 e Falta *et al.*, 1989).

Por último, outros modelos são capazes de simular processos de biotransformação (ex. Sleep e Sykes, 1991 e Chen *et al.*, 1992). Abriola *et al.* (1997) simulam os processos de biotransformação em condições de transporte multicomponente multifásico e potenciais limitações de transferência de massa para um sistema em condições não saturadas, sujeito a ventilação.

5.3 – ABORDAGEM MATEMÁTICA PARA REMOÇÃO DOS BTEX DO SOLO POR VENTILAÇÃO

O processo da remoção por ventilação pode ser relacionado com três factores principais: a partição dos compostos em condições de equilíbrio para a fase gasosa num meio poroso; as características do fluxo gasoso no meio poroso; e as limitações de transferência de massa. Nas

secções seguintes caracterizam-se estes factores essenciais e as equações que lhe estão associadas; descreve-se matematicamente o transporte, com base nas equações subjacentes, e define-se a respectiva equação; apresenta-se um suporte para a solução numérica e por último faz-se a sua verificação.

5.3.1 – Partição dos BTEX nas Diferentes Fases do Solo

As concentrações de equilíbrio de um composto y de uma mistura de LFNA, nas diferentes fases do solo, podem ser calculadas com base na concentração total volumétrica no solo, C_t^y [$M_y L^{-3}_{solo}$]; desta forma a distribuição do composto nas diferentes fases pode ser expressa por uma equação de conservação de massa

$$C_t^y = C_{solo\ y} \rho_b + C_{\acute{a}gua\ y} \theta_{\acute{a}gua} + C_{LFNA\ y} \theta_{LFNA} + C_{ar\ y} \theta_{ar} \quad (5.1)$$

em que $C_{solo\ y}$ é a concentração de massa do componente y adsorvido no solo [$M_y M^{-3}_{solo}$], $C_{\acute{a}gua\ y}$ é a concentração de massa na água intersticial [$M_y L^{-3}_{\acute{a}gua}$], $C_{LFNA\ y}$ é a concentração de massa na fracção LNA [$M_y L^{-3}_{LFNA}$], $C_{ar\ y}$ é a concentração de massa na fracção gasosa do solo [$M_y L^{-3}_{ar}$], ρ_b é a massa volúmica seca [$M_{solo} L^{-3}_{solo}$], $\theta_{\acute{a}gua}$ é a fracção de volume preenchida por água (teor volumétrico) [$L^3_{\acute{a}gua} L^{-3}_{solo}$], θ_{ar} é a fracção de volume preenchida por ar [$L^3_{ar} L^{-3}_{solo}$] e θ_{LFNA} é a fracção de volume preenchida por contaminante [$L^3_{LFNA} L^{-3}_{solo}$].

As concentrações de equilíbrio no ar e na água do solo, na fase LNA e na fase sólida são calculadas com base nos coeficientes de partição solo-água (K_d), ar-água (Leis de Henry e dos gases perfeitos), ar-LFNA (Leis de Raoult e dos gases perfeitos), fazendo intervir vários parâmetros do solo sob condições isotérmicas e assumindo comportamento ideal da fase gasosa.

As relações correspondentes são:

$$K_{solo-\acute{a}gua\ y} = \frac{C_{solo\ y}}{C_{\acute{a}gua\ y}} \quad (5.2)$$

no caso do solo apresentar um teor em matéria orgânica claramente superior a 0,1%, dever-se-á utilizar o coeficiente de partição na matéria orgânica

$$K_{solo-\acute{a}gua\ y} = K_{co\ y} f_{co} \quad (5.3)$$

onde K_{co} e f_{co} já foram definidos na Sub-secção 4.3.2.3, pelas Equações (4.22) e (4.23);

$$K_{\text{ar-}\acute{\text{a}}\text{gua } y} = \frac{C_{\text{ar } y}}{C_{\acute{\text{a}}\text{gua } y}} = \frac{M_y H_y}{R T} \quad (5.4)$$

tendo esta equação sido definida na Sub-secção 4.3.2.1, através das Equações (4.4), (4.5) e (4.11); acrescenta-se, somente, que M_y é a massa molar do composto y . Por último, o coeficiente de partição entre as fases gasosas e LNA do composto y

$$K_{\text{ar-LFNA } y} = \frac{C_{\text{ar } y}}{C_{\text{LFNA } y}} = \frac{P_{v y}}{R T \sum_{k=1}^N \left(\frac{C_{\text{LFNA } k}}{M_k} \right)} \quad (5.5)$$

pode ser equiparado a uma concentração de equilíbrio, onde M_k e $C_{\text{LFNA } k}$ são, respectivamente, a massa molar do componente k [M_k] e a concentração do componente k na mistura do LFNA [$M_k L^{-3}_{\text{LFNA}}$] e $P_{v y}$ é a pressão de vapor do composto y puro [P] à temperatura do sistema.

Substituindo as Equações (5.2) a (5.5) na Equação (5.1) obtém-se:

$$C_t^y = \left[\rho_b \frac{1}{K_{\text{ar-}\acute{\text{a}}\text{gua } y}} K_{\text{solo-}\acute{\text{a}}\text{gua } y} C_{\text{ar } y} + \theta_{\acute{\text{a}}\text{gua}} \frac{1}{K_{\text{ar-}\acute{\text{a}}\text{gua } y}} C_{\text{ar } y} + \theta_{\text{LFNA } y} \frac{1}{K_{\text{ar-LFNA } y}} C_{\text{ar } y} + \theta_{\text{ar}} C_{\text{ar } y} \right] \eta \quad (5.6)$$

ou

$$C_t^y = C_{\text{ar } y} \left[\rho_b \frac{R T}{M_y H_y} K_{\text{solo-}\acute{\text{a}}\text{gua } y} + \theta_{\acute{\text{a}}\text{gua}} \frac{R T}{M_y H_y} + \theta_{\text{LFNA } y} \frac{R T \sum_{k=1}^N \left(\frac{C_{\text{LFNA } k}}{M_k} \right)}{P_{v y}} + \theta_{\text{ar}} \right] \quad (5.7)$$

5.3.2 – Descrição Matemática do Transporte de BTEX

As equações básicas para descrever o movimento dos contaminantes LFNA no solo são as da conservação de massa do fluxo imiscível, as composicionais e as constitutivas.

5.3.2.1 – Equação de conservação de massa

Assumindo a existência de quatro fases – ar, água, solo e LFNA, e sendo o LFNA uma mistura de N componentes, a equação de conservação de massa pode ser representada pela seguinte expressão (Rathfelder *et al.*, 1991):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_\alpha C_{\alpha y}) = -\theta_\alpha \frac{\partial}{\partial x} (C_{\alpha y} v_\alpha + J_{\alpha y} + F_{\alpha y}) + \theta_\alpha \rho_\alpha \Gamma_{\alpha y} - I_{\alpha\beta}^y \quad (5.8)$$

onde t é o tempo [t], θ_α é a fracção de volume correspondente à fase α [$L^3_\alpha L^{-3}_{\text{solo}}$], $C_{\alpha y}$ é a concentração de massa do componente y na fase α [$M_\alpha L^{-3}_\alpha$] e x é a coordenada segundo o eixo geométrico [L], tal que:

$$\sum_{y=1}^N C_{\alpha y} = \rho_\alpha \quad (5.9)$$

onde ρ_α é a massa volúmica na fase α [$M L^{-3}_\alpha$] e N é o número de componentes constituintes da fase α ; v_α , $J_{\alpha y}$ e $F_{\alpha y}$ representam, respectivamente, o fluxo de massa na fase α por advecção, dispersão cinemática e difusão molecular [$M L^{-2} t^{-1}$]; $\Gamma_{\alpha y}$ é a taxa de produção interna de massa do componente y por unidade de massa do fluido [t^{-1}] e $I_{\alpha\beta}^y$ representa a transferência de massa entre a fase α e as outras fases adjacentes, β [$M L^{-3} t^{-1}$].

Quando a fase α é a fase sólida a equação é expressa com ρ_b e $C_{\text{solo } y}$, onde ρ_b é a massa volúmica do solo [$M_{\text{solo}} L^{-3}_{\text{solo}}$] e $C_{\text{solo } y}$ é a concentração de massa do componente y na fase sólida [$M_y M^{-1}_{\text{solo}}$].

As transformações químicas e biológicas, representadas por $\Gamma_{\alpha y}$, podem reduzir a massa dos contaminantes no solo ou, ao invés podem aumentá-la. Optou-se por desprezar estas reacções, porque as suas taxas são relativamente lentas comparadas com a duração da ventilação. Assume-

se, assim, um pressuposto conservativo levando ao desaparecimento do termo central do segundo membro da equação. Esta equação é ainda sujeita aos seguintes constrangimentos:

$$\sum_{\alpha} \theta_{\alpha} = 1 \quad \alpha = \text{ar, água e LFNA} \quad (5.10)$$

$$\sum_{y=1}^N \frac{C_{\text{LFNA } y}}{\rho_y} = 1 \quad (5.11)$$

$$\frac{\rho_{\text{água pura}}}{\rho_{\text{água}}} + \sum_{y=1}^N \frac{C_{\text{água } y}}{\rho_y} = 1 \quad (5.12)$$

em que ρ_y é a massa volúmica do componente y como composto puro [$M_y L^{-3}_y$], $\rho_{\text{água pura}}$ e $\rho_{\text{água}}$ são as massas volúmicas da água pura e da água, respectivamente [$M L^{-3}$].

A soma da massa volúmica dos componentes da fase gasosa é avaliada pela lei dos gases perfeitos:

$$\rho_{\text{ar seco}} + \rho_{\text{vapor água}} + \sum_{y=1}^N C_{\text{ar } y} = \frac{P M_{\text{ar}}}{R T} \quad (5.13)$$

onde $\rho_{\text{ar seco}}$ é a massa volúmica do ar completamente seco [$M L^{-3}$], $\rho_{\text{vapor água}}$ é a massa volúmica do ar completamente saturado em água [$M L^{-3}$] e P é a pressão total do sistema [P].

5.3.2.2– Equação de fluxo - fluxo de ar induzido

A equação matemática que governa o fluxo de ar imposto num meio poroso não saturado tridimensionalmente, tendo em conta a compressibilidade deste fluido, é estabelecida a partir da expressão matemática de conservação da massa:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\text{ar}} \theta_{\text{ar}}) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{\text{ar}} \theta_{\text{ar}} v_{\text{ar}}) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho_{\text{ar}} \theta_{\text{ar}} v_{\text{ar}}) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_{\text{ar}} \theta_{\text{ar}} v_{\text{ar}}) = 0 \quad (5.14)$$

em que C_{ar} ou ρ_{ar} é a concentração ou a massa volúmica da fase gasosa [$M L^3$], θ_{ar} é a fracção de volume correspondente ao ar [$L^3_{\text{ar}} L^{-3}_{\text{solo}}$], t é o tempo [t] e v_{ar} é a velocidade de Darcy [$L t^{-1}$] (vd.

Sub-seção 4.3.4.1). Fazendo $q_{\text{ar}} = v_{\text{ar}} \theta_{\text{ar}}$, como na Equação (4.43), este parâmetro é assumido como estando relacionado com o potencial de fluido, Φ [$L^2 t^{-2}$], através da Lei de Darcy [Equação (4.41)]. Desta forma vem

$$q_{\text{ar}} = - \frac{\rho_{\text{ar}}}{\mu_{\text{ar}}} \dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla \Phi \quad (5.15)$$

onde $\dot{\mathbf{k}}$ é o tensor da permeabilidade ao ar [L^2] e μ_{ar} a viscosidade dinâmica do ar [$M L^{-1} t^{-1}$].

Para o caso do ar e outros gases, Φ é

$$\Phi = gz + \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho_{\text{ar}}} \quad (5.16)$$

onde z representa a altura ou a profundidade [L], P é a pressão da fase gasosa [$M L^{-1} t^{-2}$] e P_0 é a pressão de referência da fase gasosa [$M L^{-1} t^{-2}$].

Simplificando a abordagem para o caso unidimensional, a equação anterior pode tomar a seguinte forma

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (gz) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{P}{\rho_{\text{ar}}} \right) \quad (5.17)$$

Para completar a formulação matemática é preciso relacionar ρ_{ar} com P . Para o efeito utiliza-se a Lei dos gases perfeitos, surgindo a seguinte relação

$$C_{\text{ar}} = \rho_{\text{ar}} = \frac{M_{\text{ar}} P}{R T} \quad (5.18)$$

onde M_{ar} é a massa molar média [$M \text{ mol}^{-1}$] da fase gasosa, R a constante universal dos gases ($82,1 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K).

Substituindo a Equação (5.18) na Equação (5.17) e assumindo que M_{ar} é constante e que o primeiro termo do segundo membro da Equação (5.17) é desprezável em comparação com o segundo – um pressuposto aplicado a fluxos induzidos – pode ser obtida uma expressão

simplificada. Quando essa expressão simplificada é inserida na Equação (5.15), mas a uma dimensão, obtém-se

$$q_{ar} = -\frac{1}{\mu_{ar}} k \frac{\partial P}{\partial x} \quad (5.19)$$

No caso da fase gasosa ser constituída por uma mistura, a viscosidade poderá ser estimada por uma fórmula semi-empírica

$$\mu_{ar} = \frac{\sum_{y=1}^N X_y \mu_y}{\sum_{k=1}^N X_k \Theta_{yk}} \quad (5.20)$$

onde X_y e X_k são fracções molares da fase gasosa, μ_y é uma das componentes de viscosidade à temperatura e pressão do sistema e Θ é uma relação complexa entre as fracções molares e as componentes de viscosidade proposta por Bird *et al.* (1960).

Inserindo as Equações (5.18) e (5.19) na Equação (5.14) obtém-se a equação que governa o fluxo de ar:

$$(2 \theta_{ar} \mu_{ar}) \frac{\partial P}{\partial t} = k \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial P^2}{\partial x} \right) \quad (5.21)$$

Para o caso de fluxo linear numa coluna de laboratório, se o meio é homogéneo com permeabilidade constante e o fluxo se processa com estacionariedade, a equação anterior pode reduzir-se a

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial P^2}{\partial x} \right) = 0 \quad (5.22)$$

5.3.2.3 – Fluxo dispersivo

À semelhança do apresentado na Sub-secção 4.3.4.2 para o fluxo difusivo, o fluxo dispersivo segue a primeira lei de Fick para avaliar conjuntamente os processos de dispersão cinemática e de difusão molecular

$$J_{ar y} + F_{ar y} = -D_{ar y}^h \frac{\partial C_{ar y}}{\partial x} \quad (5.23)$$

onde $D_{ar y}^h$ é a dispersão da fase gasosa [$L^2 t^{-1}$], $J_{ar y}$ é a dispersão cinemática e $F_{ar y}$ é o fluxo por difusão molecular. Para um meio isotrópico o tensor de dispersão pode ser definido por

$$\left(D_{ar y}^h\right)_{ij} = \alpha_T |v| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{|v_i v_j|}{|v|} + D_{ar-solo y} \quad (5.24)$$

onde α_L e α_T são as dispersividades longitudinal e transversal do meio [L], respectivamente; v_i e v_j são as componentes do valor absoluto da velocidade de Darcy $|v|$, δ_{ij} é o delta de Kronecker e $D_{ar-solo y}$ é o coeficiente de difusão molecular da fase gasosa do solo [$L^2 t^{-1}$]. O valor de $D_{ar-solo y}$ pode ser obtido de acordo com as Equações (4.49) e (4.50) ou (4.55), apresentadas na Subsecção 4.3.4.2.

Não é raro na literatura, devido à exiguidade de dados, que a dispersão cinemática recorra a dados relativos a aquíferos, ou então que seja desprezada para o fluxo de ar na zona não saturada.

5.3.2.4 – Equações composicionais

Para a transferência de massa nas interfaces (a formação de uma pluma dissolvida ou o transporte de gases orgânicos) as equações de conservação de massa podem ser escritas para cada fase e para cada componente conforme mostram as Equações (5.25) a (5.27) e passam a constituir equações de transporte de massa.

Fase gasosa

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_{ar} C_{ar y}) = \nabla \left[C_{ar y} (-q_{ar}) + \theta_{ar} D_{ar y}^h \frac{\partial C_{ar y}}{\partial x} \right] + I_{ar \beta}^y \quad (5.25)$$

Fases líquidas

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_{\alpha} C_{\alpha y}) = I_{\alpha \beta}^y \quad \alpha = \text{água, LFNA} \quad (5.26)$$

Fase sólida

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_b C_{\text{solo } y}) = I_{\text{solo } \beta}^y \quad (5.27)$$

onde $I_{\alpha\beta}^y$ representa a transferência de massa do componente y através das interfaces, separando a fase α das fases contíguas, β . Os processos de transporte de massa nas interfaces têm potencialmente uma grande influência na distribuição e na taxa de remoção do contaminante.

5.3.2.5 – Equação de transporte

Na ausência de dados relativos à cinética das reacções, são geralmente assumidas condições de equilíbrio na partição entre fases (Baehr *et al.*, 1989). Adicionam-se, assim, as equações de transporte do componente y [Equações (5.25) a (5.27)] nas quatro fases, desprezando todos os termos de interfaces (dado serem constantes) e assumindo a validade da Lei de Darcy. Resulta assim uma única equação de transporte, com uma estrutura semelhante à segunda Lei de Fick (gradiente de fluxo com conservação de massa)²³

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C_{\text{ar } y} \left[\rho_b \frac{1}{K_{\text{ar-água } y}} K_{\text{solo-água } y} + \theta_{\text{água}} \frac{1}{K_{\text{ar-água } y}} + \right. \\ \left. + \theta_{\text{LFNA } y} \frac{1}{K_{\text{ar-LFNA } y}} + \theta_{\text{ar}} \right] = \\ = \nabla \left[C_{\text{ar } y} (-q_{\text{ar}}) + \theta_{\text{ar}} D_{\text{ar } y}^h \frac{\partial C_{\text{ar } y}}{\partial x} \right] \end{aligned} \quad (5.28)$$

ou, no caso unidimensional

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C_{\text{ar } y} \left[\rho_b \frac{1}{K_{\text{ar-água } y}} K_{\text{solo-água } y} + \theta_{\text{água}} \frac{1}{K_{\text{ar-água } y}} + \right. \\ \left. + \theta_{\text{LFNA } y} \frac{1}{K_{\text{ar-LFNA } y}} + \theta_{\text{ar}} \right] \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left[C_{\text{ar } y} \frac{1}{\mu_{\text{ar}}} k \frac{\partial P}{\partial x} + \theta_{\text{ar}} D_{\text{ar } y}^h \frac{\partial C_{\text{ar } y}}{\partial x} \right] \end{aligned} \quad (5.29)$$

²³ $\partial C_{\text{ar}} / \partial t = D [\partial^2 C_{\text{ar}} / \partial x^2]$

A Equação (5.29) pode ser formulada em ordem a P , que é contínua no espaço, ou em relação à concentração na fase gasosa. A porosidade é uma propriedade conhecida no universo considerado e, à semelhança da viscosidade dinâmica do ar, é assumida como constante. O coeficiente da permeabilidade ao ar é considerado uma função das fracções de volume, mas que, também, pode ser assumido como constante.

5.3.3 – Suporte para a Solução Numérica

A equação de transporte pode ser resolvida por aproximações de diferenças finitas implícitas, recorrendo a iterações de Newton-Rapson. Estes métodos fornecem soluções estáveis com restrições de patamar de tempo, limitado apenas pela definição inicial da iteração. A equação de transporte pode ser resolvida sequencialmente em malhas de diferentes dimensões. A distribuição da pressão da fase gasosa pode ser calculada assumindo que as variações temporais na fracção de volume e na composição da fase gasosa têm efeitos desprezáveis no campo de fluxo e no patamar de tempo.

A solução numérica pode ser aplicada a ensaios de coluna realizados em laboratório. A coluna funciona como um reactor cilíndrico em que o perfil de variação de pressão atinge rapidamente um estado estacionário, tornando desnecessário fazer à equação de fluxo, um tratamento idêntico ao que se faz à equação de transporte, bastando, para o efeito, conhecer o perfil da pressão nestas condições. Nesta situação as condições fronteira serão: $C(0) = C_0$ (a concentração na base da coluna) e $C(L) = C_L$ (a concentração no topo da coluna), onde L é a altura da coluna ou do provete de solo. A pressão é constante nestes extremos; $p(0) =$ pressão imposta e $p(L) =$ pressão atmosférica.

No caso geral, aconselha-se que estas soluções sejam generalizadas numa rede larga, para que as condições fronteira da pressão estejam, suficientemente, afastadas da região do contaminante, de modo a minimizar a sua influência na solução das equações de transporte. Em situações diferentes do ensaio de coluna referido, a distribuição de pressão deverá ser rectificadada e só então utilizada para resolver as equações de transporte, numa rede mais estreita, sobre a região onde os processos de transporte de contaminantes são significativos.

Um modelo unidimensional assumido numa direcção imposta, resolvendo o problema da fronteira inicial pelo método de Newton-Rapson, até convergir para um valor, e aplicando o

método das diferenças finitas à equação de transporte [Equação (5.29)], conduz à Equação (5.30).

$$\begin{aligned}
 & \Delta_t^- (\theta_{ar} C_{ary})_{i,t+1} + \frac{1}{\Delta t} \left[\left(\theta_{LFNA} \frac{1}{K_{ar-LFNA y}} C_{ary} \right)_{i,t+1} - (\theta_{LFNA} C_{LFNA y})_{i,t} + \right. \\
 & \left. \left(\theta_{\acute{a}gua} \frac{1}{K_{ar-\acute{a}gua y}} C_{ary} \right)_{i,t+1} - (\theta_{\acute{a}gua} C_{\acute{a}gua y})_{i,t} \right] + \\
 & + \frac{\rho_b}{\Delta t} \left[\left(\frac{1}{K_{ar-\acute{a}gua y}} K_{solo-\acute{a}gua y} C_{ary} \right)_{i,t+1} - (C_{solo y})_{i,t} \right] = \\
 & = \frac{\lambda_{ar}}{\Delta x_i} \left[(C_{ary})_{i+1/2,t+1} \Delta_x^+ P_{i,t+1} - (C_{ary})_{i-1/2,t+1} \Delta_x^- P_{i,t+1} \right] + \\
 & + \frac{1}{\Delta x_i} \left[(\theta_{ar} D_{aryxx}^h)_{i+1/2,t+1} \Delta_x^+ (C_{ary})_{i,t+1} - (\theta_{ar} D_{aryxx}^h)_{i-1/2,t+1} \Delta_x^- (C_{ary})_{i,t+1} \right]
 \end{aligned} \tag{5.30}$$

Na Equação (5.30) Δ^+ e Δ^- são, respectivamente, os operadores progressivo e regressivo de diferença, i e t são índices de coordenadas de espaço e de tempo e $\lambda_{ar} = k/\mu_{ar}$ é a mobilidade da fase gasosa. A concentração da fase gasosa na equação de transporte, considerada no centro das unidades da malha, é imputada como valor no sentido do fluxo. As variáveis dependentes do tempo são avaliadas como médias aritméticas do elemento posterior e anterior.

A equação de transporte da fase gasosa é resolvida por iterações para cada patamar de tempo e as variáveis dependentes do tempo são actualizadas no início do patamar de tempo seguinte. No procedimento iterativo, a convergência pode ser detectada com um critério relativo de variação máxima dada por

$$\frac{\text{máx } |\Delta x_i|}{\text{máx } |x_i|} < \varepsilon \tag{5.31}$$

Rathfelder *et al.* (1991) propõem adoptar para ε o valor de 10^{-4} .

Pode ser utilizado um método de diferenças finitas de ponto distribuído, com uma rede de espaçamento uniforme. A concentração da fase gasosa, a pressão aplicada a cada nó e a quantidade de LFNA residual variam com o tempo. A porosidade total e a condutividade pneumática são assumidas como constantes, como já mencionado na Sub-secção 5.3.2.5.

A Equação (5.30) poderá ser simplificada da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 & \frac{(\theta_{ar} C_{ary})_{i,t+1} - (\theta_{ar} C_{ary})_{i,t}}{\Delta t} + \frac{1}{\Delta t} \left[\left(\theta_{LFNA} \frac{1}{K_{ar-LFNA} y} C_{ary} \right)_{i,t+1} - \left(\theta_{LFNA} C_{LFNA} y \right)_{i,t} \right] + \\
 & + \frac{1}{\Delta t} \left[\left(\theta_{\acute{a}gua} \frac{1}{K_{ar-\acute{a}gua} y} C_{ary} \right)_{i,t+1} - \left(\theta_{\acute{a}gua} C_{\acute{a}gua} y \right)_{i,t} \right] + \\
 & + \frac{\rho_b}{\Delta t} \left[\left(\frac{1}{K_{ar-\acute{a}gua} y} K_{solo-\acute{a}gua} y C_{ary} \right)_{i,t+1} - (C_{solo} y)_{i,t} \right] = \\
 & + \frac{\lambda_{ar}}{\Delta x_i} \left[\frac{(C_{ar,i} + C_{ar,i+1})_{t+1}}{2} \frac{(P_{i+1} - P_i)_{t+1}}{\Delta x_i} - \frac{(C_{ar,i-1} + C_{ar,i})_{t+1}}{2} \frac{(P_i - P_{i-1})_{t+1}}{\Delta x_i} \right] + \\
 & + \frac{1}{\Delta x_i} \left[\frac{(D_{aryxx}^h \theta_{ar,i} + D_{aryxx}^h \theta_{ar,i+1})_{t+1}}{2} \frac{(C_{ary,i+1} - C_{ary,i})_{t+1}}{\Delta x_i} - \frac{(D_{aryxx}^h \theta_{ar,i-1} + D_{aryxx}^h \theta_{ar,i})_{t+1}}{2} \frac{(C_{ary,i} - C_{ary,i-1})_{t+1}}{\Delta x_i} \right] \quad (5.32)
 \end{aligned}$$

A resolução do conjunto de equações não lineares pode ser feita através de diversos *softwares* comerciais, como é exemplo o “Harwell Sparce Matrix Package”.

A verificação da conservação de massa pode ser calculada como uma medida da capacidade do simulador para resolver correctamente a equação de transporte.

Nos ensaios de laboratório em coluna pode admitir-se que o tensor de dispersão da fase gasosa é constante e que apenas varia, em cada elemento da malha, a fracção volumétrica da fase gasosa em consequência da contínua volatilização do LFNA. Assim, à medida que a fracção

volumétrica do LFNA vai tendendo para zero, vai aumentando a fracção volumétrica da fase gasosa, em iguais proporções.

A Equação (5.32) pode, por sua vez, ser ainda simplificada da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 & \frac{(\theta_{ar} C_{ary})_{i,t+1} - (\theta_{ar} C_{ary})_{i,t}}{\Delta t} + \frac{1}{\Delta t} \left[\left(\theta_{LFNA} \frac{1}{K_{ar-LFNA y}} C_{ary} \right)_{i,t+1} - (\theta_{LFNA} C_{LFNA y})_{i,t} \right] + \\
 & + \frac{1}{\Delta t} \left[\left(\theta_{\acute{a}gua} \frac{1}{K_{ar-\acute{a}gua y}} C_{ary} \right)_{i,t+1} - (\theta_{\acute{a}gua} C_{\acute{a}gua y})_{i,t} \right] + \\
 & + \frac{\rho_b}{\Delta t} \left[\left(\frac{1}{K_{ar-\acute{a}gua y}} K_{solo-\acute{a}gua y} C_{ary} \right)_{i,t+1} - (C_{solo y})_{i,t} \right] = \\
 & + \frac{\lambda_{ar}}{2 \Delta x_i^2} \left[\left(C_{ary, i} P_{i+1} - C_{ary, i} P_i + C_{ary, i+1} P_{i+1} - C_{ary, i+1} P_i \right)_{t+1} - \right. \\
 & \left. \left(C_{ary, i-1} P_i - C_{ary, i-1} P_{i-1} + C_{ary, i} P_i - C_{ary, i} P_{i-1} \right)_{t+1} \right] + \\
 & + \frac{1}{2 \Delta x_i^2} \left[\left(D_{aryxx}^h \theta_{ar, i} C_{ary, i+1} - D_{aryxx}^h \theta_{ar, i} C_{ary, i} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + D_{aryxx}^h \theta_{ar, i+1} C_{ary, i+1} - D_{aryxx}^h \theta_{ar, i+1} C_{ary, i} \right)_{t+1} - \right. \\
 & \left. \left(D_{aryxx}^h \theta_{ar, i-1} C_{ary, i} - D_{aryxx}^h \theta_{ar, i-1} C_{ary, i-1} \right) \right. \\
 & \left. + D_{aryxx}^h \theta_{ar, i} C_{ary, i} - D_{aryxx}^h \theta_{ar, i} C_{ary, i-1} \right)_{t+1} \left. \right] \quad (5.33)
 \end{aligned}$$

A Equação (5.33) resolvida em ordem a $(C_{ary})_{i,t+1}$, conduz à Equação (5.34)

$$\begin{aligned}
 & \left[\left(\theta_{ar,i} + \theta_{LFNA,i} \left(\frac{1}{K_{ar-LFNA y}} \right)_i + \theta_{\acute{a}gua} \left(\frac{1}{K_{ar-\acute{a}gua y}} \right)_i + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \left(\frac{\rho_b}{K_{ar-\acute{a}gua y}} K_{solo-\acute{a}gua y} \right)_i \right)_{t+1} \right] 2 \Delta x_i^2 - \\
 & \frac{\left[(\theta_{ar} C_{ary})_i + (\theta_{LFNA} C_{LFNA y})_i + (\theta_{\acute{a}gua} C_{\acute{a}gua y})_i + (\rho_b C_{solo y})_i \right]_t}{\Delta t} 2 \Delta x_i^2 = \\
 & \hspace{20em} (5.34)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \lambda_{ar} \left[C_{ary,i} (P_{i+1} + P_{i-1} - 2P_i) + C_{ary,i+1} (P_{i+1} - P_i) - C_{ary,i-1} (P_i - P_{i-1}) \right]_{t+1} + \\
 & \left[\begin{aligned}
 & C_{ary,i+1} (D_{aryxx}^h \theta_{ar,i} + D_{aryxx}^h \theta_{ar,i+1}) + \\
 & C_{ary,i} (-2D_{aryxx}^h \theta_{ar,i} - D_{aryxx}^h \theta_{ar,i+1} - D_{aryxx}^h \theta_{ar,i-1}) - \\
 & C_{ary,i-1} (-D_{aryxx}^h \theta_{ar,i-1} - D_{aryxx}^h \theta_{ar,i})
 \end{aligned} \right]_{t+1}
 \end{aligned}$$

que, por sua vez, se reduz à Equação (5.35)

$$\begin{aligned}
 (C_{ar,y,i})_{t+1} = & \frac{\left[\lambda_{ar} [C_{ar,y,i+1} (P_{i+1} - P_i) - C_{ar,y,i-1} (P_i - P_{i-1})]_{t+1} + \right. \\
 & + \left(C_{ar,y,i+1} (D_{ar,y,xx}^h \theta_{ar,i} + D_{ar,y,xx}^h \theta_{ar,i+1}) - \right. \\
 & \left. \left. C_{ar,y,i-1} (-D_{ar,y,xx}^h \theta_{ar,i-1} - D_{ar,y,xx}^h \theta_{ar,i}) \right)_{t+1} + \right. \\
 & \left. + \frac{((\theta_{ar} C_{ar,y,i})_i + (\theta_{LFNA} C_{LFNA,y})_i + (\theta_{\acute{a}gua} C_{\acute{a}gua,y})_i + (\rho_b C_{solo,y})_i)_t}{\Delta t} \right] 2 \Delta x_i^2}{\left[\left(\theta_{ar,i} + \theta_{LFNA,i} \left(\frac{1}{K_{ar-LFNA,y}} \right)_i + \theta_{\acute{a}gua} \left(\frac{1}{K_{ar-\acute{a}gua,y}} \right)_i + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \left(\frac{\rho_b}{K_{ar-\acute{a}gua,y}} K_{solo-\acute{a}gua,y} \right)_i \right)_{t+1} \right] 2 \Delta x_i^2 -} \\
 & - \lambda_{ar} (P_{i+1} + P_{i-1} - 2P_i)_{t+1} - \left(\begin{array}{l} -2D_{ar,y,xx}^h \theta_{ar,i} - D_{ar,y,xx}^h \theta_{ar,i+1} \\ D_{ar,y,xx}^h \theta_{ar,i-1} \end{array} \right)_{t+1}
 \end{aligned}
 \tag{5.35}$$

5.3.4 – Verificação do Modelo

A simulação numérica efectuada neste trabalho foi verificada por comparação com a simulação unidimensional de Rathfelder *et al.* (1991) para as mesmas condições e parâmetros e para um mesmo composto orgânico volátil. Contudo, apesar de não ter sido efectuada, poder-se-ia comparar os resultados obtidos na simulação efectuada com os das expressões analíticas, o que permitiria demonstrar a validade das soluções a partir das equações de transporte na ausência de partição do contaminante. Por sua vez, a comparação com resultados experimentais obtidos em ensaios de laboratório em coluna permitiria demonstrar a capacidade do modelo para prever o transporte dos contaminantes entre a fase LNA e a fase gasosa móvel em idênticas circunstâncias.

Os parâmetros utilizados e as condições estipuladas para a simulação realizada são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros e condições utilizadas na simulação

Condições experimentais	
Viscosidade da fase gasosa ($\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$1,78 \times 10^{-4}$
Pressão atmosférica ($\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-2}$)	$1,0130 \times 10^6$
Fluxo de ar (mL.min^{-1})	-----
Velocidade de Darcy (cm.min^{-1})	0,337
Variação da pressão ao longo da coluna (atm.cm^{-1})	1×10^{-5}
Pressão no topo da coluna ($\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-2}$)	-----
Cálculo algébrico	
Intervalo de tempo (s)	30
Espaçamento (cm)	0,5
Volume de ar em cada divisão da coluna (mL)	-----
Volume de água em cada divisão da coluna (mL)	-----
Volume de solo em cada divisão da coluna (g)	-----
Características do reactor – coluna – provete	
Altura da coluna (cm)	50
Diâmetro da coluna (cm)	-----
Secção (cm^2)	-----
Volume de ar na coluna (mL)	-----
Volume total da coluna (mL)	-----
Características do solo	
Permeabilidade do solo ao ar (cm^2)	$1,00 \times 10^{-7}$
Dispersividade longitudinal (cm)	1
Dispersão cinemática ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$)	1,89
Massa de solo (g)	-----
Volume das partículas sólidas (mL)	-----
Porosidade (-)	0,4
Fracção de ar nos vazios (-)	1
Fracção de água nos vazios (-)	0
Massa volúmica do solo (g.cm^{-3})	-----
Densidade das partículas sólidas	-----
Volume de vazios (mL)	-----
Volume ocupado por ar (mL)	-----
Volume ocupado por água (mL)	-----
Dados relativos aos contaminantes	
Constante de Henry (atm.L.g^{-1})	-----
Coefficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	0,0315
Massa molar (g.mol^{-1})	-----
Pressão de vapor ($20^\circ\text{C} - \text{atm}$)	-----
C_{ads} (mg.g^{-1})	-----
Volume utilizado (mL)	-----
Concentração inicial (mg.L^{-1})	$1,98 \times 10^2$
Quantidade de substância na mistura líquida (mol)	-----
Fracção molar da substância na mistura líquida (-)	-----
Pressão parcial ($20^\circ\text{C} - \text{atm}$)	-----
Constantes	
Constante dos gases ($\text{atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) a 293 K	0,08206

A partir dos parâmetros e condições apresentados na Tabela 5.1 a simulação realizada (vd. Anexo I) permitiu representar a variação da fracção de contaminante em função da posição na coluna para o caso de um problema de advecção-dispersão ao fim de 20 minutos, conforme se expõe na Figura 5.1.

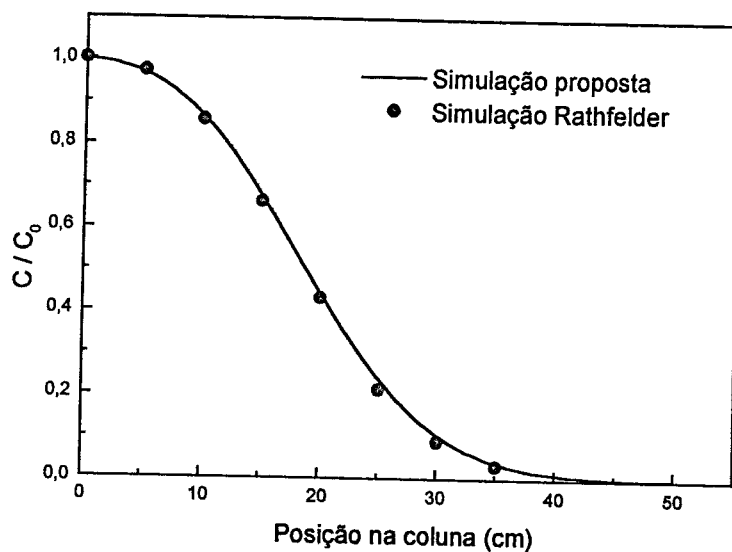


Figura 5.1 – Comparação da simulação realizada com a simulação de Rathfelder *et al.* (1991).

De acordo com a Figura 5.1, o ajuste das simulações é muito próximo o que significa que a modelação está correcta para a resolução da equação de transporte, de acordo com os pressupostos de Rathfelder *et al.* (1991).

CAPÍTULO 6

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PARA SIMULAÇÃO DA (DES)CONTAMINAÇÃO DE SOLOS

6.1 – INTRODUÇÃO

A escolha apropriada, em termos de benefício/custo, da tecnologia de tratamento de solos contaminados a utilizar numa situação específica, exige o conhecimento dos contaminantes e dos solos. Uma possível hipótese de análise é a modelação física, porque permite criar condições semelhantes às pretendidas e seguir passo a passo todo o processo, quer na contaminação, quer na descontaminação. Esta modelação permite ainda adquirir sensibilidade para os problemas, raciocínio científico e conhecimento prático para a abordagem de situações reais de contaminação, permitindo assim, dentro de certos limites, prever o comportamento dos contaminantes num sistema-solo de características definidas.

O interesse da modelação física é tanto maior quanto maiores forem as insuficiências e limitações inerentes à modelação matemática. Esta última tem a vantagem de ser mais rápida e económica, uma vez desenvolvido o modelo matemático. Porém, a aferição e a validação da

modelação matemática, a obtenção de parâmetros, o estudo de processos físicos e o estudo de previsão exigem a modelação física.

Neste trabalho a modelação laboratorial tem por objectivo principal simular os processos mencionados no Capítulo 4 que ocorrem durante a contaminação do solo pela presença de uma zona onde existem contaminantes na fase LNA e que por volatilização e pela existência de um gradiente de pressão migram no solo, já na fase gasosa, interagindo com as partículas sólidas, a matéria orgânica e a água. A modelação laboratorial tem ainda por objectivo simular os processos que ocorrem durante a descontaminação, quando o solo é sujeito a ventilação forçada.

Neste Capítulo procede-se à descrição detalhada do projecto do sistema, da escolha criteriosa dos materiais e da construção do sistema. Por último, aborda-se o funcionamento deste, o controlo dos parâmetros essenciais e a sua verificação.

6.2 – PROJECTO DO SISTEMA

O projecto do sistema iniciou-se no Departamento de Geotecnia do LNEC, com base num esboço inicial definido pela autora do presente trabalho.

Pretendia-se uma câmara que tivesse capacidade de adaptação a diferentes etapas de utilização. A versatilidade exigida à câmara consistia na possibilidade de utilização na reconstituição de provetes em laboratório de diversos solos incoerentes ou coesivos, por técnicas de pluviação e técnicas de compactação por apiloamento ou compressão, de modo a otimizar as potencialidades de um equipamento, simultaneamente, molde de reconstituição e reactor da simulação (designado neste trabalho, simplesmente, por reactor).

Tendo em vista a compactação das amostras por apiloamento, o reactor foi pensado de modo a assemelhar-se ao molde pequeno do ensaio Proctor (E 197 – LNEC), mas com altura superior ao dobro do especificado para este ensaio.

Posteriormente, com ideias mais concretas foi solicitada ao Centro de Projecto e Construção de Equipamento do LNEC a realização de um esboço do equipamento. Este esboço foi sendo sucessivamente melhorado, resultando no projecto final dos reactores e de todas as peças

acessórias necessárias às diferentes fases de utilização, assim como um suporte para transporte dos reactores, o que se veio a verificar muito útil e prático.

Por fim, já no Centro de Investigação em Química da Faculdade de Ciência da Universidade do Porto veio-se a completar o sistema de simulação de modo a que fosse possível modelar laboratorialmente a maior diversidade de condições possíveis. Esta tarefa manifestou-se muito interactiva, pela necessidade de uma grande capacidade imaginativa que desse resposta às necessidades técnicas e que antecipasse as dificuldades que poderiam surgir no decurso do trabalho. Apesar de todos os cuidados tidos desde o início do projecto, englobando análises comparativas com outros estudos, durante o decurso do trabalho laboratorial houve necessidade de proceder a pequenas adaptações do projecto e do próprio sistema. Essas alterações, especialmente no que concerne à selecção do processo de geração do gradiente de pressão, foram inseridas à medida que imprevistos iam surgindo, tendo-se obtido no final um sistema optimizado, ligeiramente diferente do inicialmente projectado.

Durante toda a fase de projecto foi-se tendo em atenção vários requisitos operacionais do sistema de simulação, de modo que a sua eventual influência sobre os processos a estudar pudesse ser considerada insignificante.

6.2.1 – Reactores

Os reactores são elementos constituintes do sistema que têm de ser versáteis e estanques, já que, se pretendia trabalhar com gases, cujas fugas são difíceis de detectar num sistema sujeito a pressões negativas, como é caso do vácuo. Assim, os reactores são constituídos por diversas peças individuais que encaixam e enroscam, rigorosamente, umas nas outras e que possuem anilhas de *Teflon* (exterior) e *o-rings* de *Viton* (interior) para garantir a sua estanqueidade.

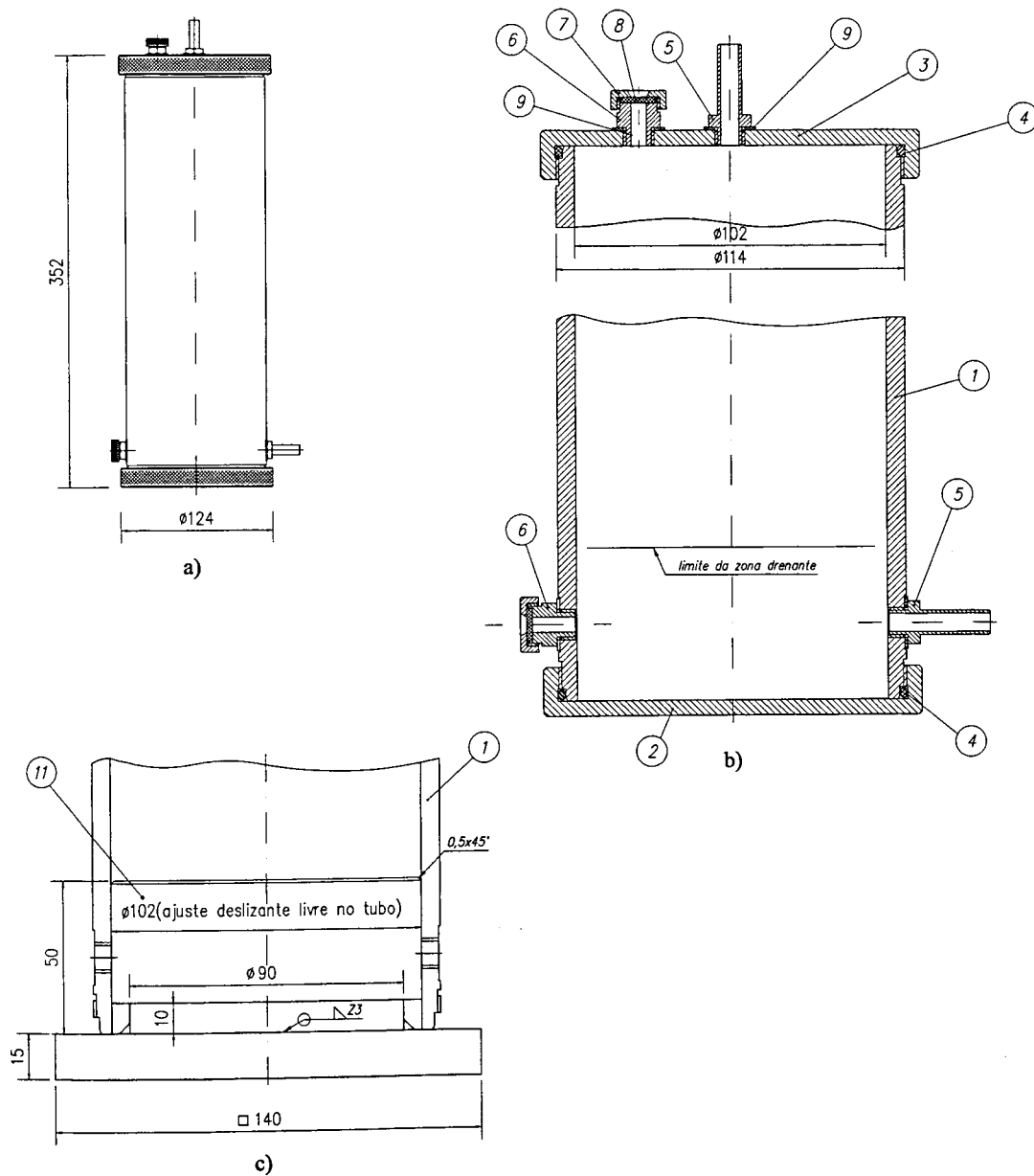
O corpo do reactor (vd. Figura 6.1 a) consiste num cilindro de diâmetro interno de 102 mm e com a altura de 342 mm, com extremidades roscadas onde se adaptam duas tampas únicas com características próprias e diferentes para o topo e para a base (vd. Figura 6.1 b). O corpo do reactor tem junto à base uma zona de recolha/injecção, designada por porta, e que possui dois septos sobrepostos de 11 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, e uma zona para ligação ao sistema. A tampa superior possui, à semelhança do corpo do reactor, uma zona de recolha/injecção e uma zona de ligação ao sistema (vd. Figura 6.1 c). Nas duas tampas existe um

rasgo interior, em degrau, onde se encaixa um *o-ring* de dimensões 110 mm de diâmetro externo e de 4 mm de espessura. Quando fechado o reactor mede entre as extremidades das tampas 352 mm.

Para a utilização do reactor como molde para reconstituição de provetes por apiloamento, projectou-se uma base perfeitamente adaptável à parte inferior do reactor e que tem por objectivo facilitar a reconstituição de um provete sem risco de tombamento (vd. Figura 6.1 c). Esta base penetra no reactor 50 mm e constitui um suporte seguro, conforme pode ser observado na Figura 6.1.

Para solos incoerentes secos mal graduados recorreu-se ao chuveiro LNEC (ver Bilé Serra, 1998), como será referido no Capítulo 9.

A idealização e o projecto do reactor tiveram como principal objectivo garantir a repetibilidade das características dos provetes para os ensaios sempre que fossem preparados nas mesmas condições.



4	Anilha	Teflon	9	
2	Septo	Viton	8	
2	Tampa da porta	Inox AISI 316	7	
2	Porta de injeção/recolha	Inox AISI 316	6	
2	Acessório de ligação ao sistema	Inox AISI 316	5	
2	O'ring 110x4	Viton	4	
1	Tampa sup. do reactor	Inox AISI 316	3	
1	Tampa inf. do reactor	Inox AISI 316	2	
1	Cilindro do reactor	Inox AISI 316	1	Tubo $\varnothing 102,3/114$; AISI 316
QUANT.	DESIGNAÇÃO	MATERIAL	PEÇA	OBSERVAÇÕES

Figura 6.1 – Desenhos do reactor com identificação das diferentes peças. Desenho da base para compactação do solo e do modo de encaixe no reactor.

6.2.2 – Sistema de Simulação

O projecto final do sistema de simulação foi pensado de modo que tivesse várias unidades e que pudesse funcionar durante os períodos quentes e frios a temperatura constante. No Verão, a temperatura era assegurada por um banho onde mergulhavam apenas os reactores e no Inverno, Primavera e Outono idealizou-se um esquema de estufa envolvente de todo o sistema de simulação, com uma fonte de calor termostática para homogeneização e controlo da temperatura do ar.

O sistema de simulação (vd. Figura 6.2) foi projectado com dois troços comuns e três linhas distintas, ligadas cada uma a um reactor e individualizadas por válvulas que permitissem, não só o funcionamento do sistema em circuito fechado ou aberto, conforme se pretenda simular contaminação ou descontaminação, respectivamente, mas também a selecção de linha e respectivo reactor a funcionar.

O troço comum mais importante, considerado o coração do sistema, foi projectado com uma bomba de vácuo e um fluxómetro com uma válvula de agulha para regular o fluxo, e dois níveis de válvulas para seleccionar o modo circuito fechado/aberto e para definir o sentido da circulação do ar no sistema. Posteriormente, este troço foi complementado com uma entrada de ar comprimido para injeção de ar no sistema, regulada por um manómetro e uma válvula de regulação fina.

O segundo troço comum, não é imprescindível para o funcionamento do sistema, mas foi idealizado para a recolha de amostras de gás e seu armazenamento temporário até à análise da amostra em caso de descontaminação (circuito aberto).

As três linhas distintas foram idealizadas de modo a ligarem directamente ao troço comum principal. Para seleccionar a linha a funcionar estabeleceu-se um pequeno troço com dois níveis de válvulas. Este pequeno troço está incluído no troço comum, em duas das linhas individualizadas.

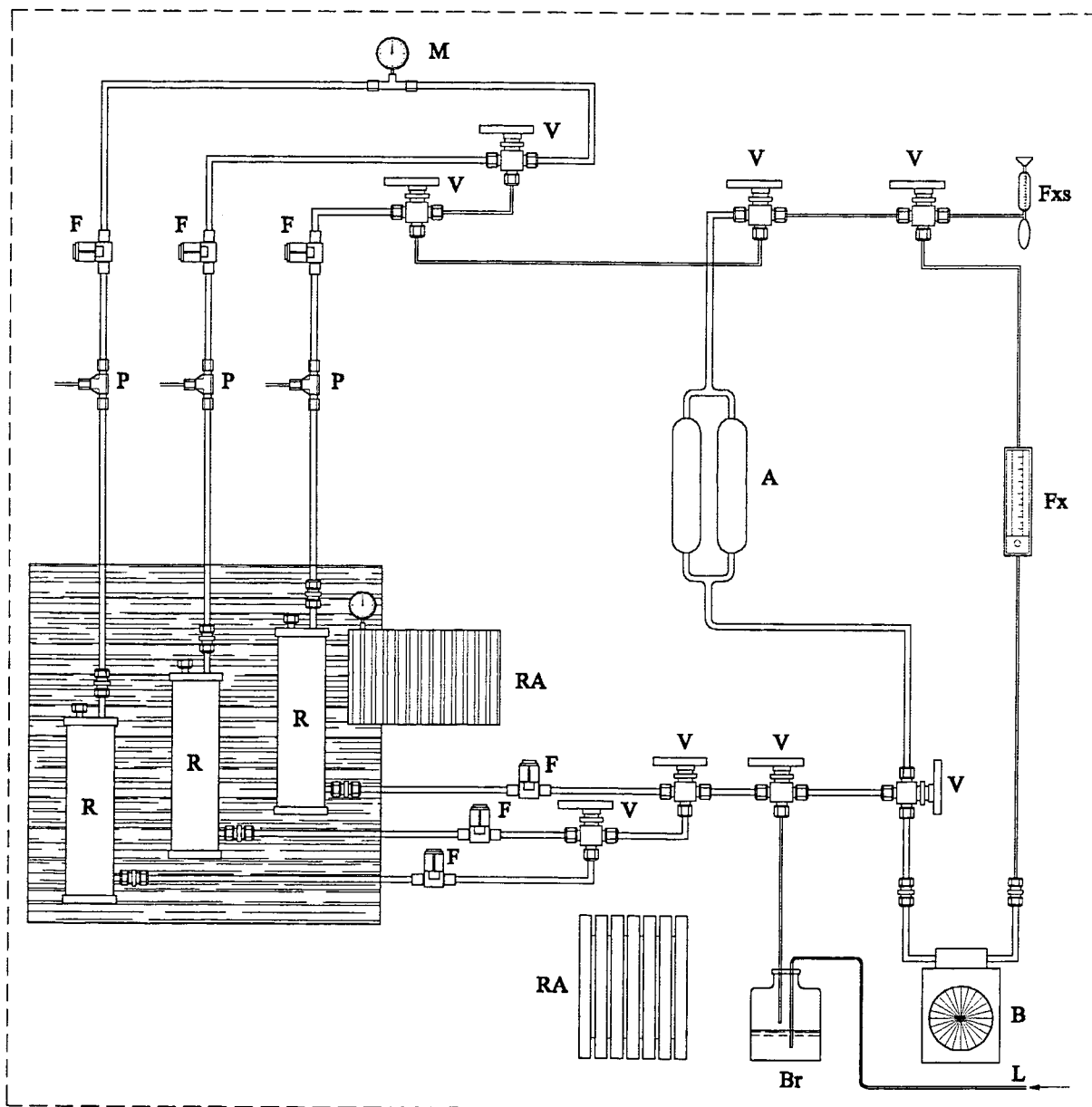
Devido à complexidade do sistema foi preciso estudar a influência do sentido do fluxo de ar, de maneira a criar situações de estrangulamento e de irreversibilidade. Por segurança, optou-se por colocar em cada linha filtros de poeiras, acima e abaixo dos reactores. Para controlar a variação

de pressão durante um ensaio, colocou-se um manómetro de pressão numa das linhas. Assim, pode evitar -se que a geração de pressões demasiado elevadas, em caso de algum problema, ponha em risco qualquer troço do sistema. Também por segurança, optou-se por colocar na saída do efluente um fluxómetro de bolha de sabão para medição dos caudais mais baixos.

Nas zonas de recolha de gases em circuito fechado foram colocadas, em cada linha, acima dos reactores, portas de amostragem munidas de septos para recolha de amostras com seringa de gases, com válvula de segurança.

Na zona de entrada do sistema incluiu-se um borbulhador para humedificação do ar à entrada do sistema, a funcionar opcionalmente.

O esquema do sistema de simulação projectado está esquematicamente representado na Figura 6.2. Nesta figura são também apresentados os esquemas para funcionamento em período quente e em período frio e ainda todas as partes constitutivas e diferentes peças planeadas.



A – Ampola de recolha

B – Bomba de vácuo

Br – Borbulhador

F – Filtro de poeiras

Fx – Fluxómetro com válvula de agulha

Fxs – Fluxómetro de bolha de sabão

L – Linha de ar comprimido

M – Manómetro

P – Porta

R – Reactor

RA – Refrigeração/Aquecimento

V – Válvula de três entradas

Figura 6.2 – Esquema do sistema de simulação.

6.3 – ESCOLHA DOS MATERIAIS

Previamente à construção do sistema de simulação procedeu-se a uma exaustiva pesquisa bibliográfica (por exemplo, Bianchi-Mosquera e Mackay, 1992; McCaulou et al., 1996 e Ram, 1997) acerca do comportamento dos diferentes materiais potencialmente utilizáveis (por exemplo, vários polímeros e metais), de modo a seleccionar os menos reactivos com os compostos a manipular no trabalho experimental.

Esta preocupação justifica-se porque os BTEX são solventes e, como grande parte dos solventes, atacam um número significativo de materiais disponíveis para a construção do sistema. No caso dos polímeros, os BTEX têm a particularidade de serem compostos orgânicos do mesmo género e, por isso, interactuam e atacam a maioria destes materiais degradando-os (amolecimento, inchamento e possível ruptura). Por outro lado, as reacções químicas desenvolvidas no contacto entre os BTEX e os metais favorecem a corrosão destes.

Pelos motivos apresentados, os materiais a seleccionar para o equipamento teriam de ser suficientemente inertes e resistentes aos contaminantes a utilizar, garantindo assim a sua isenção como fonte de contaminação e de degradação do sistema durante o período do estudo, principalmente das peças fundamentais e de aparelhos de medição.

Em Portugal o factor económico assume, muitas vezes, relevância fundamental no desenvolvimento de trabalhos de investigação. Porém, há que ter em mente que soluções economicamente atractivas para a execução de equipamentos necessários à investigação podem traduzir-se num comprometimento dos objectivos destes, particularmente quando, como no caso do trabalho em causa, é sabido que os BTEX em fase gasosa ou aquosa podem afectar a integridade dos materiais. Por isso, neste trabalho a selecção dos materiais a utilizar na construção do equipamento resultou de uma reflexão profunda entre a eficácia e o custo dos mesmos para os objectivos a atingir.

Por último, chegou-se à conclusão que os melhores materiais a utilizar seriam o *Teflon* e o *Viton*, o aço inoxidável 316 e em certas circunstâncias, em que a resistência do material não fosse obrigatória, poder-se-ia utilizar vidro.

6.4 – CONSTRUÇÃO DO SISTEMA

O sistema de simulação foi construído tendo em atenção os requisitos operacionais para não influenciar os processos em estudo.

Os materiais, aparelhos e acessórios adquiridos para a construção do sistema, de acordo com o projecto, foram os seguintes: uma bomba com diafragma em *Teflon* quimicamente inerte da marca KNF; um fluxómetro muito sensível em vidro, *Teflon*, aço inoxidável 316 e safira com válvula de agulha para ajuste de fluxo da marca Coler Parmer; um manómetro de aço inoxidável; um sistema de ar comprimido com manómetro e válvulas de controlo da marca Ar Líquido; um borbulhador em vidro da marca La-Pha-Pac; oito válvulas de três entradas em aço inoxidável 316 da marca Swalokg; três uniões em T ¼" ¼"/amostrador em aço inoxidável 316 da marca Supelco; três conectores ¼" ¼", três adaptadores ¼" 8 mm, seis uniões rectas 8 mm 8 mm, catorze uniões rectas ⅛" ⅛", seis filtros de poeiras, uma união em T com saídas 8 mm 8 mm, tudo em aço inoxidável 316 da marca Swalokg; septos em *Teflon* e *Viton* da marca Supelco; *o-ring* em *Viton* da marca SIMRIT; aço inoxidável em varão SANMAC 316L e em tubo AISI 316L; tubagem em *Teflon* e em aço inoxidável; ampolas em vidro com portas de amostragem da marca Supelco; placa de alumínio de 0,35 mm de espessura; entre outras peças e acessórios.

Os reactores foram construídos no Centro de Projecto e Construção de Equipamento do LNEC (sob a supervisão da autora do presente trabalho), obedecendo ao projecto. As Figuras 6.3 a 6.5 mostram os reactores, o suporte para transporte e as diferentes peças acessórias.

Por sua vez, o sistema de simulação foi montado no Departamento de Química da FCUP, pelo facto de ser aí que este sistema ficaria a funcionar.

A montagem foi realizada sobre um painel de alumínio resistente ao esforço da manobra das válvulas e que suportasse o peso do equipamento nele implantado. Por uma questão de segurança, o painel foi instalado numa *hotte*.



Figura 6.3 – Aspecto dos reactores, suporte para transporte e garras para manuseamento isolado.



Figura 6.4 – Reactores e respectivo suporte para transporte, vistos de cima.



Figura 6.5 – Peças acessórias do reactor, necessárias à reconstituição de provetes. Base de compactação e protecções das extremidades do reactor durante esta fase.

A montagem final é apresentada na Figura 6.6. Conforme se observa nesta figura, em grande parte do sistema apenas se consegue ver os manípulos das válvulas, o fluxómetro e o sistema de ampolas em vidro, encontrando-se todo o equipamento e tubagem na outra face do painel. Grande parte das três linhas individualizadas estão na frente do painel e junto aos reactores, tendo sido identificadas por cores (azul, verde e amarelo), uma das formas mais práticas de evitar erros de montagem e de funcionamento. Por sua vez, os reactores foram colocados dentro de um contentor plástico para que se pudesse controlar a respectiva tubagem e, ao mesmo tempo, instalar a solução de arrefecimento por água (vd. Figura 6.7).

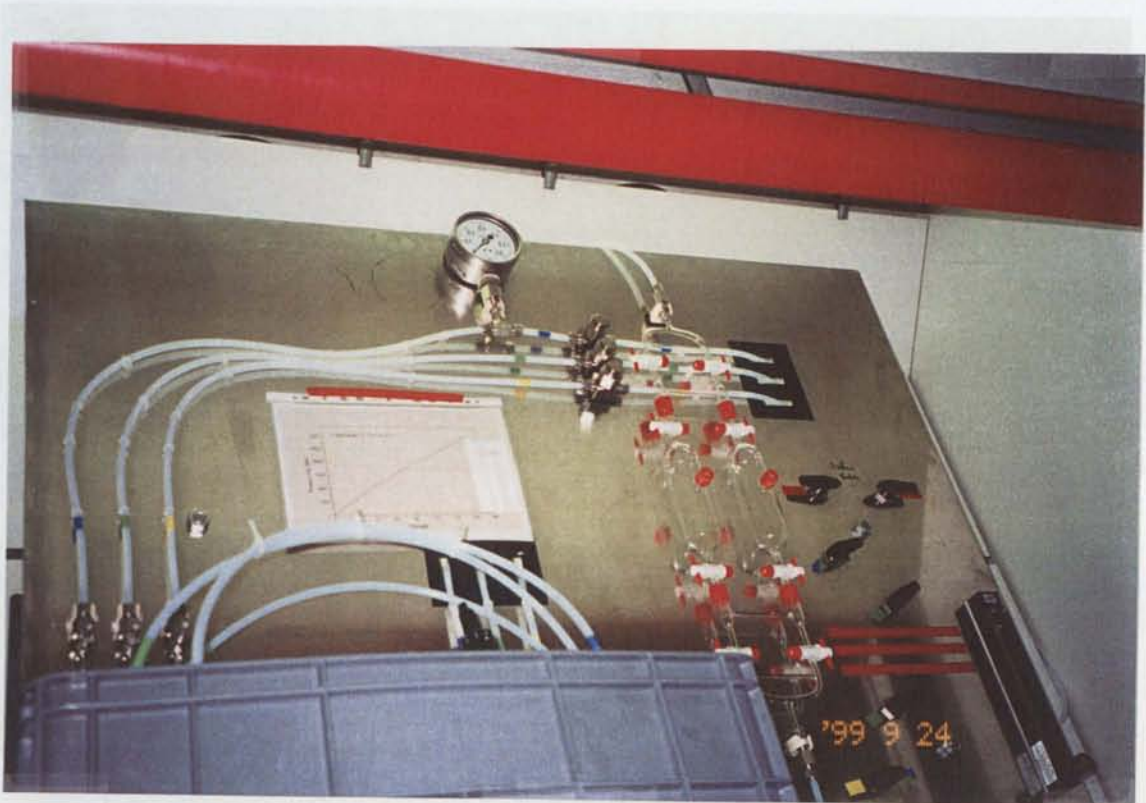


Figura 6.6 – Aspecto geral do sistema de simulação.

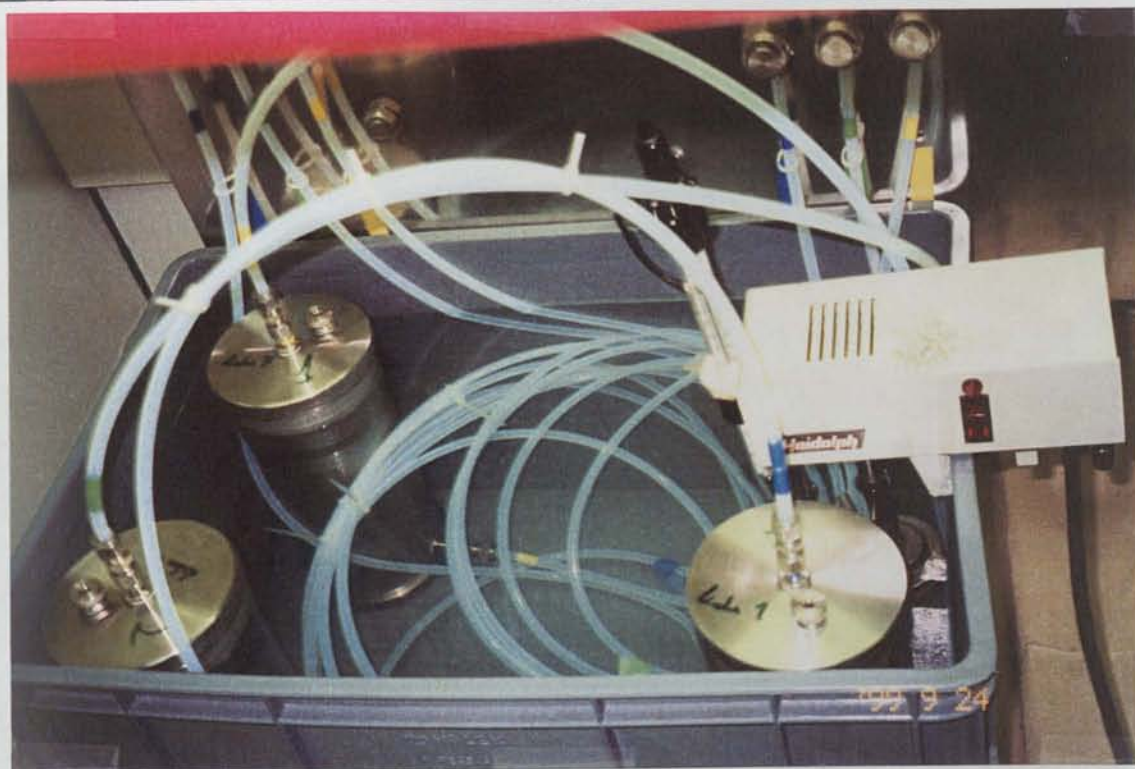


Figura 6.7 – Pormenor do acondicionamento dos reactores. Solução de refrigeração.

A Figura 6.8 mostra a disposição do sistema no interior da *hotte* e a fonte de calor termostática e temporizada para o aquecimento por estufa; este último equipamento está também visível na Figura 6.9.

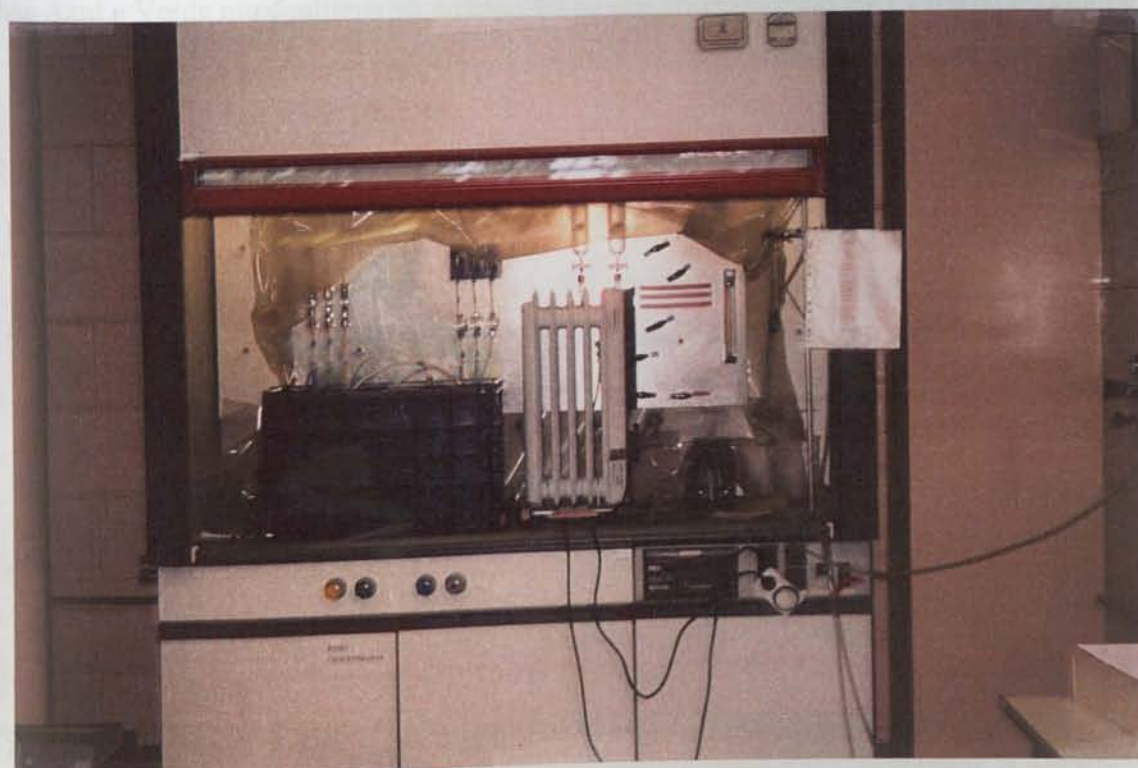


Figura 6.8 – Instalação do sistema de simulação no interior da *hotte*.



Figura 6.9 – Solução de aquecimento por estufa.

As Figuras 6.10 a 6.13 apresentam pormenores do sistema de simulação.

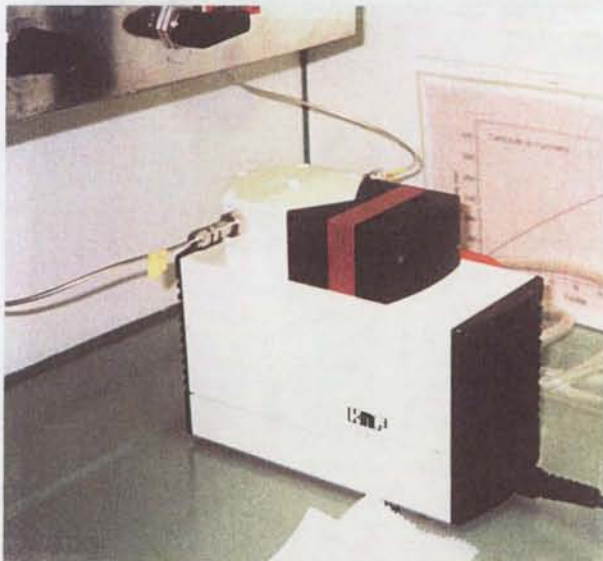


Figura 6.10 – Bomba de vácuo para circuito fechado.

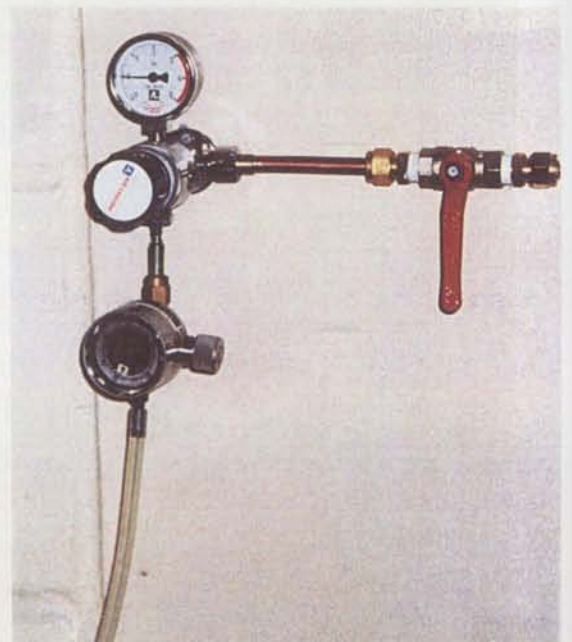


Figura 6.11 – Linha de ar comprimido, área de controlo de fluxos.

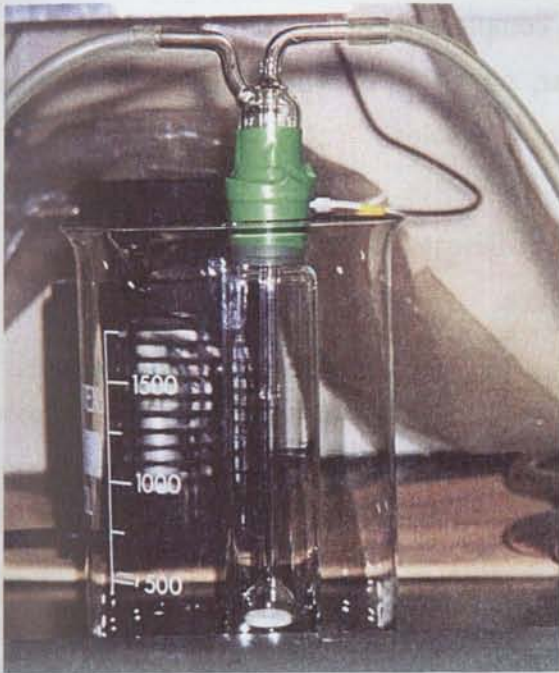


Figura 6.12 – Borbulhador.

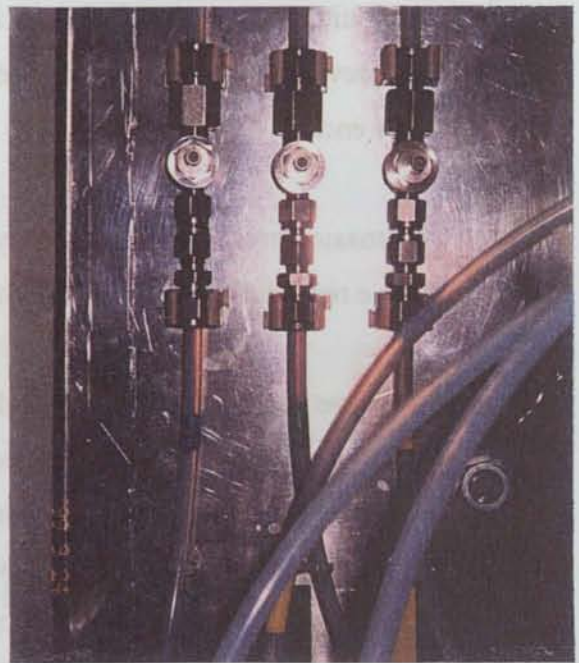


Figura 6.13 – Portas de amostragem.

Após a montagem do sistema foram contabilizados os volumes de ar de todas as peças e tubos em cada uma das linhas e os troços comuns para circuito fechado. A linha Azul totaliza 3094 mL, a linha Verde 3089 mL e a linha Amarela 3087 mL, enquanto o troço comum geral corresponde apenas a 0,74% do volume de cada uma das linhas, acrescentando-se no caso das linhas Azul e Verde um pequeno troço intermédio que corresponde a 0,16% do volume total.

6.5 – VERIFICAÇÃO DO SISTEMA

O sistema de simulação, depois de pronto, foi sujeito a um conjunto de testes, em que se verificaram todas as válvulas e sequências de funcionamento de cada linha, bomba, caudais, resposta do fluxómetro, estanqueidade dos reactores, estanqueidade do sistema em cada união e todas as operações possíveis de realizar.

A juntar a estas operações realizou-se um ensaio em circuito fechado numa das linhas, onde se injectou os BTEX e se verificou a sua evolução no tempo. Contudo, devido à calendarização dos ensaios programados a quantidade de BTEX injectada foi muito pequena e o tempo do ensaio insuficiente. Apesar de não se ter verificado qualquer perda, a confiança nos resultados obtidos não é total pelo curto período de ensaios. Por este motivo tencionava-se realizar, *a posteriori*, um

ensaio em circuito fechado em linha vazia, mais completo. No entanto, por motivos fora do alcance das previsões apenas foi possível realizar, no final, um ensaio em linha vazia nas condições dos ensaios de descontaminação realizados com solos.

Durante o ensaio preliminar, estudou-se o procedimento de recolha mais adequado à repetibilidade e reprodutibilidade nos resultados futuros.

Várias alternativas foram executadas, tendo-se procurado entender o significado das variações dos resultados de acordo com os procedimentos realizados. Com o sistema optimizado, procurou-se anteceder os eventuais problemas para cada ensaio programado. Apesar do grande cuidado posto em todas as manobras, surgiram durante os ensaios alguns problemas que obrigaram a recorrer a alternativas, tal como será referido no Capítulo 9. Durante a verificação do sistema foi necessário recorrer ao método analítico seleccionado para proceder à medição dos valores dos BTEX. Esse método analítico é a cromatografia gasosa e é abordado no capítulo seguinte.

CAPÍTULO 7

MÉTODO ANALÍTICO – CROMATOGRAFIA GASOSA

7.1 – INTRODUÇÃO À CROMATOGRAFIA GASOSA

O método analítico escolhido para a quantificação dos compostos em estudo designa-se por cromatografia gasosa. A cromatografia gasosa é um processo de separação de componentes individuais de misturas complexas em que o meio de arraste é um gás e que segue os passos apresentados na Figura 7.1.

O aparelho que realiza cromatografia gasosa designa-se por cromatógrafo e é composto por três partes distintas: o injector, a coluna e o detector. A amostra é introduzida no injector onde é sujeita a um fluxo de gás que a arrasta através da coluna, interagindo com a sua fase estacionária de forma mais ou menos prolongada, acabando por atingir o detector que gera um sinal, que depois de tratado produz um registo. A Figura 7.2 esquematiza o processo cromatográfico.

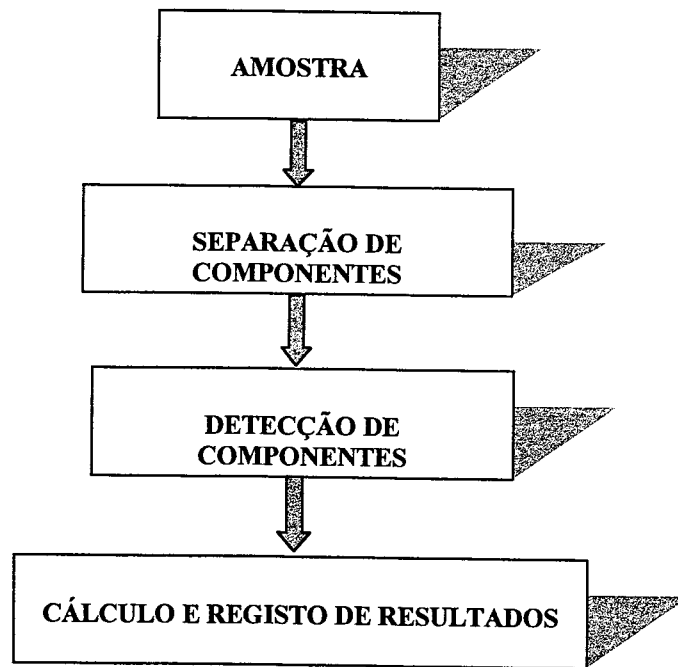


Figura 7.1 – Esquema do método cromatográfico.

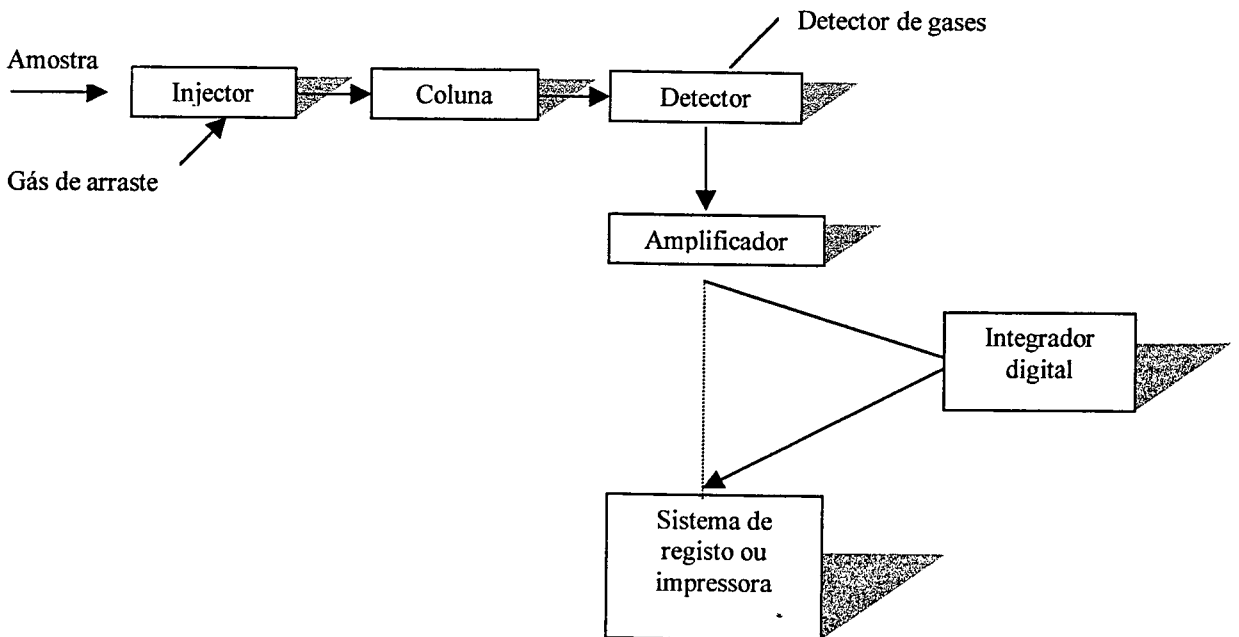


Figura 7.2 – Esquema do processo cromatográfico.

A principal parte do cromatógrafo é a coluna (ver Figuras 7.3 e 7.4), que se encontra instalada numa área designada por forno.

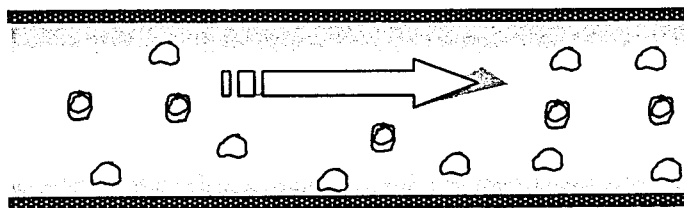


Figura 7.3 – Aspecto da coluna capilar de \varnothing 0,32 mm. Tubo revestido por uma fase estacionária, adsorvente, percolado pela fase gasosa e pelas substâncias.

A sua escolha depende das características das substâncias a analisar, que, por sua vez, vai condicionar muitas das variáveis a determinar e a fixar, bem como as opções a tomar. As colunas capilares são as mais avançadas e são constituídas por sílica fundida revestida com uma fase estacionária não polar (no presente caso). Estas colunas permitem uma separação mais eficiente dos compostos não polares de misturas complexas, como são os combustíveis.

A amostra é normalmente introduzida no gás de arraste através de uma seringa de capacidade da fracção do microlitro, no caso de um líquido, ou de muitos microlitros, no caso de um gás, via um septo específico que isola as condições do injector das exteriores ao aparelho.

O injector, o forno (a coluna) e o detector são aquecidos electricamente a temperaturas definidas pelo operador. No caso do forno podem estabelecer-se programas de aquecimento em degraus, patamares e rampas com taxas específicas de aumento de temperatura.

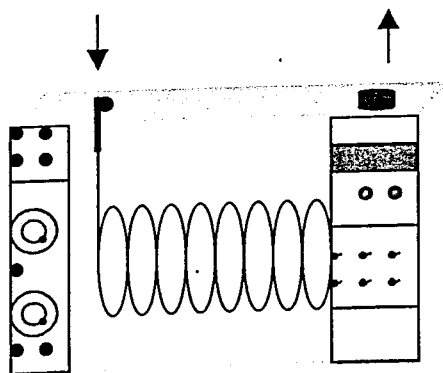


Figura 7.4 – Esquema fundamental de cromatógrafo. Entrada pelo injector, circulação pela coluna e saída após queima no detector.

A definição das temperaturas para as diferentes partes do cromatógrafo é fundamental nas análises das substâncias em estudo por cromatografia. A temperatura máxima deverá ser compatível com a coluna e com o septo, daí que a sua escolha seja feita de acordo com as substâncias e as temperaturas a estabelecer. Segundo as normas mais comuns em cromatografia, a temperatura do forno deverá ser de cerca de 50°C acima da temperatura do composto com mais elevado ponto de ebulição; enquanto que a do injector deverá ser 20°C superior à temperatura máxima do forno, a não ser que se pretenda que haja condensação antes da entrada da substância na coluna; por sua vez, é boa prática que a temperatura do detector esteja pelo menos 50°C acima da temperatura máxima da coluna para evitar possíveis condensações do efluente no seu interior e consequente deterioração. A velocidade e a eficiência da separação são dependentes da temperatura do forno e da velocidade da fase móvel. Por estas razões é necessário que o programa da temperatura, assim como as condições dos gases se mantenham para que haja repetibilidade nos resultados.

A separação das substâncias ao longo da coluna resulta destas terem solubilidades diferentes na fase estacionária. Aquelas com maior solubilidade na fase estacionária são retidas por mais tempo, demorando, também, mais tempo a serem eluídas. Apesar da coluna ser fundamental, o gás de arraste, que constitui a fase móvel (hélio, hidrogénio e azoto), é um componente crítico na cromatografia gasosa e deve ser o mais puro possível, enquanto que o fluxo de arraste depende do diâmetro da coluna e da interacção que se deseja que haja entre as substâncias transportadas pela fase móvel e a fase estacionária. A velocidade a que uma substância percorre a coluna pode ser calculada por

$$V \text{ (cm.s}^{-1}\text{)} = \frac{\text{comprimento da coluna (cm)}}{\text{tempo de eluição do pico da substância (s)}} \quad (7.1)$$

À medida que as diferentes substâncias vão sendo eluídas, alcançam o detector onde a sua presença é detectada e o sinal eléctrico produzido é amplificado e tratado. O registo da resposta do detector em função do tempo constitui o cromatograma (Figura 7.5). Pode ainda ser usado um integrador para calcular as quantidades relativas de cada substância na mistura injectada, entre outras tarefas.

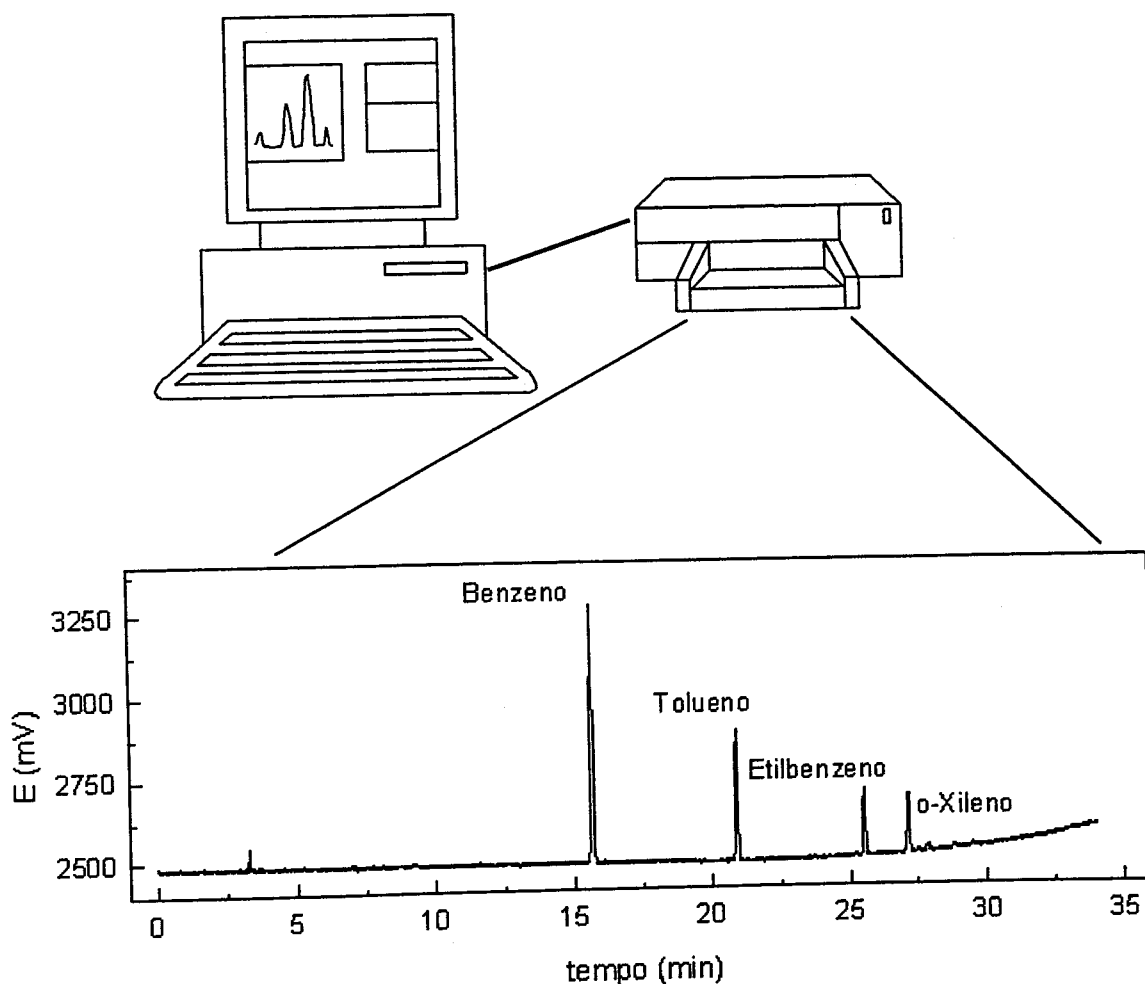


Figura 7.5 – Cromatograma tipo.

Para um aprofundamento no tema aconselha-se a consulta de Chaves das Neves e Costa Freitas (1996) ou uma bibliografia mais específica do tema, como aquela que se refere de seguida: Thomas e Delfino (1991), Supelco (1994 e 1995), Liikaler *et al.* (1996), Mackay *et al.* (1996), Moyer *et al.* (1996), Potter (1996), Supelco (1996), Banerjee e Gray (1997), Jonge *et al.* (1997), Ma *et al.* (1997), Peng e Wan (1997), Stuart *et al.* (1997), Supelco (1997a e 1997b) e Wang *et al.* (1997).

7.2 – CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO

7.2.1 – Descrição da Instalação

O aparelho de cromatografia gasosa encontra-se numa sala anexa ao laboratório de métodos instrumentais de análise do Departamento de Química da FCUP, onde foi instalado, numa das *hottes*, o sistema de simulação (Figura 7.6). O aparelho é alimentado por corrente eléctrica de 220 Watts e por um sistema em linha de gases: ar reconstituído, azoto e hidrogénio. As garrafas de ar reconstituído e de azoto encontram-se na mesma sala, enquanto a garrafa de hidrogénio está instalada no exterior do edifício, por exigências de segurança. Antes dos gases alcançarem o aparelho são várias as torneiras de segurança e os manómetros que vão controlando as pressões, para evitar problemas e descontrolo das pressões pré-estabelecidas. As pressões reguladas nos manómetros, junto ao aparelho, não podem oscilar, a não ser que deixe de haver gás nas garrafas. A instalação completa dos gases foi montada pela empresa Ar Líquido, a qual forneceu igualmente os gases.

O cromatógrafo gasoso é um Hewlett Packard 5890 Series II (Figura 7.7). O sistema de operação/controlo do aparelho pelo operador, assim como o *hardware* e o *software* para aquisição, tratamento, impressão e/ou registo (Figura 7.8) são, também, da Hewlett Packard. Conforme se pode ver a partir da Figura 7.6, a instalação não ocupa muito espaço, mas exige condições específicas para funcionamento do conjunto. Por exemplo, as duas saídas do aparelho, purga do septo e fracção rejeitada em modo *splitter*, foram entubadas e conduzidas à *hotte* mais próxima (vd. Figura 7.6) com o objectivo de evitar a contaminação da atmosfera do laboratório. Além disso, era necessário garantir um certo arejamento da sala durante a fase de análise.



Figura 7.6 – Aspecto geral da sala de análise.



Figura 7.7 – Cromatógrafo.



Figura 7.8 – Sistema de operação/controlo do cromatógrafo e sistema de tratamento e aquisição de dados.

7.2.2 – Descrição do Cromatógrafo e Condições de Análise

O cromatógrafo utilizado possui dois injectores e dois detectores diferentes; cada injector é ligado a um detector por uma coluna cromatográfica independente. O injector escolhido tem modo *split/splitless* e o detector é *FID* (detector de ionização por chama). O injector foi ajustado no modo *split* e instalou-se uma coluna capilar VOCOL, de marca Supelco, de 60 m × 0,32 mm × 1,8 μm.

Os gases escolhidos foram azoto (N45), ar reconstituído e hidrogénio, utilizados nas condições apresentadas na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Gases usados no cromatógrafo

Gás	Pressão à entrada (psi) ²⁴	Caudal (mL.min ⁻¹)	Caudal (mL.min ⁻¹)	Cromat. / Função
N45	20,5	Split 95,2 Purga 3,2	2,5 (35°C)	Coluna / gás arraste
Ar reconst.	-----	-----	400+27,5	Detector / gás auxiliar
H	-----	-----	30	Detector / gás combustão

²⁴ 1 bar = 14,5 psi

A razão de *split* estabelecida nas condições apresentadas na Tabela 7.1 foi de 39:1, o que significa que das 39 fracções injectadas apenas uma foi analisada e as restantes 38 foram rejeitadas.

Os volumes de amostras gasosas utilizados foram de 500 μL e de 50 μL , no caso de ensaios em reactores ou em *vials*/frascos, respectivamente, como será descrito nos Capítulos 9 e 10. Os volumes dos padrões líquidos variaram entre 0,1 e 10 μL , com volumes mais comuns entre 0,1 e 1 μL . Nestas injeções foram utilizadas seringas próprias, que serão apresentadas mais à frente.

As temperaturas seleccionadas para cada parte do aparelho foram ponderadas com base nas características das substâncias a estudar e desta forma estabeleceu-se para o injector 180°C, para o forno escolheu-se um programa de temperatura que variava entre 35 e 180°C e para o detector seleccionou-se 270°C (Tabela 7.2).

Tabela 7.2 – Temperaturas estabelecidas para o cromatógrafo

Parte do cromatógrafo	Temperaturas (°C)
Injector	180
Forno	35 num patamar de 4 min 35-180 em rampa de 5 °C min ⁻¹ 180 num patamar de 1 min
Detector	270

A operação e controlo das condições do cromatógrafo podem ser efectuadas directamente no aparelho, através do painel de controlo, ou no computador a que se encontra ligado, onde está instalado um programa de gestão de tarefas, que pode controlar o estabelecimento de programas de temperaturas, os modos de análise, o fecho e abertura de válvulas, a nomenclatura dos ficheiros, entre outros procedimentos; e que, simultaneamente, permite seguir os resultados das análises no monitor. Os sinais, depois de tratados por um integrador digital (*ChemStation*), são obtidos em papel ou em ficheiro. O *ChemStation* funciona em ambiente Windows.

Neste estudo optou-se por gerir as condições do aparelho e de análise a partir do computador, centralizando todo o tipo de operações no mesmo computador. Como excepção, restaram as instruções de início e de suspensão da análise, que eram dadas directamente no cromatógrafo.

7.3 – VERIFICAÇÃO DO MÉTODO

Antes de escolhidas as condições de análise, apresentadas no sub-capítulo anterior, foram consultados diversos catálogos de cromatografia com procedimentos de análise e condições para colunas semelhantes ou iguais à seleccionada para os mesmos compostos. De acordo com essas informações e após experiências realizadas no laboratório, com os BTEX, quer no estado de vapor, quer em soluções de metanol, foi possível ver o efeito da temperatura e da velocidade do gás de arraste na separação dos picos dos diferentes compostos e na optimização das análises. Depois de várias tentativas, optou-se pelo método em que a resposta fosse a mais precisa.

Durante as experiências laboratoriais analisou-se o comportamento dos compostos isolados ou em mistura no estado de vapor, quando a temperatura atmosférica aumentava ou diminuía, bem como o comportamento dos compostos nas misturas em metanol que funcionaram como padrões, em diferentes concentrações, para a aferição e determinação das rectas de calibração durante o estudo.

Na sequência desta experimentação, concluiu-se que quanto menos voláteis fossem os compostos, maior a dificuldade em extrair amostras no estado de vapor com repetibilidade, necessitando-se para tal de se criar um efeito de mistura. O mesmo se verificou para períodos mais frios, em que os compostos menos voláteis tinham tendência a condensar nas zonas mais frias dos *vials*. Quanto aos padrões, verificou-se que, embora fossem guardados num frigorífico, perdiam os compostos mais voláteis ao longo do tempo, ficando enriquecidos em etilbenzeno e o-xileno. Este facto obrigou a uma preparação contínua de padrões.

Estes estudos prévios foram muito importantes para a compreensão do comportamento dos compostos e para a justificação de alguns resultados obtidos em determinadas condições durante o estudo propriamente dito. Em quaisquer circunstâncias houve sempre a preocupação de assegurar a repetibilidade e a reprodutibilidade do método e das condições de ensaio.

Os estudos preliminares evidenciaram, também, a necessidade de seguir um procedimento sistemático, realizado pelo mesmo operador, ou por operadores com sensibilidades muito semelhantes, caso contrário dois operadores dificilmente conseguem estabelecer exactamente do mesmo modo os mesmos passos: recolha da amostra com seringa; injeção no cromatógrafo e retirada da agulha do *liner* do injector. Este facto é mais evidente na injeção de padrões, uma vez que a parte remanescente na agulha poderia ser arrastada se a injeção fosse mais prolongada, aumentando os valores dos picos obtidos.

Assim, pode afirmar-se que tudo foi estudado pormenorizadamente de modo a evitar influências por causas externas aos ensaios, de modo que desde as condições do aparelho ao procedimento, tudo ficasse bem controlado.

7.4 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO E RECTAS DE CALIBRAÇÃO

Durante o período de investigação laboratorial foram preparados e analisados centenas de padrões. Estes foram preparados em *vials* de 20 mL (de marca La-Pha-Pack), com 10 mL de metanol²⁵ de qualidade Lichrosolv, reagente para cromatografia (de marca Merck), medidos com uma pipeta, aos quais se adicionou a quantidade pretendida de composto ou de compostos BTEX²⁶ da Merck. Após a adição de BTEX ao metanol, o *vial* era imediatamente tapado com um septo de borracha ou de silicone revestido a *Teflon* (de marca Altech), fixado com uma cápsula de alumínio (da mesma marca) que, por sua vez, era prensada por um encapsulador. A medição da quantidade de composto ou compostos era determinada usando uma seringa de líquidos (de marca SGE), com ou sem travão, com a qual se retirava através do septo dos *vials* dos padrões a quantidade pretendida. As Figuras 7.9 a 7.11 apresentam os reagentes e os materiais utilizados na preparação dos padrões. A Figura 7.12 apresenta o encapsulador utilizado na preparação dos *vials* com padrões.

Os padrões depois de preparados foram guardados num frigorífico e quando necessários eram acondicionados em gelo (Figura 7.13) para evitar perdas dos elementos mais voláteis. Os *vials*

²⁵ Metanol – massa volúmica: 0,79 kg.L⁻¹; massa molar: 32,04 g.mol⁻¹ e grau de pureza: 99,8%

²⁶ Benzeno – massa volúmica: 0,88 kg.L⁻¹; massa molar: 78,12 g.mol⁻¹ e grau de pureza: 99,9%
Tolueno – massa volúmica: 0,87 kg.L⁻¹; massa molar: 92,14 g.mol⁻¹ e grau de pureza: 99,7%
Etilbenzeno – massa volúmica: 0,87 kg.L⁻¹; massa molar: 106,19 g.mol⁻¹ e grau de pureza: 99,5%
o-Xileno – massa volúmica: 0,87 kg.L⁻¹; massa molar: 106,17 g.mol⁻¹ e grau mínimo de pureza: 99,0%

cujos septos já tinham sido trespassados pelas agulhas foram protegidos com uma película própria e de seguida conservados no gelo ou no frigorífico, por uma questão de segurança.

As concentrações das soluções padrão preparadas com 0,1 μL , 1,0 μL , 10,0 μL , 30 μL e 50 μL de BTEX são apresentadas na Tabela 7.3. As massas de BTEX correspondentes aos volumes analisados dos padrões da Tabela 7.3 são, por sua vez, apresentadas nas Tabelas 7.4 a 7.6.

Tabela 7.3 – Soluções padrão de BTEX para cromatografia

Nome	Solvente	Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		o-Xileno	
		Volume (μL)	Conc. ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Volume (μL)	Conc. ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Volume (μL)	Conc. ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Volume (μL)	Conc. ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
Metanol	10,00	0,10	8,80	0,10	8,70	0,10	8,70	0,10	8,70
Metanol	10,00	1,00	88,0	1,00	87,0	1,00	87,0	1,00	87,0
Metanol	10,00	10,00	880	10,00	870	10,00	870	10,00	870
Metanol	10,00	30,00	2640	30,00	2610	30,00	2610	30,00	2610
Metanol	10,00	50,00	4400	50,00	4350	50,00	4350	50,00	4350

Tabela 7.4 – Massas correspondentes aos volumes analisados das soluções padrões de 0,1 e 1,0 μL

Volume (μL)	Massa de Benzeno (ng)	Massa de Tolueno (ng)	Massa de Etilbenz. (ng)	Massa de o-Xileno (ng)	Massa de Benzeno (ng)	Massa de Tolueno (ng)	Massa de Etilbenz. (ng)	Massa de o-Xileno (ng)
0,10	0,88	0,87	0,87	0,87	8,80	8,70	8,70	8,70
0,20	1,76	1,74	1,74	1,74	17,60	17,40	17,40	17,40
0,30	2,64	2,61	2,61	2,61	26,40	26,10	26,10	26,10
0,40	3,52	3,48	3,48	3,48	35,20	34,80	34,80	34,80
0,50	4,40	4,35	4,35	4,35	44,00	43,50	43,50	43,50
0,60	5,28	5,22	5,22	5,22	52,80	52,20	52,20	52,20
0,70	6,16	6,09	6,09	6,09	61,60	60,90	60,90	60,90
0,80	7,04	6,96	6,96	6,96	70,40	69,60	69,60	69,60
0,90	7,92	7,83	7,83	7,83	79,20	78,30	78,30	78,30
1,00	8,80	8,70	8,70	8,70	88,00	87,00	87,00	87,00

Tabela 7.5 – Massas correspondentes aos volumes analisados das soluções padrões de 10,0 e 30,0 μL

Volume (μL)	Massa de Benzeno (ng)	Massa de Tolueno (ng)	Massa de Etilbenz. (ng)	Massa de o-Xileno (ng)	Massa de Benzeno (ng)	Massa de Tolueno (ng)	Massa de Etilbenz. (ng)	Massa de o-Xileno (ng)
0,10	88	87	87	87	264	261	261	261
0,20	176	174	174	174	528	522	522	522
0,30	264	261	261	261	792	783	783	783
0,40	352	348	348	348	1056	1044	1044	1044
0,50	440	435	435	435	1320	1305	1305	1305
0,60	528	522	522	522	1584	1566	1566	1566
0,70	616	609	609	609	1848	1827	1827	1827
0,80	704	696	696	696	2112	2088	2088	2088
0,90	792	783	783	783	2376	2349	2349	2349
1,00	880	870	870	870	2640	2610	2610	2610

Tabela 7.6 – Massas correspondentes aos volumes analisados da solução padrão de 50,0 μL

Volume (μL)	Massa de Benzeno (ng)	Massa de Tolueno (ng)	Massa de Etilbenz. (ng)	Massa de o-Xileno (ng)
0,10	440	435	435	435
0,20	880	870	870	870
0,30	1320	1305	1305	1305
0,40	1760	1740	1740	1740
0,50	2200	2175	2175	2175
0,60	2640	2610	2610	2610
0,70	3080	3045	3045	3045
0,80	3520	3480	3480	3480
0,90	3960	3915	3915	3915
1,00	4400	4350	4350	4350

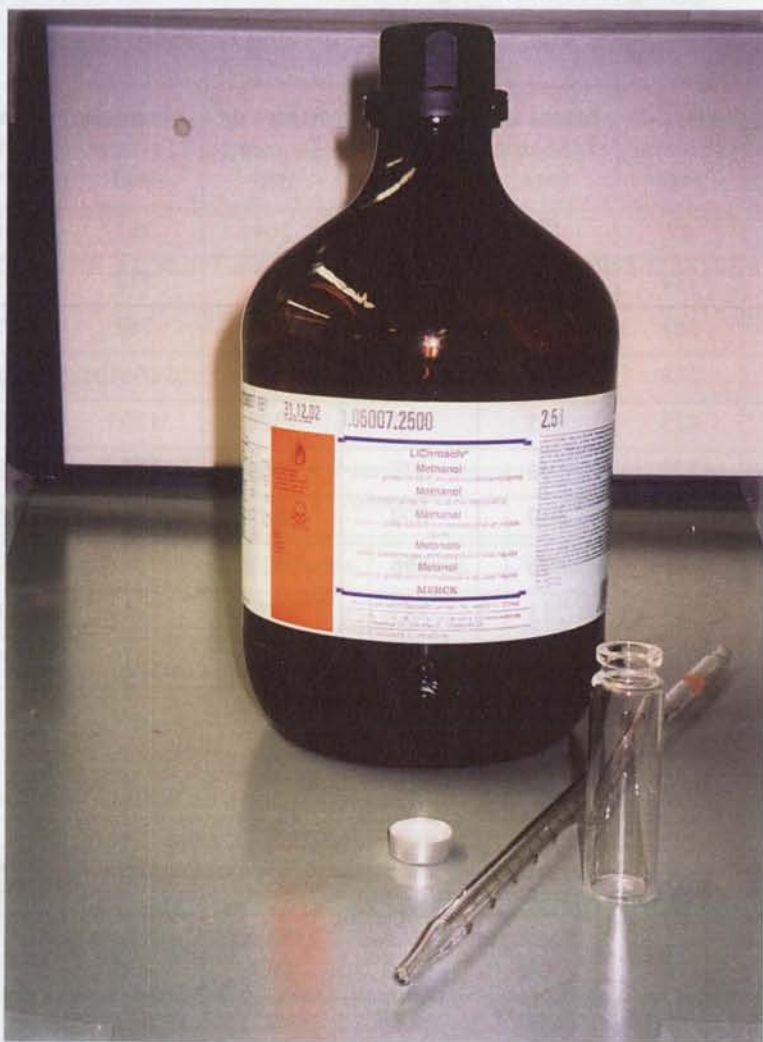


Figura 7.9 – Vial, cápsula com septo e solvente.



Figura 7.10 – Reagentes BTEX e seringas de líquido com e sem travão.



Figura 7.11 – Padrões preparados e prontos a serem conservados no frigorífico.



Figura 7.12 – Encapsulador utilizado na selagem dos vials.

A quantificação em termos de massa dos valores dos picos fornecidos pelo cromatógrafo necessita do estabelecimento das rectas de calibração para a gama de valores de pico a que se trabalha. Se esses valores forem muito elevados deve seleccionar-se um padrão com maior concentração de BTEX e estipular o volume a injectar. A partir do valor obtido na análise e por comparação com os valores na gama de trabalho, decide-se se o padrão é adequado ou se haverá necessidade de escolher um menos concentrado. Depois desta decisão, opta-se por fazer cinco injeções do padrão com volumes diferentes. Os resultados obtidos são projectados num gráfico e deste modo obtém-se a(s) recta(s) de calibração para cada um dos compostos.

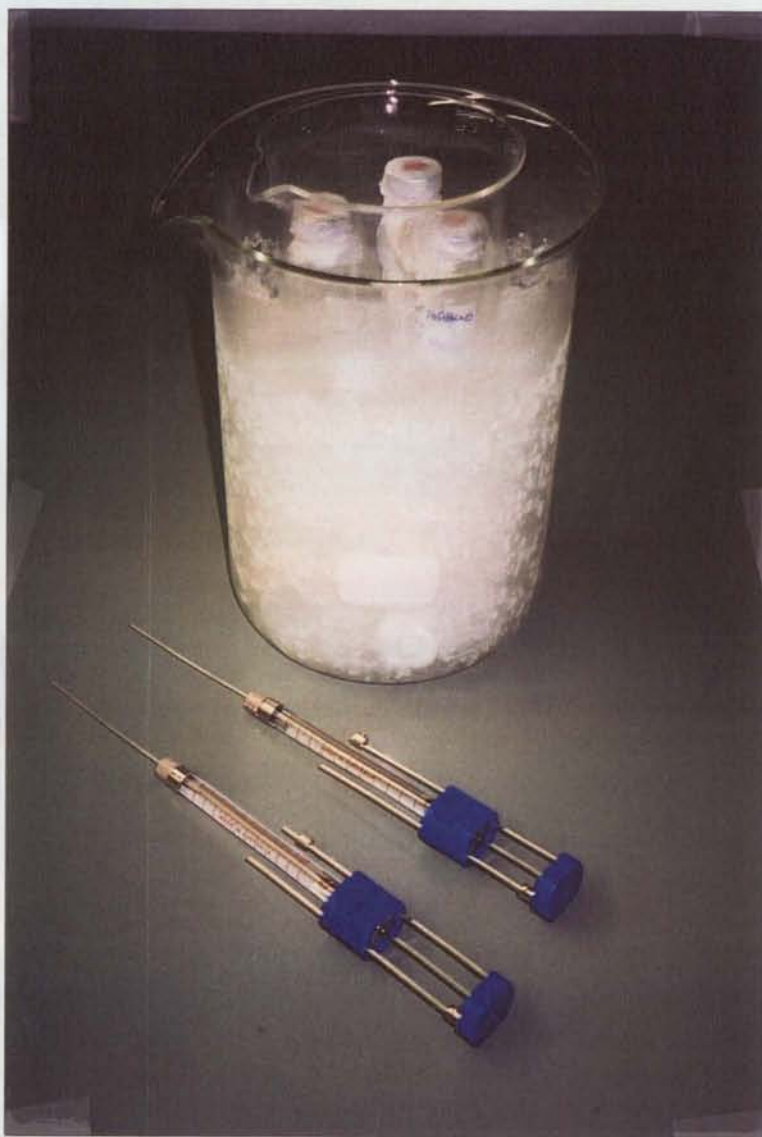


Figura 7.13 – Conservação dos padrões em gelo durante a sua utilização.

Por exemplo, para a solução padrão de 10 μL de BTEX em 10 mL de metanol os valores dos picos obtidos, assim como as massas de cada composto, constam da Tabela 7.7. As Figuras 7.14 a 7.17 mostram as rectas de calibração e as respectivas equações que relacionam as áreas dos picos com a concentração para essa solução padrão e para as condições de análise estabelecidas.

Tabela 7.7 – Valores de análise de diferentes volumes da solução 10 μL BTEX/ 10 mL metanol

Volume de solução (μL)	Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		o-Xileno	
	área	quant. subst. (ng)	área	quant. subst. (ng)	área	quant. subst. (ng)	área	quant. subst. (ng)
0,1	10103	88	9120	87	9819	87	10039	87
0,3	36394	264	32445	261	34630	261	35542	261
0,5	60939	440	54273	435	57943	435	59477	435
0,7	85636	616	76191	609	81356	609	83511	609
0,9	107619	792	95864	783	102460	783	105153	783
10,0	120314	880	110549	870	120404	870	123719	870

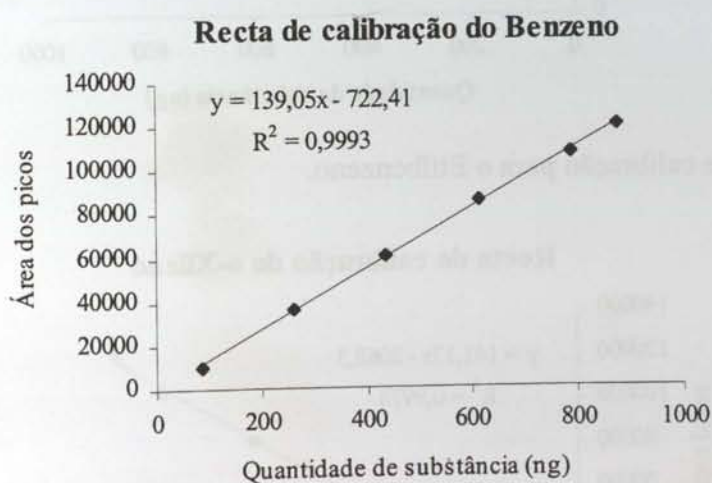


Figura 7.14 – Recta de calibração para o Benzeno.

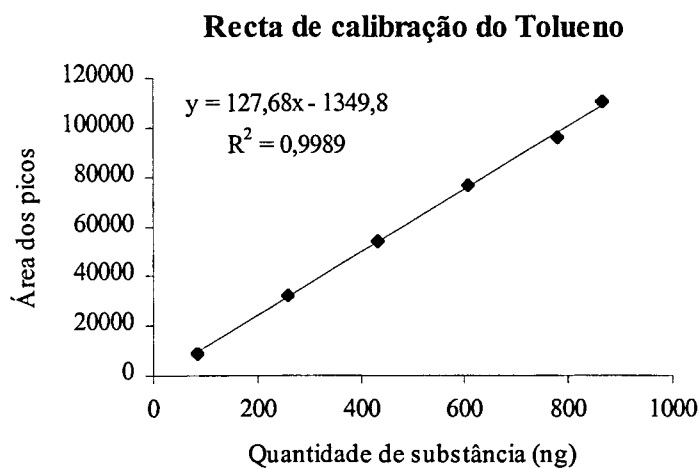


Figura 7.15 – Recta de calibração para o Tolueno.

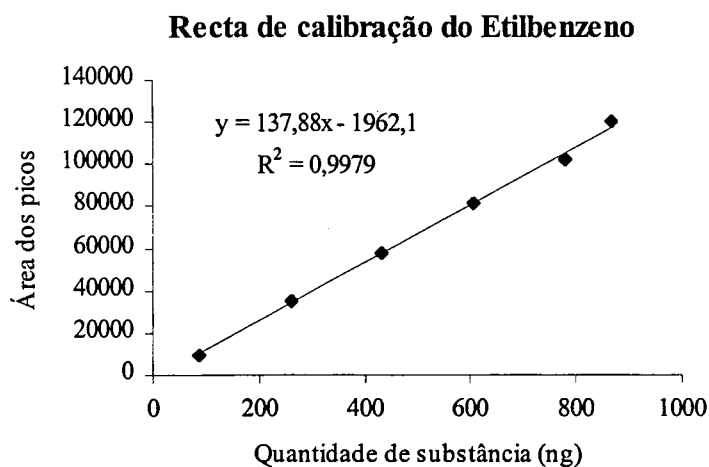


Figura 7.16 – Recta de calibração para o Etilbenzeno.

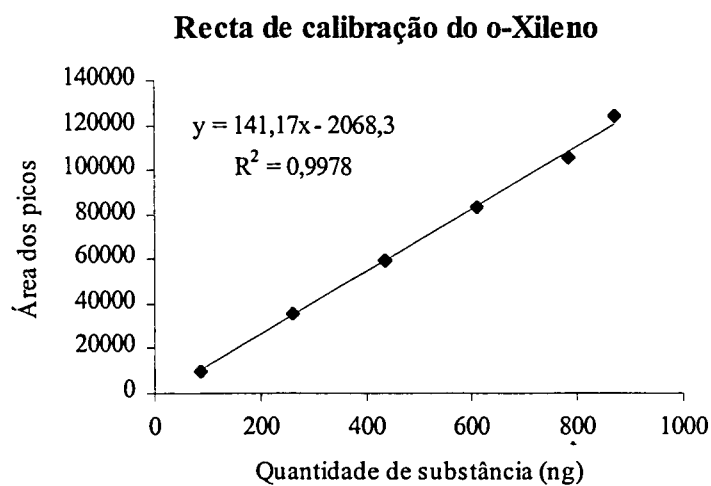


Figura 7.17 – Recta de calibração para o o-Xileno.

A partir das diferentes rectas de calibração e das respectivas equações é possível calcular as quantidades de substância analisada a partir dos picos obtidos. Esta operação entrou em todos os cálculos dos ensaios realizados e, por vezes, aumentou consideravelmente o já elevadíssimo número de dados a processar.

Durante todo o trabalho, várias vezes por semana foram definidas as rectas de calibração e todos os dias era injectado um padrão para averiguar as condições do cromatógrafo. Quando os valores dos padrões se afastavam do valor esperado, tentava identificar-se o problema e a sua causa. Este tipo de procedimento revelou-se sempre muito eficaz.

CAPÍTULO 8

CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS A ESTUDAR

8.1 – INTRODUÇÃO

Neste trabalho foram utilizados três tipos de solos distintos, um de origem sedimentar e dois de natureza residual. O material sedimentar foi adquirido a uma empresa que comercializa sílica, enquanto os solos residuais foram recolhidos em obras em curso, na região do Porto.

Os diferentes solos foram caracterizados sob vários aspectos (químico, físico, geológico e microbiológico) em diferentes laboratórios.

Do ponto de vista geotécnico, os solos foram caracterizados nos laboratório de geotecnia do LNEC (solo sedimentar) e da FCUP (solos residuais). Do ponto de vista hidráulico os três solos foram estudados no laboratório do LNEC, onde foram ainda realizadas análises mineralógicas por difractometria de Raios X no Núcleo de Química; ensaios de determinação da superfície específica no Grupo de Estudo de Rochas Ornamentais; e estudo dos materiais a lupa-binocular no Núcleo de Observação.

A observação microscópica de lâminas delgadas foi efectuada no Departamento de Geologia da FCUP, que preparou as lâminas e facultou os microscópios, assim como o material fotográfico e equipamento para tratar as fotografias.

Parte das análises químicas foram realizadas no Departamento de Química da FCUP e as análises microbiológicas foram realizadas no LMI (laboratório de microbiologia) do INETI.

8.2 – AREIA DE FONTAINEBLEAU

8.2.1 – Origem

A areia de Fontainebleau é um produto comercializado pela empresa SIFRACO – Compagnie Française des Sílices et des Sables de Nemours (Ref. Sable NE 25/34) e provém de um arenito friável da floresta de Fontainebleau, em França.

8.2.2 – Características Químicas e Mineralógicas

De acordo com a ficha técnica da areia de Fontainebleau (Ref. Sable NE 34), a composição química “tipo” é apresentada na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 – Composição química “tipo” da areia de Fontainebleau (SIFRACO, 2000)

Composição	Percentagem (%)
Sílica (SiO ₂)	> 99,7
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃)	< 0,028
Alumina (Al ₂ O ₃)	< 0,109
Óxido de Titânio (TiO ₂)	< 0,032
Cálcio (CaO)	< 0,044
Potássio (K ₂ O)	< 0,028

Por sua vez, a análise mineralógica por difractometria de Raios X foi realizada em amostras previamente secas a 40°C e moídas finamente até uma granulometria < 106 µm. Este pó foi compactado em pastilhas e estas foram introduzidas num difractómetro de Raios X. Este

difratómetro utilizou na análise a radiação $K\alpha$ do cobalto, nas seguintes condições de ensaio: varrimento entre 3 e $74^\circ 2\theta$; velocidade de varrimento de $0,05^\circ 2\theta/s$; e tensão e corrente de filamento de 35 kV e 45 mA, respectivamente. O resultado da análise da areia de Fontainebleau é apresentado na Figura 8.1.

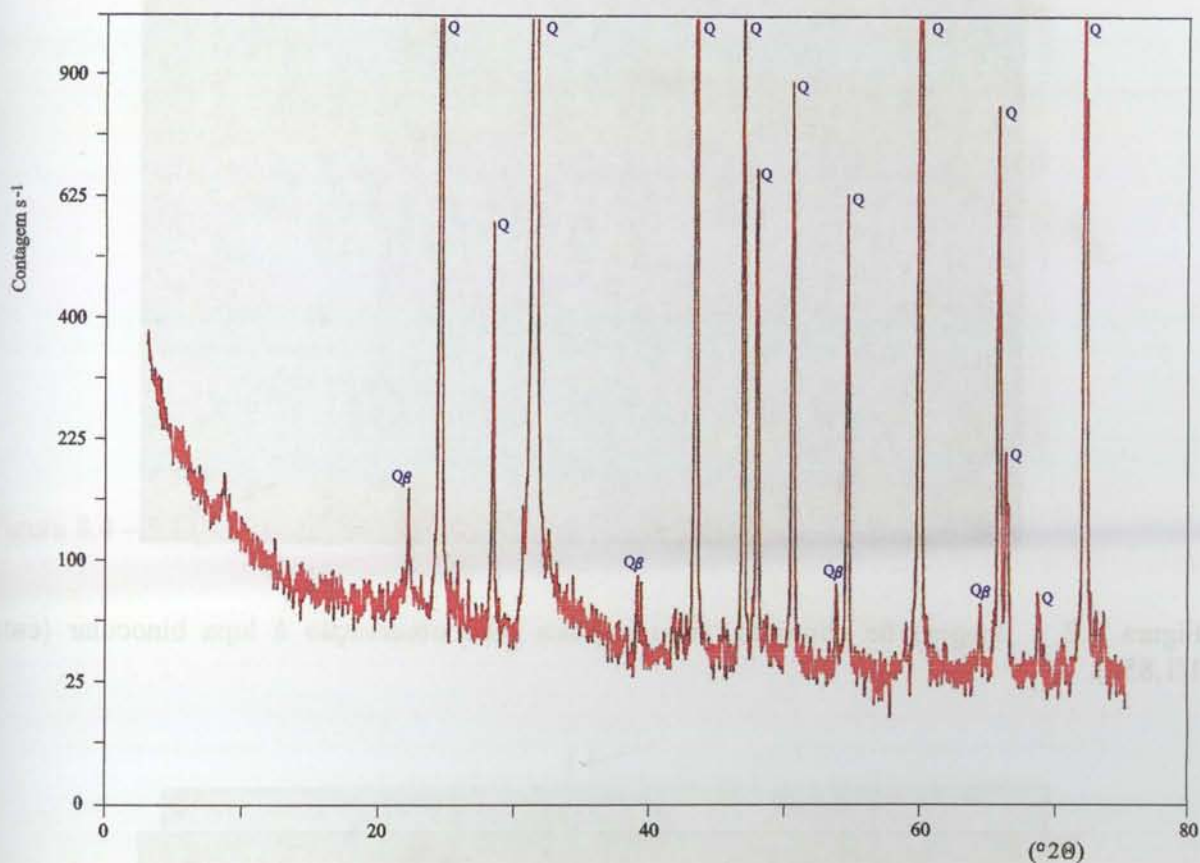


Figura 8.1 – Difractograma da amostra da areia de Fontainebleau (Q – quartzo).

Conforme se pode concluir da observação da Figura 8.1, o material é constituído predominantemente por quartzo, o que vem corroborar os resultados da análise química da Tabela 8.1.

As observações à lupa binocular confirmam, igualmente, estes dois resultados anteriores, como se referirá mais à frente. Quanto ao aspecto do material, foram obtidas imagens de conjunto (Figura 8.2) e de diferentes fracções da amostra (ex. f_2) observada à lupa (Figuras 8.3 a 8.5). Da observação concluiu-se que a granulometria é pouco extensa, como é comprovada pela curva granulométrica (Figura 8.6), com elevado grau de uniformidade, correspondendo a um sedimento supermaturo. O mineral predominante é o quartzo, sem sinais de alteração e com uma

forma tridimensional equilibrada, com grãos arredondados a bem arredondados, subsféricos e de textura polida.

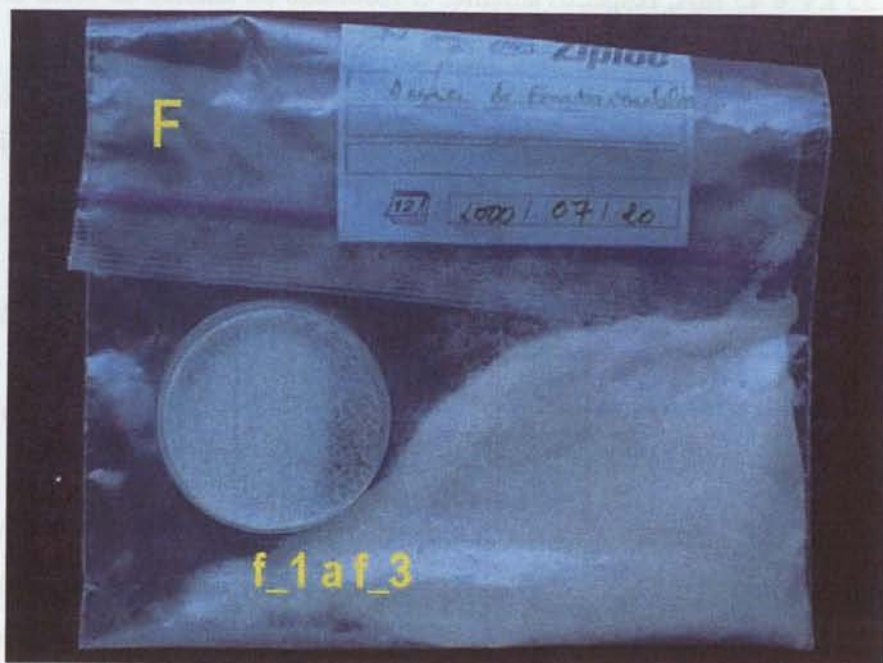


Figura 8.2 – Imagem de conjunto, areia e placa para observação à lupa binocular (escala 1/1,856).

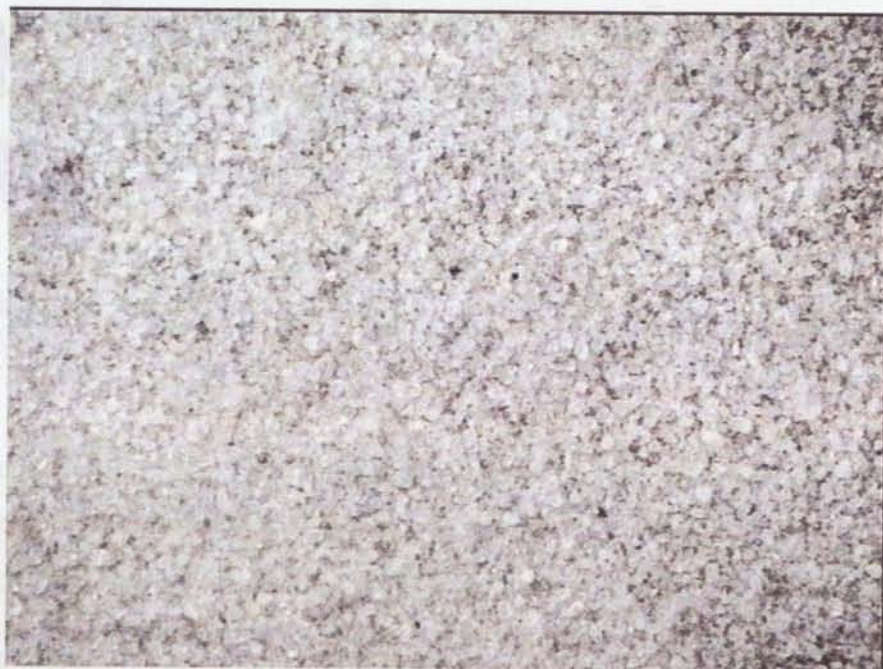


Figura 8.3 – Imagem f_2 recolhida na lupa binocular (ampliação mínima).



Figura 8.4 – Imagem da areia de Fontainebleau (ampliação 20).



Figura 8.5 – Imagem da areia de Fontainebleau (ampliação 50).

8.2.3 – Características Físicas e Geotécnicas

Este material é uma areia fina, siliciosa, limpa e de cor branca, que de acordo com a classificação unificada de solos (Norma ASTM D2487-85) corresponde a uma areia mal graduada - SP, cuja curva granulométrica é apresentada na Figura 8.6. A percentagem de finos, referente ao peneiro nº 200 da série ASTM, é praticamente nula e apenas 6% das partículas têm dimensões compreendidas entre 0,25 e 0,42 mm.

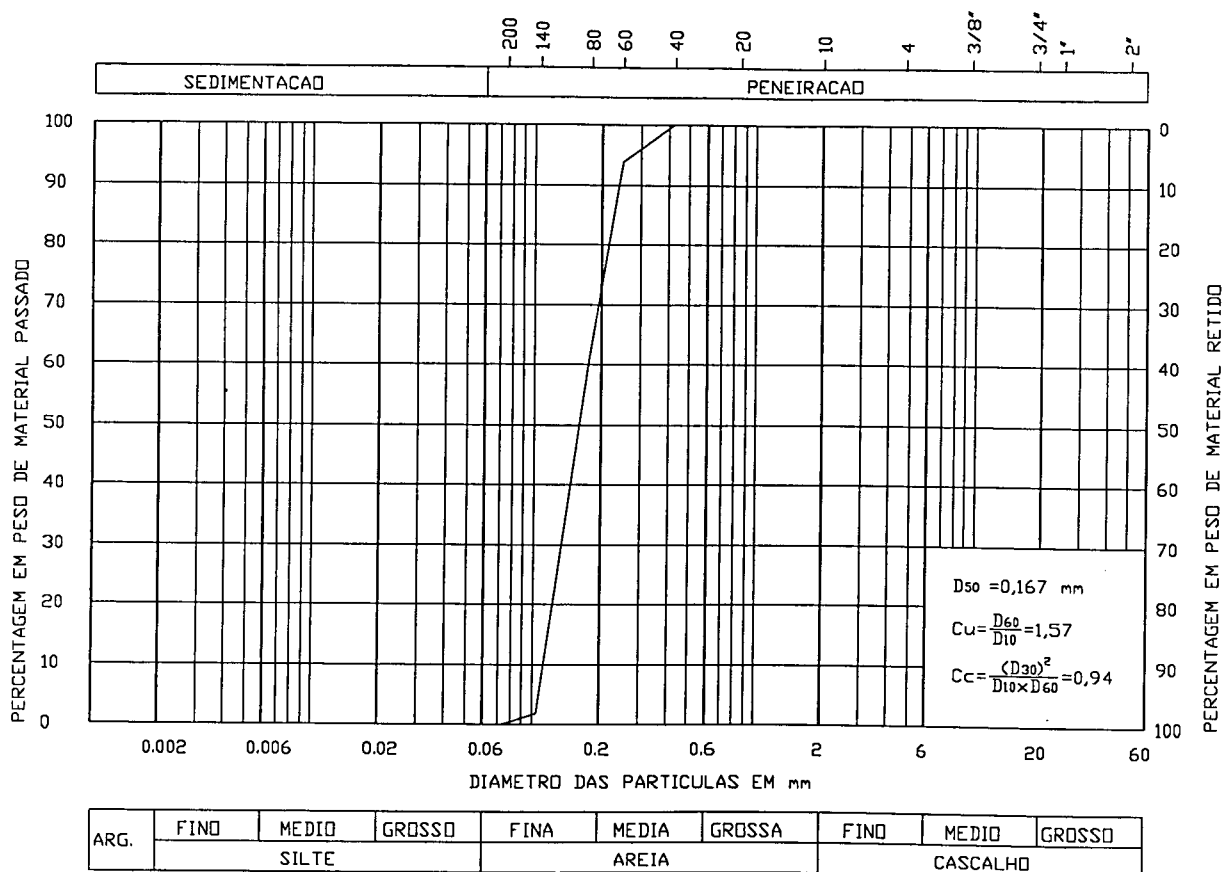


Figura 8.6 – Curva granulométrica da areia de Fontainebleau.

De acordo com os ensaios de caracterização realizados em amostras desta areia foi possível definir diversos índices físicos, assim como a determinação dos pesos volúnicos secos máximo e mínimo (Normas ASTM D4253-93 e D4254-93) que são apresentados na Tabela 8.2.

Por sua vez, de acordo com a ficha técnica deste material (Ref. Sable NE 34), as características físicas “tipo” são as que constam na Tabela 8.3.

Tabela 8.2 – Índices físicos da areia de Fontainebleau

Índices	Valores
Percentil 10 da distribuição granulométrica, D_{10}	0,115 mm
Percentil 30 da distribuição granulométrica, D_{30}	0,140 mm
Mediana da distribuição granulométrica, D_{50}	0,167 mm
Percentil 60 da distribuição granulométrica, D_{60}	0,181 mm
Coefficiente de uniformidade, C_u	1,57
Coefficiente de curvatura, C_c	0,94
Densidade das partículas sólidas, G	2,65
Peso volúmico das partículas sólidas, γ_s	26,00 kN.m ⁻³
Peso volúmico aparente seco máximo, $\gamma_{d \max}$	17,03 kN.m ⁻³
Peso volúmico aparente seco mínimo, $\gamma_{d \min}$	14,10 kN.m ⁻³
Índice de vazios mínimo, e_{\min}	0,527
Índice de vazios máximo, e_{\max}	0,844

Tabela 8.3 – Características físicas “tipo” da areia de Fontainebleau (SIFRACO, 2000)

Características	Valores
Densidade das partículas	2,65
Dureza (Mohs)	7
pH	7
Massa volúmica da areia seca	1,5 g.cm ⁻³
Superfície específica	153 cm ² .g ⁻¹
Coefficiente de angulosidade	1,1
Perda ao fogo (1000°C)	Máx. 0,06%
Resistência pirosclópica (SFC ISO R528)	1750°C

Os resultados das medições da superfície específica realizadas em amostras do material adquirido deram valores compreendidos entre 0,17 e 0,26 m² g⁻¹ o que se deve, provavelmente, ao facto de se analisar um material bem definido e não um material tipo, como aquele que foi analisado pela SIFRACO e que consta da Tabela 8.3.

8.2.4 – Características Microbiológicas

As análises microbiológicas foram realizadas de acordo com o procedimento que se descreve de seguida:

- 1 – 10 g de amostra foram adicionadas a 100 mL de soro fisiológico (NaCl 0,85% por volume) em frascos Erlenmeyer de 500 mL;
- 2 – as amostras foram agitadas durante 1 hora em agitador orbital a 150 rpm e à temperatura de 25°C;
- 3 – a partir da solução anterior foram efectuadas diluições até 10^{-6} ; as três últimas diluições foram colocadas em placas de incubação para dois meios de cultura: Nutrient Agar (NA) para contagem de bactérias e Cloranphenicol Rose Bengal Agar (CRBA) para detecção de fungos;
- 4 – as placas inoculadas foram a incubar durante três dias a 30°C, para as bactérias, e sete dias a 30°C, para os fungos.

Para cada amostra foram feitas três amostragens. Os resultados obtidos representam o total de unidades formadoras de colónias (ufc) para 10 g de amostra analisada. Os valores das análises para as três amostragens da areia de Fontainebleau, assim como o seu valor médio, constam da Tabela 8.4.

Tabela 8.4 – Resultados das análises microbiológicas

Areia de Fontainebleau – Amostra 1				
	Amostragem 1 (ufc)	Amostragem 2 (ufc)	Amostragem 3 (ufc)	Valor médio (ufc)
Bactérias	$1,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$	$1,3 \times 10^6$
Fungos	0	0	0	0

Os resultados apresentados na Tabela 8.4, para as bactérias, são um pouco elevados para um solo comercial. Para os fungos, os valores obtidos estão mais de acordo com o esperado.

8.3 – SOLO RESIDUAL DO GRANITO

8.3.1. – Generalidades

As rochas graníticas afloram em cerca de 40% do território continental português. Os principais afloramentos surgem nas Beiras Alta e Baixa, em Entre-Douro e Minho e na zona ocidental de Trás-os-Montes, enquanto outros mais pequenos aparecem dispersos nas regiões Centro e Sul.

As rochas graníticas são rochas ácidas com percentagem de SiO_2 superior a 65%, em que o excesso deste composto cristalizou sob a forma de quartzo. De um modo geral, apresentam cores claras, sendo designadas por rochas leucocratas. No Norte e Centro, as texturas hipautomórficas granulares de grão médio a grosseiro e as texturas porfiróides, com matriz hipidiomórfica granular de grão médio ou grosseiro, são as mais frequentes (Sá de Bogonha, 1989).

Os diferentes tipos de granitos resultam das proporções de minerais constituintes: quartzo, feldspato potássico, plagioclase e micas e, também, do tipo de plagioclase e de feldspatos potássicos. O quantitativo de feldspatos alcalinos (feldspatos potássicos e albite) é superior ao da plagioclase mais cálcica (feldspato alcalino superior a um terço do feldspato total). Quando um granito contém apenas feldspatos alcalinos, ou seja não possui mais de 5 a 10% de cálcio em solução sólida, é designado por alcalino. Segundo Jung e Brousse (1959), se a plagioclase presente não é a albite, o granito designa-se por calco-alcalino.

No presente caso apenas interessa abordar o designado “Granito do Porto”. Este é um granito de duas micas com textura hipidiomórfica granular, constituído por quartzo, microclina, plagioclase, moscovite e biotite e como minerais acessórios tem zircão, apatite, magnetite e silimanite. Este tipo de granito foi incluído por Oen (1970) nos granitos antigos que são datados do Carbónico.

O “Granito do Porto” foi estudado em pormenor por vários investigadores. Num dos estudos mais recentes (Sá de Begonha, 1997) foram efectuadas três análises químicas de rocha sã, cujos resultados são apresentados na Tabela 8.5.

Tabela 8.5 – Análises químicas ponderais de três amostras de rocha sã do “Granito do Porto” (Sá de Begonha, 1997)

Parâmetros	Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)	Amostra 3 (%)
SiO ₂	72,81	73,50	72,58
TiO ₂	0,16	0,14	0,15
Al ₂ O ₃	14,63	14,21	15,03
Fe ₂ O ₃ t	1,25	1,12	1,17
MnO	Vestígios	Vestígios	Vestígios
MgO	0,26	0,25	0,23
CaO	0,55	0,58	0,51
Na ₂ O	3,77	3,69	3,66
K ₂ O	4,48	4,44	4,64
P ₂ O ₅	0,36	0,36	0,41
P1000°C	1,55	1,52	1,43
Total	99,83	99,82	99,81

O granito em geral aparece mais ou menos meteorizado à superfície, o que se deve ao facto desta rocha ter-se formado em condições de temperatura e pressão muito diferentes das que existem à superfície da Terra. A rocha ao estar cada vez mais próxima da superfície foi-se adaptando às novas condições, sofrendo determinado tipo de mudanças até aflorar (descompressão e diaclasamento).

A juntar ao mencionado no parágrafo anterior, na região do Porto os granitos foram cobertos por água salgada durante o período transgressivo. Estas águas meteorizaram profundamente os granitos desta zona litoral (Cotelo Neiva e Castro, 1950). A regressão que se seguiu descobriu toda a área anteriormente coberta pelas águas, expondo as formações graníticas, já fragilizadas, aos agentes erosivos.

O ritmo de alteração de uma rocha depende de vários factores, já mencionados no Capítulo 2. A meteorização das rochas graníticas manifesta-se por transformações mineralógicas, químicas, físicas e texturais determinantes das características das rochas, maciços e solos resultantes.

As transformações mineralógicas repercutem-se na variação das composições químicas entre os diferentes estados de alteração de uma rocha. Verifica-se a alteração rápida de alguns minerais e a relativa estabilidade de outros. Na globalidade, a alteração envolve perdas de alguns constituintes e a adição de outros, mantendo-se a massa total da rocha sensivelmente constante.

Os constituintes químicos que não são transformados apresentam um aumento relativo aparente, pelo simples facto de se manterem constantes, enquanto os outros diminuem. As modificações químicas e mineralógicas nos granitos traduzem-se essencialmente pela caulínização e sericitização dos feldspatos, sericitização da moscovite, cloritização da biotite e uralitização das piroxenas. As modificações físicas correspondem a variações da cor da rocha, abertura de novas microfracturas, desagregação dos feldspatos e micas e variações do volume da rocha. Quando o processo de alteração é muito avançado, a textura original da rocha mãe desaparece e pode-se aproximar de um solo do ponto de vista lato.

Os granitos afectados, essencialmente, pela alteração química *in situ* e na ausência de agentes de transporte dão origem a um solo residual. A separação entre rocha alterada e solo residual não é fácil. Para o caso do solo, a diferença consiste, principalmente, na existência de um material decomposto e sem núcleos resistentes.

No entanto, estes maciços são muito heterogéneos, com profundidade de alteração extremamente variável de ponto para ponto. Contudo, as condições geomorfológicas aplanadas da área do Porto favorecem a alteração química, sendo por este motivo que aparecem perfis de solo com cerca de 20 m de espessura.

Em clima temperado, a alteração das rochas e respectivos minerais dá-se essencialmente por hidratação e hidrólise. O efeito da composição da rocha mãe é mais pronunciado em estados iniciais de alteração, dado que em estados mais avançados outros factores têm uma acção preponderante. De acordo com a sua maior ou menor resistência à meteorização, os minerais das rochas ígneas podem ser ordenados pelas séries de Goldich, (Figura 8.7).

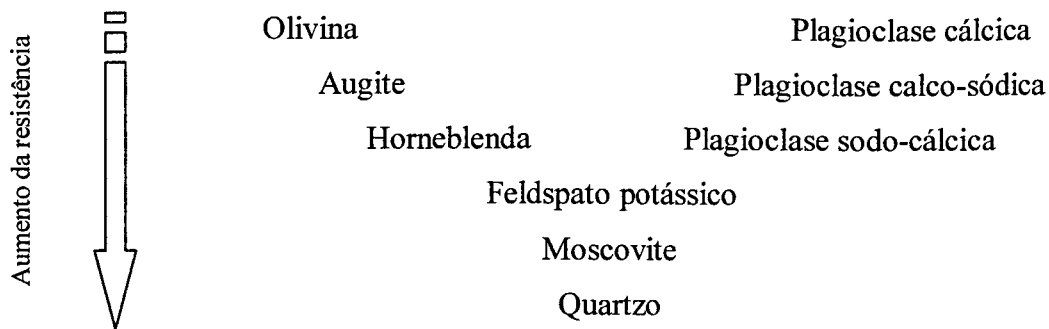
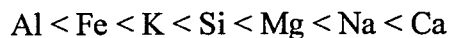


Figura 8.7 – Resistência relativa dos minerais das rochas ígneas à meteorização (Goldich, 1938).

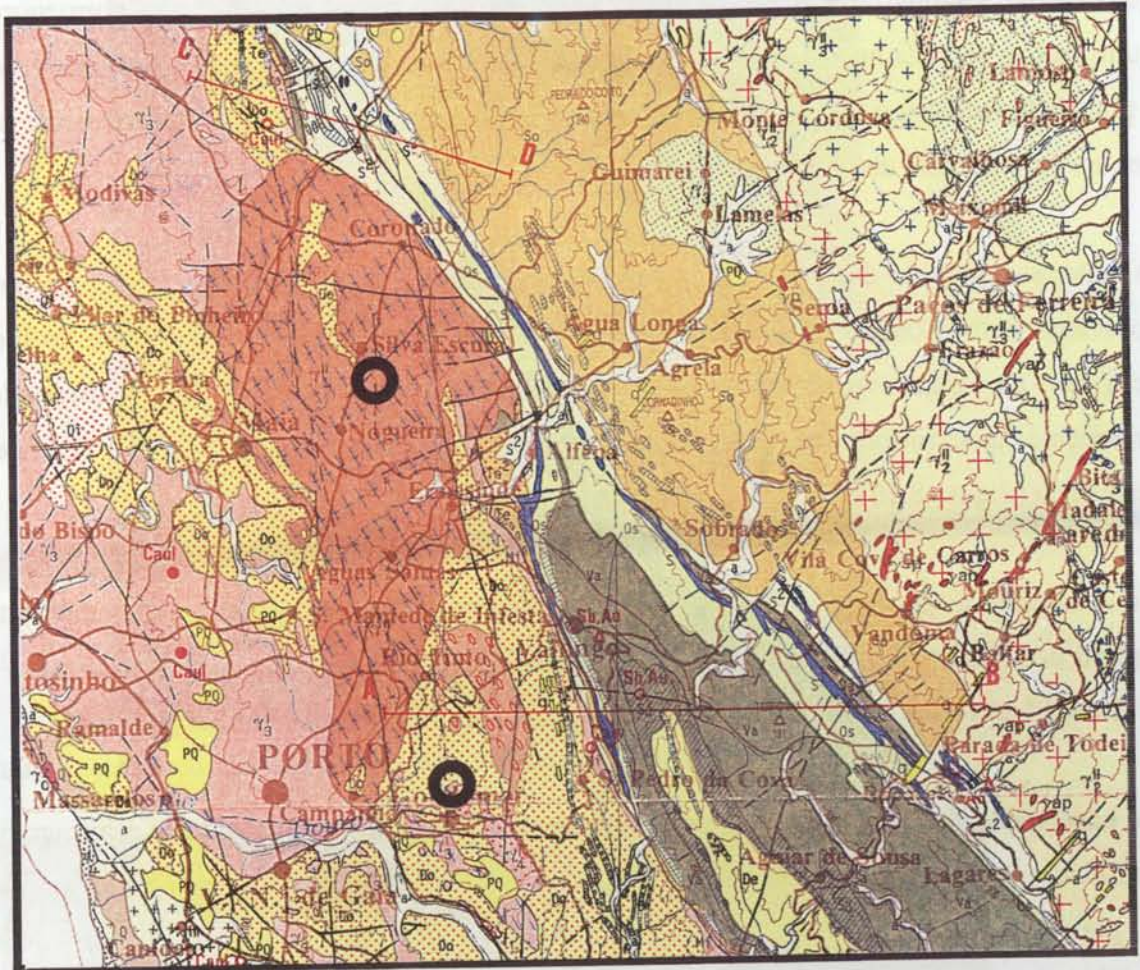
Quando a sílica é retida no terreno combina-se com a alumina (Al_2O_3) e forma a caulinite. A maiores profundidades, K_2O , MgO e FeO persistem no maciço sob a forma de ilites e de montmorilonites (não é o caso mais comum de Portugal). Em condições temperadas húmidas, nos níveis mais superficiais forma-se a caulinite e em níveis mais profundos a montmorilonite. As condições de drenagem são fundamentais para o tipo de mineral que se pode formar, devido ao tipo de reacções químicas que podem ocorrer mediante os elementos retidos e exportados e à velocidade do processo. Furtado (1981-82), com base em análises mineralógicas e químicas, sugere a seguinte ordem de mobilidade dos elementos



Para a obtenção de informação mais pormenorizada sobre a alteração do “Granito do Porto”, aconselha-se a consulta de Coteló Neiva e Castro (1950), Coteló Neiva *et al.* (1965), Aires-Barros (1971) e Sá de Begonha (1989 e 1997).

8.3.2 – Origem e Características da Rocha-mãe

O solo residual foi recolhido numa vala a 2-2,5 m de profundidade na Freguesia de Silva Escura, Concelho da Maia. Geologicamente enquadra-se no designado “Granito de Ermesinde”, segundo a carta-geológica 1/200 000 (Pereira *et al.*, 1992) (ver Figura 8.8). Esta rocha é uma variante do chamado “Granito do Porto” e é um granito alcalino, com moscovite e biotite, de grão fino a médio. Esta formação encontra-se profundamente alterada em vastas áreas, apresentando intensa caulinitização dos feldspatos.






	<p>Micaxistos, gnaisses e migmatitos</p>
	<p>Granito de grão médio, às vezes fino de duas micas (Granito do Porto, Granito de Bagunte, etc.)</p>
	<p>Granitos e granodioritos, de grão médio, porfiróides, com duas micas (Granitos de Barcelinhos, Granitos da Pousada de S. André e Granitos de Ermesinde)</p>

Figura 8.8 – Localização dos pontos de recolha de material. Extracto da Carta-geológica 1/200 000 (Pereira *et al.*, 1992).

Em consequência da intensa alteração, os níveis mais superficiais desta formação são constituídos por um solo residual jovem, material que física e mecanicamente se pode classificar como solo, mas que preserva a estrutura e o arranjo da rocha-mãe. O aspecto da zona mais superficial do perfil de uma das valas abertas aparece na Figura 8.9. Conforme se pode observar nesta figura, o solo vegetal que existe no topo do perfil foi arrastado pela água de precipitação, que escorreu ao longo das paredes de cor amarelada, dificultando a distinção de pormenores. Por outro lado, a elevada humidade e a falta de exposição solar, devido ao coberto arbóreo (eucalipto e pinheiro), facilitou o rápido desenvolvimento de líquenes que conferem uma cor verde nalguns pontos da superfície das paredes.

O material removido das diferentes valas foi acumulado à superfície do terreno, para posterior aproveitamento. Contudo, a frequente precipitação pluviométrica que se verificou no local fez com que, na camada mais superficial do material acumulado, os finos fossem arrastados e a presença de quartzo fosse realçada. Para se obter um aspecto mais real do material foi necessário remexê-lo (Figura 8.10).

No local onde se recolheu o material encontraram-se alguns fragmentos de rocha muito alterada, a partir dos quais foi possível realizar lâminas delgadas e polidas, após impregnação. As Figuras 8.11 e 8.12 mostram imagens do estudo petrográfico em luz natural e em luz polarizada.

Da observação das lâminas delgadas foram identificadas microfracturas inter e intragranulares ramificadas e sinuosas nos diferentes minerais, por vezes só observáveis em maiores ampliações. A plagioclase é o mineral que primeiro se degrada, apresentando-se quase totalmente sericitizado, por vezes já com minerais de argila e com óxidos de ferro. A microclina mostra uma evolução muito acentuada. A biotite é o mineral que evidencia perda de coloração e um grande afastamento dos planos de clivagem e que, por alteração, dará vários minerais intermédios até chegar à caulinite. A moscovite surge com uma diminuição das cores de polarização e os cristais estão mais fissurados e com aspecto de corrosão nos bordos e ao longo das fissuras (mica secundária) onde se acumulam óxidos de ferro. Por sua vez, o quartzo aparece mais fracturado, mas constitui a fase mineralógica mais importante do esqueleto do solo residual.



Figura 8.9 – Aspecto das paredes da vala aberta no solo residual de granito.



Figura 8.10 – Aspecto do material retirado da vala e acumulado à superfície.

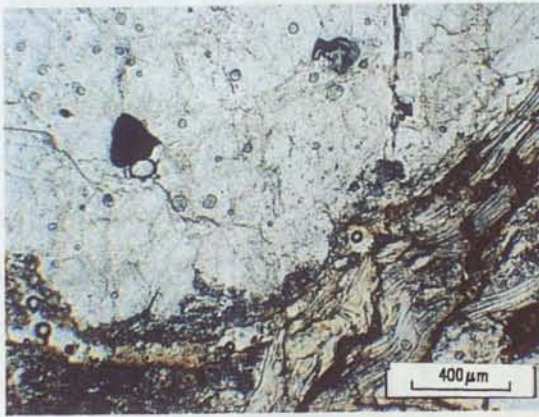
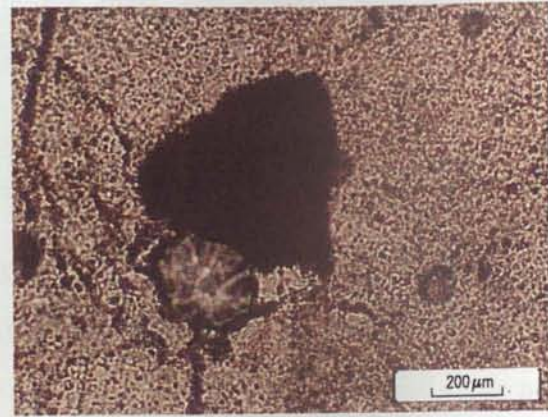


Foto 1 Luz natural



Luz natural pormenor

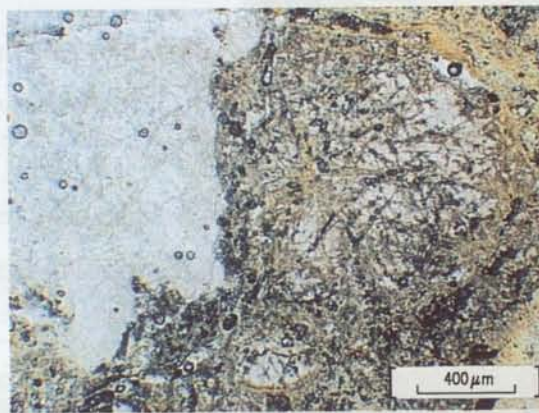
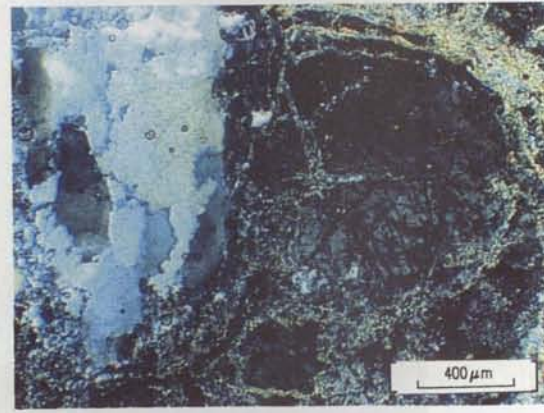


Foto 2 Luz natural



Luz polarizada

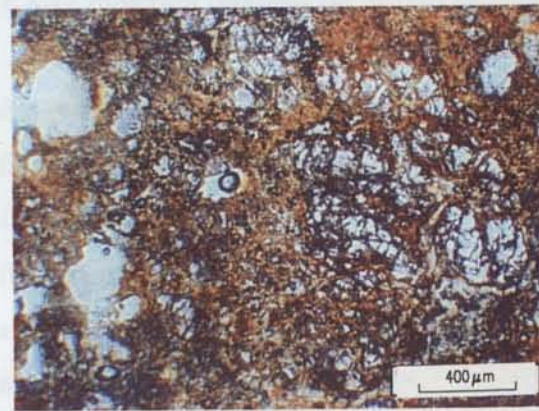
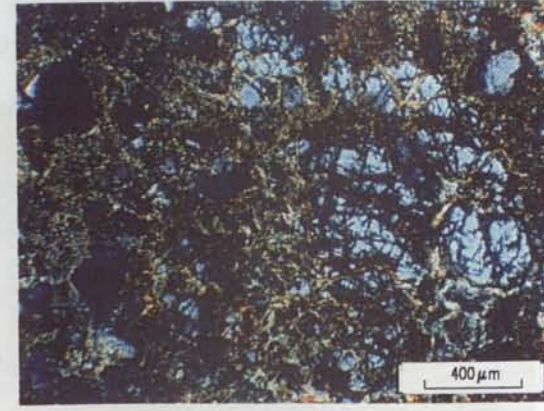


Foto 3 Luz natural



Luz polarizada

Figura 8.11 – Foto 1 – Cristal de quartzo policristalino, fracturado, com um óxido primário (magnetite) no seu interior; rodeado por feldspato muito alterado e zona micácea alterada e deformada, envolta e penetrada por óxidos de ferro ($\times 1$). Na fotografia da direita vê-se um plano ampliado do óxido primário (magnetite) ($\times 4$). Foto 2 – Mineral de quartzo policristalino e mineral de feldspato muito fracturado (parece microclina) e já sericitizado e com preenchimento de óxidos ($\times 1$). Foto 3 – Mineral de plagioclase, completamente alterado e extremamente poroso, sericitizado e caulinizado, com óxidos secundários ($\times 1$).

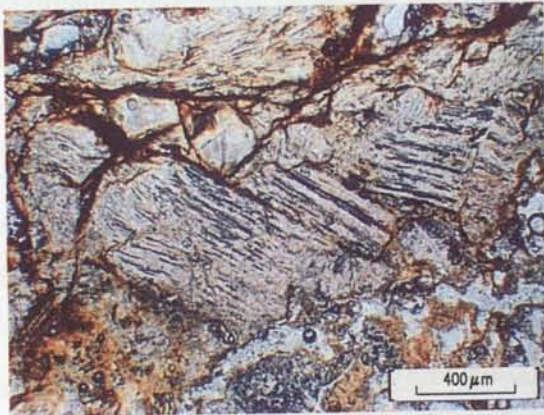
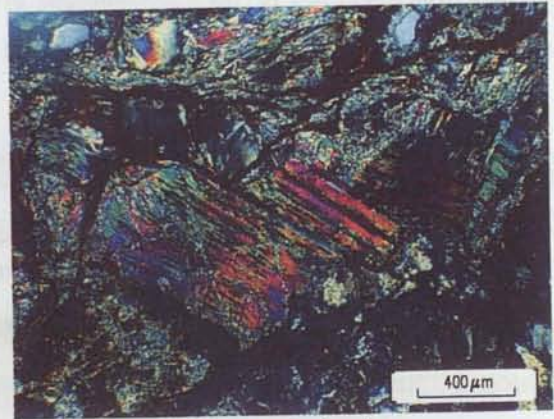


Foto 1

Luz natural



Luz polarizada

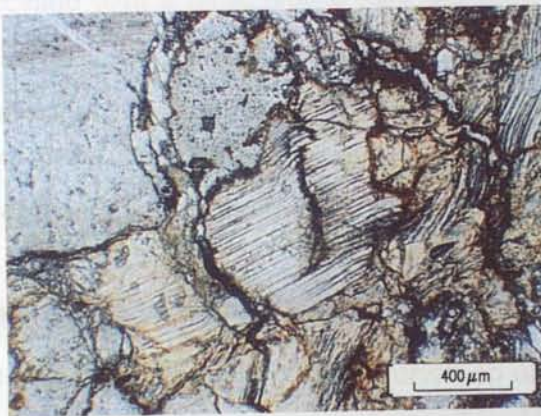
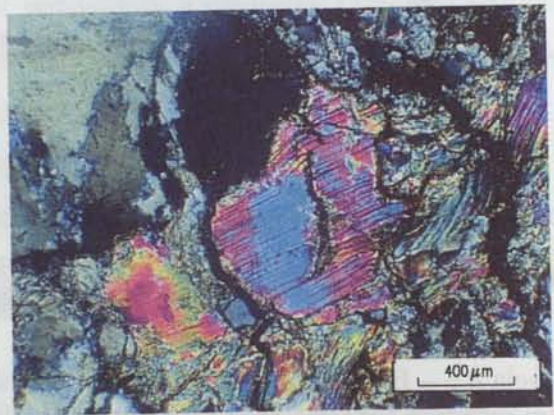


Foto 2

Luz natural



Luz polarizada

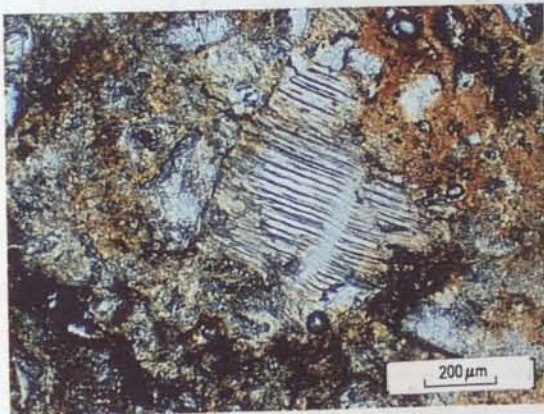
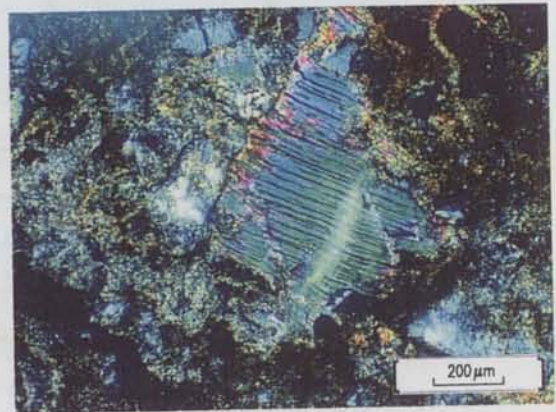


Foto 3

Luz natural



Luz polarizada

Figura 8.12 – Foto 1 – Moscovites dispostas em dominó, os minerais estão alterados nos bordos onde aparece mica secundária; por sua vez estes minerais estão rodeados por óxidos de ferro ($\times 1$). Foto 2 – Moscovites fracturadas e flexuradas e sericite, com enchimento de óxidos de ferro nas discontinuidades ($\times 1$). Foto 3 – Pormenor de uma moscovite flexurada rodeada por minerais secundários (sericite e óxidos de ferro) ($\times 4$).

O estudo microscópico levou a conclusões próximas daquelas que Coteló Neiva e Castro (1950) obtiveram através de análises macroscópicas e microscópicas. Estes investigadores constataram as seguintes transformações mineralógicas:

- A plagioclase transforma-se fundamentalmente em sericite e em alguma caulinite de forma rápida e profunda;
- O feldspato potássico transforma-se em caulinite e apresenta por vezes alguma sericitização, embora o processo de meteorização não seja tão rápido como na plagioclase;
- A biotite transforma-se em mica branca e em alguma clorite;
- O quartzo e a biotite não são grandemente afectados pelo processo de alteração.

8.3.3 – Características Químicas e Mineralógicas

O valor médio dos resultados das análises químicas de 11 amostras obtidas em cinco perfis de alteração do “Granito do Porto”, pela aplicação do método isovolumétrico, de acordo com o estudo de Sá de Begonha (1997) é apresentado na Tabela 8.6.

Tabela 8.6 – Balanço isovolumétrico do “Granito do Porto” relativo às amostras de solo residual com estrutura conservada (Sá de Begonha, 1997)

Parâmetros	Valor médio (%)
SiO ₂	-41,7
Al ₂ O ₃	-24,3
Fe ₂ O ₃ t	-17,1
TiO ₂	-1,0
MnO	0,0
MgO	-27,5
CaO	-95,7
Na ₂ O	-89,6
K ₂ O	-38,5
P ₂ O ₅	-78,3
P1000°C	129
Total	-38,5

A comparação dos valores das Tabelas 8.6 e 8.5 permite concluir quanto à evolução ocorrida durante a alteração. A perda de sílica é um bom indicador das perdas totais, resultando

essencialmente da meteorização dos feldspatos e das micas. Por sua vez, o pH do solo residual do granito, nestas condições, varia entre 3,9 e 4,9.

A análise difractométrica por Raios X de amostras de solo residual do granito, realizada exactamente nas mesmas condições referidas na Secção 8.2.2, deu os resultados apresentados na Figura 8.13.

Da análise do difractograma conclui-se que o mineral em proporção relativamente mais elevada é o quartzo, enquanto que os feldspatos surgem numa proporção fraca a média, o mesmo acontecendo para a moscovite e para um mineral secundário, a caulinite. Quanto a óxidos de ferro, também de origem secundária, suspeita-se da presença de hematite. Esta análise foi realizada em material passado no peneiro nº 4 da série ASTM.

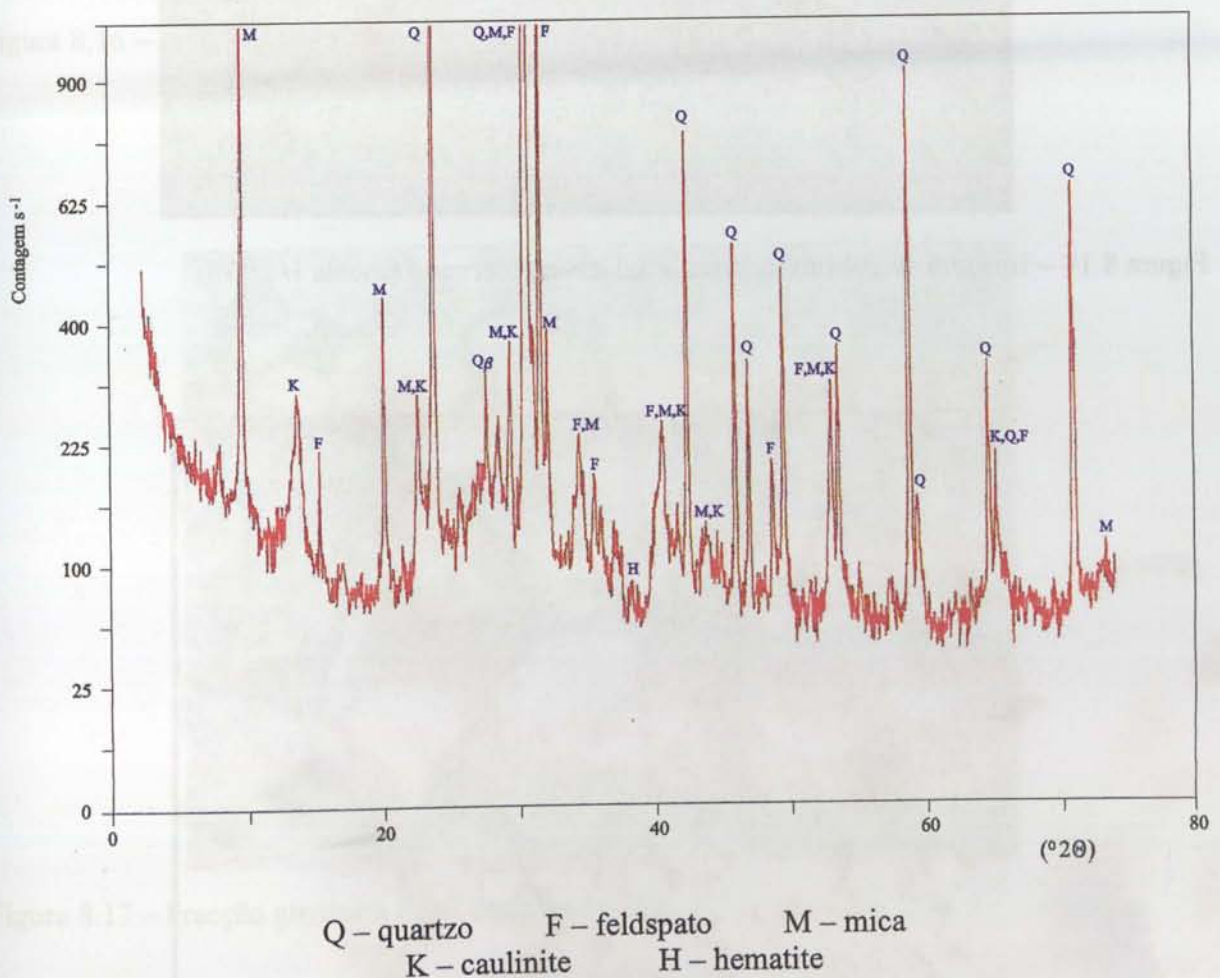


Figura 8.13 – Difractograma da amostra de solo residual do granito.

Para a observação em lupa binocular usou-se a fracção total, que, por sua vez, foi separada por lavagem. O material global e as placas com as diferentes fracções (E_p1 a E_p4) são apresentados na Figura 8.14. As Figuras 8.15 a 8.20 mostram os pormenores das diferentes fracções do solo residual do granito.



Figura 8.14 – Imagem de conjunto do material a ser observado (escala 1/1,935).



Figura 8.15 – Imagem do material total (ampliação 6,5).



Figura 8.16 – Fracção mais grosseira, E_p1 (ampliação 10).



Figura 8.17 – Fracção grosseira E_p2 (ampliação 20).



Figura 8.18 – Material da fracção mais grosseira lavado, pormenor dos grãos de quartzo (ampliação 6,5).



Figura 8.19 – Material da fracção intermédia lavado, rodeando dois fragmentos de quartzo (ampliação 6,5).

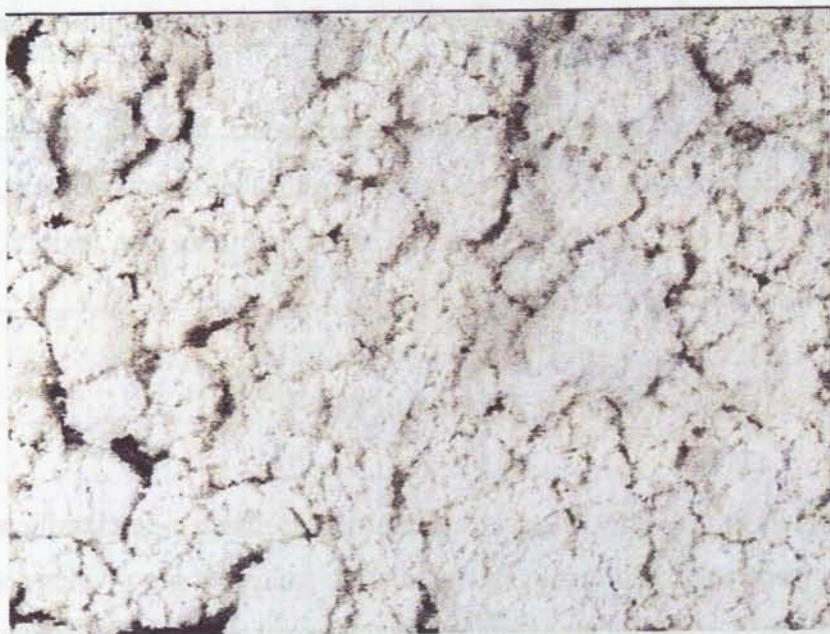


Figura 8.20 – Fracção fina E_p4 (ampliação 10).

Com base no estudo mineralógico em lupa binocular, concluiu-se que as amostras apresentam granulometria extensa, com material fino argiloso branco-amarelado, correspondendo a um solo imaturo.

Em termos mineralógicos, o mineral predominante é o quartzo (> 50%), o subpredominante é o feldspato (> 30%), a argila aparece como mineral acessório (> 10%) e as micas aparecem como minerais vestígio - mica preta (< 5%) e mica branca (< 5%).

Quanto à alteração, os grãos de quartzo não apresentam alteração, o feldspato está muito alterado, assim como a mica preta, dando origem aos minerais secundários de argilas; a moscovite também se apresenta alterada.

Os minerais primários como o quartzo e os feldspatos apresentam forma tridimensional equilibrada, enquanto as micas apresentam cristais de forma tridimensional achatada. Quanto ao arredondamento, os minerais de quartzo, feldspato e moscovite apresentam-se angulares, enquanto os de biotite mostram-se angulares-subangulares. No que respeita à esfericidade bidimensional, os minerais de quartzo e feldspato, de maior diâmetro, mostram-se sub-esféricos,

enquanto os de menor diâmetro são irregular-sub-esféricos a alongados; por sua vez as micas apresentam-se entre as classes irregular-subesférica a alongada ou, simplesmente, alongada.

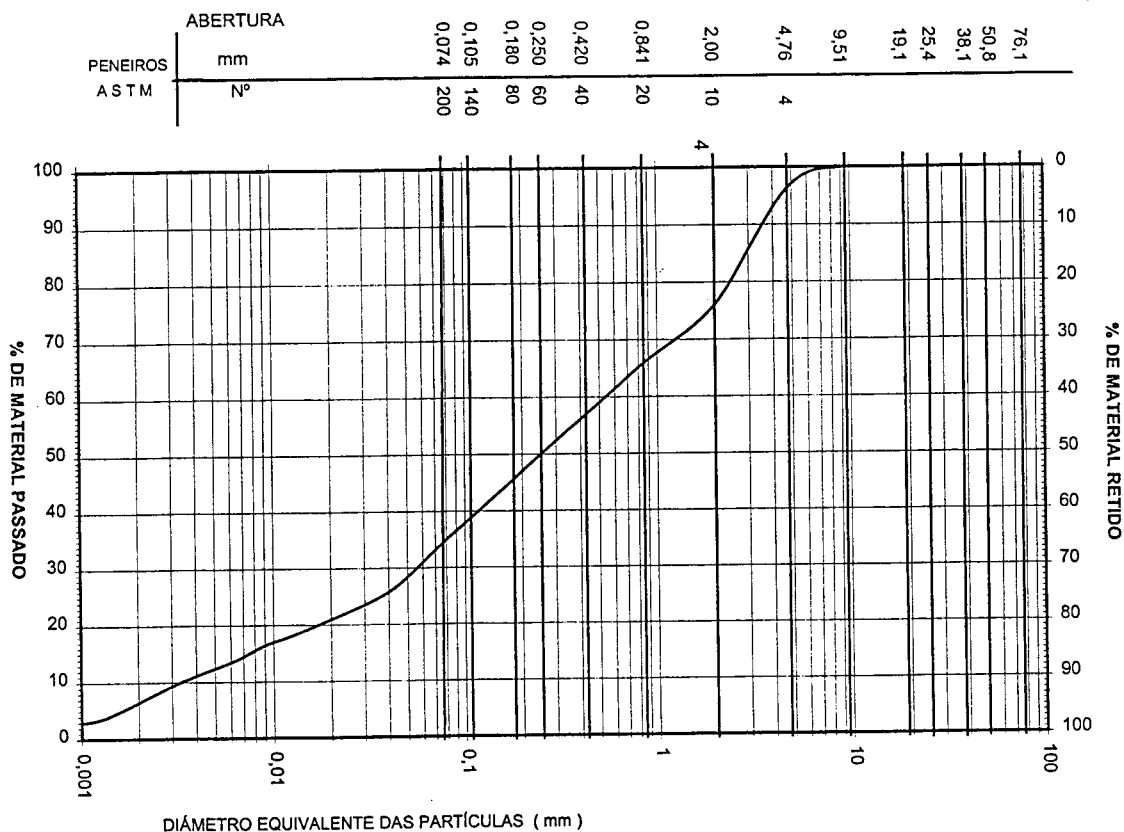
Relativamente à textura da superfície, o quartzo apresenta uma superfície rugosa-facetada-cratera, os feldspatos mostram uma textura rugosa-fosqueada-corroída-cratera, a biotite possui uma textura rugosa-facetada-corroída-cratera e a moscovite tem uma textura rugosa-facetada-cratera.

8.3.4 – Características Físicas e Geotécnicas

O material recolhido foi sujeito a ensaios de identificação física e de classificação, seguindo as especificações vigentes em Portugal. Foram determinados: o peso volúmico das partículas sólidas (NP-83 – 1965), a análise granulométrica com peneiração e sedimentação de finos (E 196 – 1966) e os limites de consistência, Limite de Liquidez (E 27 – 1954/NP-143 – 1969) e Limite de Plasticidade (E 27 – 1954/NP-143 – 1969). No seguimento destes primeiros ensaios realizaram-se ensaios Proctor (E 197 – 1966).

A curva granulométrica obtida é apresentada na Figura 8.21 e os dados dela retirados constam da Tabela 8.7. Este solo residual mal graduado de cor amarelada, de acordo com a classificação unificada de solos (Norma ASTM D2487-85) corresponde a uma areia argilosa - SC. A percentagem de finos é superior a 30% e apenas cerca de 6,5% das partículas têm dimensões inferiores a 0,002 mm. Por outro lado, pouco mais de 3% do material fica retido no peneiro nº 4 da série ASTM.

Outras características, tais como os limites de consistência, peso volúmico das partículas, o peso volumico aparente seco máximo e o teor em água ótimo (estas duas últimas características relativas ao ensaio Proctor normal) são apresentadas na Tabela 8.8.



ARGI_	SILTE			AREIA			CASCALHO			CA_	
	LA	FINO	MÉDIO	GROSSO	FINA	MÉDIA	GROSSA	FINO	MÉDIO		GROSSO
	0,002	0,006	0,02	0,06	0,2	0,6	2	6	20	60	

Figura 8.21 – Curva granulométrica do solo residual do granito.

Tabela 8.7 – Índices físicos do solo residual do granito

Índices	Valores
Percentil 10 da distribuição granulométrica, D_{10}	0,0035 mm
Percentil 30 da distribuição granulométrica, D_{30}	0,0552 mm
Mediana da distribuição granulométrica, D_{50}	0,2580 mm
Percentil 60 da distribuição granulométrica, D_{60}	0,5476 mm
Coefficiente de uniformidade, C_u	156,46
Coefficiente de curvatura, C_c	1,59
Porcentagem acumulada retida no #4	3,57%
Porcentagem acumulada retida no #10	23,94%
Porcentagem que passa no #200	34,10%

Tabela 8.8 – Outros índices físicos do solo residual do granito

Índices	Valores
Limite de liquidez, w_L	29,1%
Limite de plasticidade, w_P	21,7%
Índice de plasticidade, I_P	7,4%
Média dos pesos volúmicos das partículas, γ_s	26,70 kN.m ⁻³
Peso volúmico aparente seco máximo, $\gamma_{d \max}$	18,24 kN.m ⁻³
Teor em água óptimo, w_{op}	13,7%
Teor em água <i>in situ</i> , w	13,3%

Por seu turno, os valores da superfície específica²⁷ das diferentes classes dimensionais, nas quais a fracção < 2 mm foi separada, são apresentados na Tabela 8.9.

Tabela 8.9 – Valores da superfície específica para diferentes classes dimensionais do solo residual do granito

Identificação do laboratório Amostra n°	Identificação por classes granulométricas	Superfície específica (m ² .g ⁻¹)
S3	< # 4	2,75 e 2,83
S5	> # 10	0,57, 1,54 e 1,25
S2	> # 20	1,40 e 1,30
S1	> # 40	3,03 e 3,11
S9	> # 60	2,65 e 3,06
S4	> # 80	5,20 e 5,52
S7	> # 140	4,96 e 5,07
S8	> # 200	4,49 e 4,42
S6	< # 200	9,01 e 7,77

Desta tabela conclui-se, tal como seria de esperar, que a fracção mais fina é aquela que apresenta maior superfície específica e que, em termos de conjunto, se pode assumir para este solo um valor de superfície específica situado entre 2,75 e 2,83 m².g⁻¹.

²⁷ O material < 2 mm, dividido em diferentes classes dimensionais, foi reduzido a pó e seco a 70 ± 2°C, durante 48 horas. Cada classe dimensional constituiu uma amostra e, por cada uma delas, foram utilizados dois ou três provetes. O ensaio foi realizado segundo o procedimento LERO PE-14.

8.3.5 – Características Microbiológicas

As análises microbiológicas, realizadas de acordo com o procedimento descrito na Secção 8.2.4, conduziram aos resultados que constam na Tabela 8.10.

Tabela 8.10 – Resultados das análises microbiológicas

Solo residual do granito		Amostragem 1 (ufc)	Amostragem 2 (ufc)	Amostragem 3 (ufc)	Valor médio (ufc)
Amostra 4	Bactérias	$8,7 \times 10^7$	$9,2 \times 10^7$	$8,1 \times 10^7$	$8,7 \times 10^7$
	Fungos	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$
Amostra 5	Bactérias	$2,7 \times 10^7$	$2,6 \times 10^7$	$3,1 \times 10^7$	$2,8 \times 10^7$
	Fungos	$1,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$1,3 \times 10^6$
Amostra 6	Bactérias	$4,6 \times 10^7$	$5,2 \times 10^7$	$4,1 \times 10^7$	$4,6 \times 10^7$
	Fungos	$3,0 \times 10^6$	$3,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$	$2,3 \times 10^6$
Valores médios	Bactérias				$5,4 \times 10^7$
	Fungos				$1,9 \times 10^6$

8.4 – SOLO RESIDUAL DO XISTO

8.4.1 – Generalidades

O xisto é uma das principais rochas que aflora no território português porque constitui grande parte do soco antigo, onde diversas rochas ígneas intruíram e onde se depositaram sedimentos que cobriram vastas áreas. Os xistos podem ter origem em ambiente marinho ou continental, dependendo das diferentes fases da história geológica em que se formaram. No geral estas rochas apresentam-se muito metamorfizadas e deformadas:

O xisto utilizado neste trabalho insere-se no Complexo Xisto-Grauváquico Ante-Ordovícico. Os terrenos desta unidade estratigráfica ocorrem essencialmente a norte do paralelo de Nisa, onde os afloramentos mais extensos são os do Vale do Douro e das Beiras, chegando ao Alto Alentejo.

A Figura 8.8 permite localizar os afloramentos de xisto na região do Porto e constatar que a intrusão do “Granito do Porto” recortou-os e metamorizou-os por contacto. A faixa é constituída por micaxisto e outros xistos metamórficos e ainda gnaisses.

O diferente tipo de xistos resulta da natureza da rocha original e do tipo e intensidade de metamorfismo regional a que esta foi submetida. Nas rochas metamórficas, os principais minerais são os mais comuns nas rochas eruptivas, isto é, quartzo, feldspatos, micas, anfíbolos e piroxenas (Botelho da Costa, 1950). E no caso mais geral a sua textura é foliada.

No caso particular do micaxisto, este é uma rocha de cristalinidade evidente e de xistosidade acentuada, com uma composição mais ou menos constante. Os micaxistos são formados essencialmente por quartzo e mica (moscovite e/ou biotite), podendo no entanto conter algum feldspato. Apresentam vulgarmente granadas. Macroscopicamente, observam-se à vista desarmada minerais micáceos.

Da consulta bibliográfica realizada concluiu-se que quase não existem trabalhos portugueses realizados nos xistos do território, com a vertente que interessa à presente investigação. Daí que se tenha recorrido a alguns trabalhos realizados sobre xistos cristalinos de outras zonas geográficas.

Na Tabela 8.11 apresentam-se valores de análises químicas de diferentes tipos de xistos de vários locais sugeridos na bibliografia.

Devido, em grande parte, à génese dos xistos, a meteorização destes não é tão profunda como nos granitos, formando solos designados por lépticos. A abordagem deste tipo de solos está bem desenvolvida num estudo financiado pelo PEDAP (1997).

Quando comparados com os solos de alteração dos granitos, os solos resultantes da alteração dos xistos podem ser considerados semelhantes na extensão granulométrica (nas dimensões compreendidas entre 0,002 mm e 200 mm). Porém, exibem maior fracção argilosa, diâmetros máximos maiores e são internamente instáveis. Por vezes não têm na sua constituição partículas com dimensão de areia (Maranha das Neves, 1990).

Tabela 8.11 – Valores de análises químicas de xistos (Botelho da Costa, 1950; Gromet *et al.*, 1984; Condie, 1993 e Feda *et al.*, 1996)

Composição	X1 (%)	X2 (%)	X3 (%)	X4 (%)	Xmed ₁ (%)	Xmed ₂ (%)	MicaX (%)	Xbiot (%)	XA (%)	XP (%)	XF (%)	XZ (%)	XZm (%)
SiO ₂	64,80	64,82	64,82	60,48	60,52	60,41	64,7	63,0	60,95	63,10	63,60	68,28	64,69
TiO ₂	0,78	0,79	0,80	0,91	1,09	1,06	---	---	0,62	0,64	0,82	0,56	0,54
Al ₂ O ₃	16,90	16,88	17,05	16,58	17,46	17,66	16,4	16,5	17,50	17,50	17,80	14,57	18,75
FeO _{Total}	5,70	5,59	5,70	8,10	6,20	6,26	5,6	6,2	7,53	5,65	5,89	5,90	5,33
MnO	0,06	0,07	0,25	0,13	0,10	0,10	---	---	---	---	---	0,04	0,04
MgO	2,85	2,86	2,83	6,35	1,54	1,57	3,0	5,0	3,88	2,20	2,30	4,09	1,64
CaO	3,56	3,68	3,51	2,31	5,04	5,02	0,1	3,2	0,64	0,71	1,30	0,03	0,03
Na ₂ O	1,15	1,12	1,13	1,80	4,37	4,36	0,1	2,6	0,68	1,06	1,10	0,08	0,15
K ₂ O	3,99	3,87	3,97	3,17	2,98	2,93	5,6	2,1	3,07	3,62	3,84	3,59	5,43
P ₂ O ₅	0,11	0,17	0,15	0,17	0,53	0,50	---	---	0,10	0,12	0,14	0,04	0,05

X1 – “North American shale composition”

X2 – “North American shale composition”

X3 – “North American shale composition”

X4 – Xisto metamorfozido

Xmed₁ e ₂ – Valores médios de 85 amostras de xistos diferentes (indivíduos diferentes para cada determinação)

MicaX – Micaxisto de Cit. L. V. Pirsson

Xbiot – Xisto biotítico do Lake Superior

XA – Xisto do Arcaico

XP – Xisto do Proterozóico

XF – Xisto do Fanerozóico

XZ – Filito do Zimbabwe

XZm – Xisto do Zimbabwe com maior grau de metamorfização

A alteração química de um xisto ocorre principalmente por alteração dos minerais máficos existentes na rocha. Por sua vez, os minerais secundários que tendem a aparecer são as argilas e os óxidos e hidróxidos de ferro.

Durante a alteração química, Na, Ca e Sr são selectivamente lixiviados, enquanto são incorporados K e Rb. As rochas alteradas apresentam composições minerais de sercites, ilites e esmectites, enquanto as rochas profundamente alteradas geram composições minerais de caulinite ou de gibsite (Feda *et al.*, 1996).

8.4.2 – Origem e Características da Rocha-mãe

O material foi recolhido a 1-1,5 m de profundidade, numa escavação que se realizou junto a Areias, no Concelho de Gondomar, para a realização da nova Via Rápida de Gondomar. A localização e o enquadramento geológico podem ser observados na Figura 8.8. Conforme se pode ver nesta figura, este material pertence ao Complexo Xisto-Grauváquico e é um micaxisto. Esta formação encontra-se superficialmente alterada, com variações de espessura muito significativas. Nalguns pontos a acumulação de material alterado é mais elevada devido ao declive que existe junto a uma linha de água, mas, neste caso, em vez de eluvião têm-se simultaneamente eluvião e coluvião.

A Figura 8.22 permite observar a zona onde foi realizada a recolha de micaxisto alterado, durante a primeira fase da obra. Na fase final desta voltou-se ao local para fazer algumas fotografias nos taludes e em pequenos poços abertos para instalação de postes de iluminação da Via Rápida. Essas fotografias constituem as Figuras 8.23 a 8.25.



Figura 8.22 – Aspecto geral da zona onde se efectuou a colheita de micaxisto alterado.



Figura 8.23 – Aspecto do talude e do poço aberto onde se efectuou a inspecção visual das condições *in situ*.

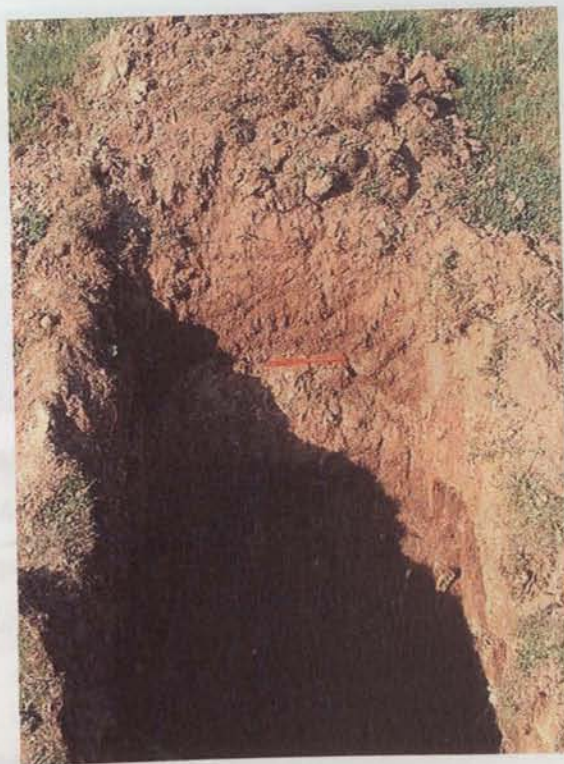


Figura 8.24 – Pormenor do poço aberto na base dos taludes.

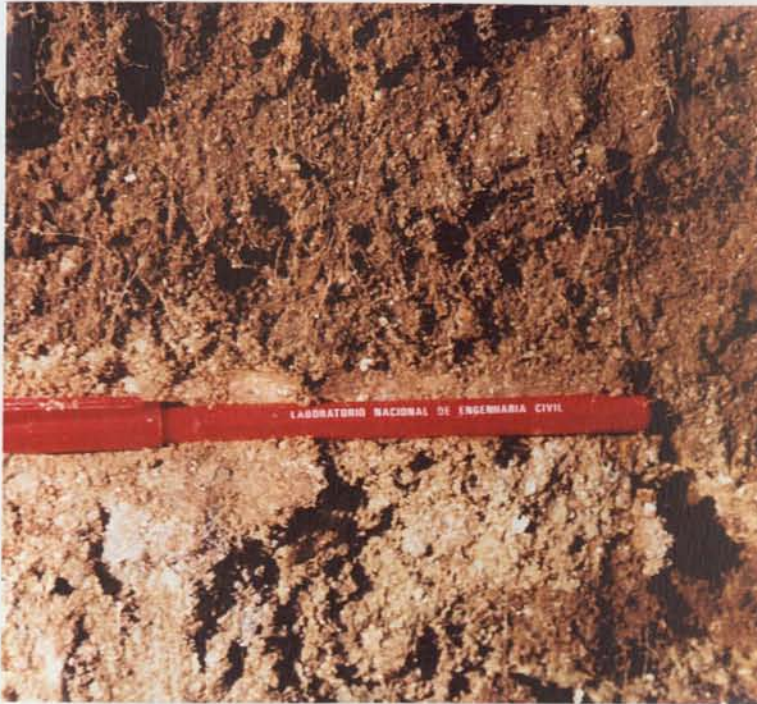


Figura 8.25 – Pormenor da alteração do micaxisto.

Apesar de não ser muito claro na Figura 8.25, o micaxisto apresenta uma espécie de alteração diferencial. Os níveis de granulometria mais grosseira alteram-se mais rapidamente e em maior grau que os níveis de granulometria mais fina. Este facto leva ao aparecimento, em certos locais, de níveis praticamente intactos, intercalados em massa arenizada.

No local onde se recolheu o material encontraram-se alguns fragmentos de rocha, a partir dos quais foi possível realizar lâminas delgadas e polidas após impregnação. As Figuras 8.26 a 8.28 mostram imagens do estudo petrográfico em luz natural e em luz polarizada.

Neste estudo petrográfico identificou-se uma rocha anisotrópica com orientação preferencial que condiciona a alteração das micas e a acumulação dos óxidos de ferro (Figura 8.26). Esta rocha foi sujeita a esforços que impuseram a flexura das micas e a fracturação do quartzo (Figuras 8.26 e 8.27). O micaxisto em causa é granatífero e pressupõe-se a anterior presença de andaluzite (Figura 8.28). Vários minerais foram oxidados, tais como o zircão e a esfena, aparecendo a biotite cheia de exsudações de agulhas de rútilo em resultado do processo de cloritização. Os possíveis feldspatos, que aparecem como minerais acessórios, já foram transformados em argila.

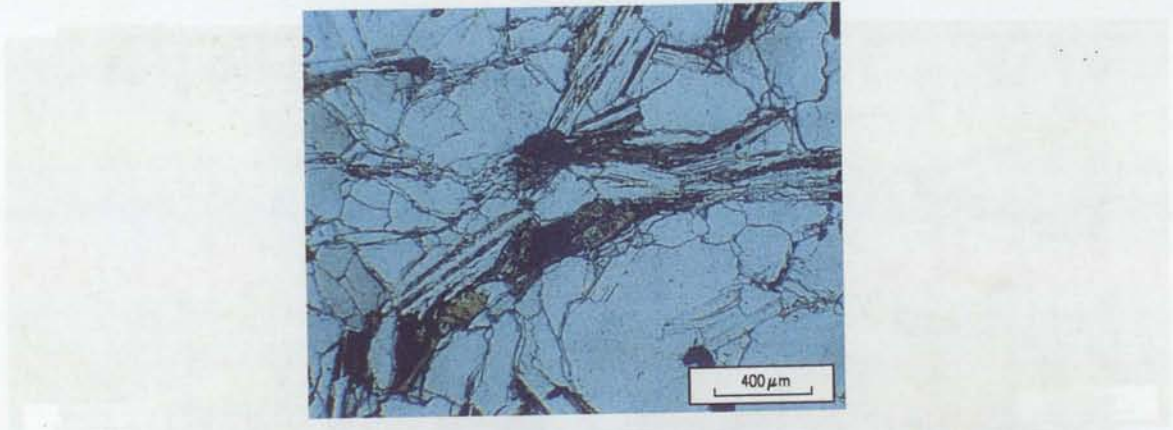


Foto 1

Luz natural

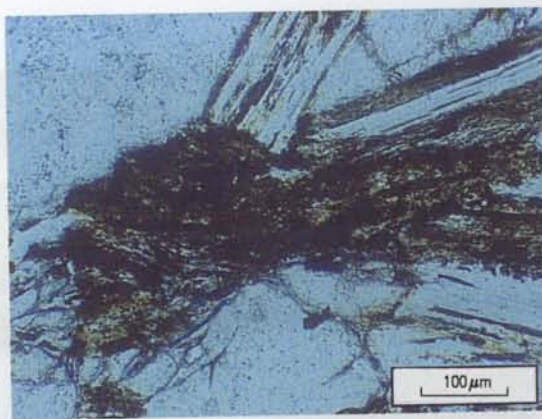
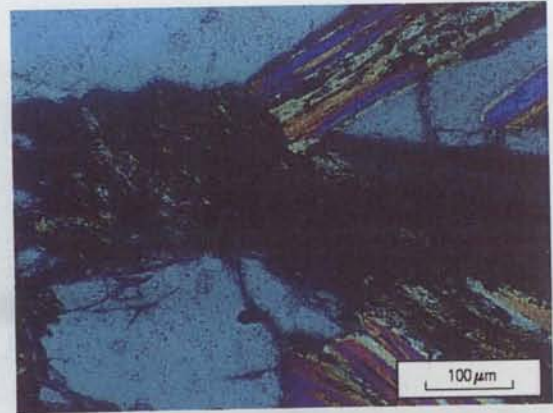


Foto 2

Luz natural



Luz polarizada

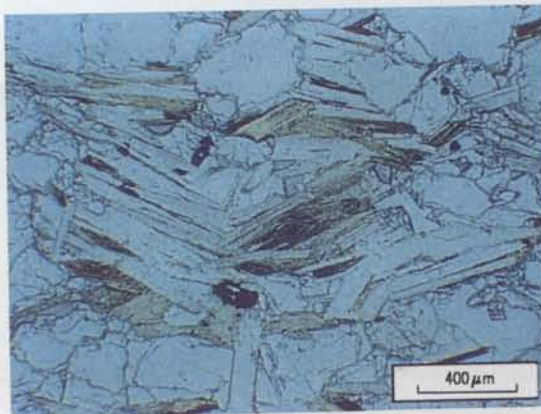
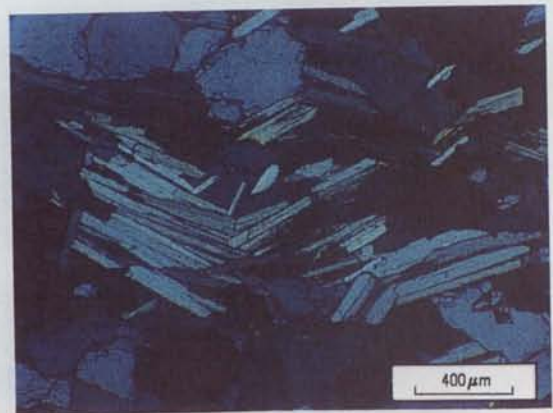


Foto 3

Luz natural



Luz polarizada

Figura 8.26 – Foto 1 – Aspecto geral do micaxisto em luz natural. Distinguem-se os cristais irregulares de quartzo e micas. As biotites estão cloritizadas preferencialmente ao longo das aberturas, apresentando umas bandas alternadas de cor mais clara e mais escura e planos de clivagem mais separados. Óxidos secundários acumulam-se nos alinhamentos das micas ($\times 1$). Foto 2 – Pormenor da imagem da Foto 1, onde biotites cloritizadas foram de seguida impregnadas de óxidos ($\times 10$). Foto 3 – Micaxisto com micas flexuradas e cristais de quartzo muito fracturados ($\times 1$).

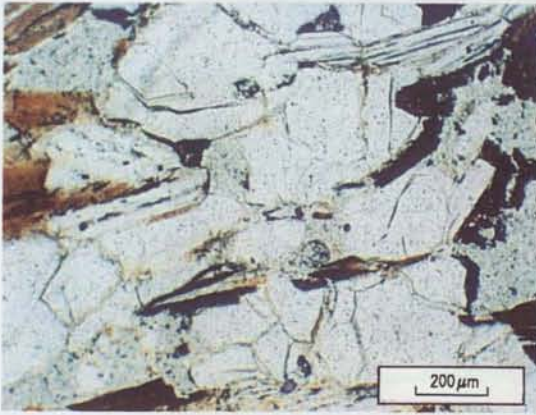
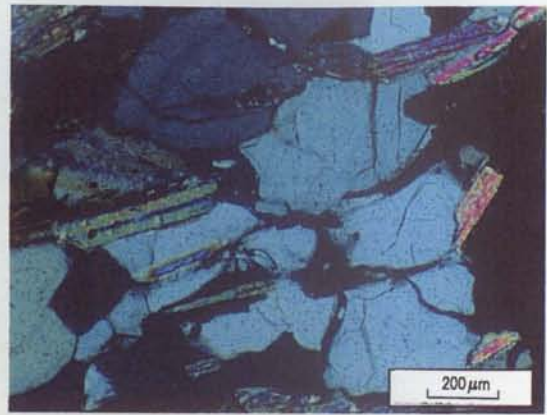


Foto 1

Luz natural



Luz polarizada

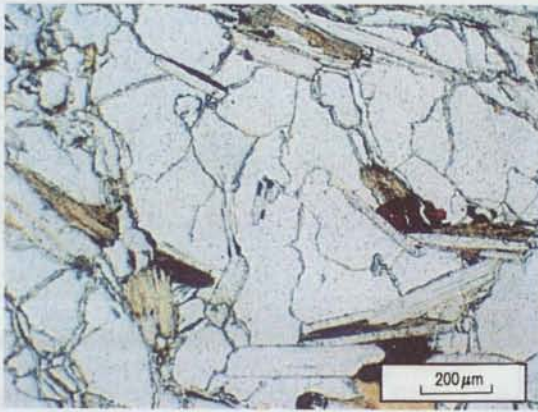
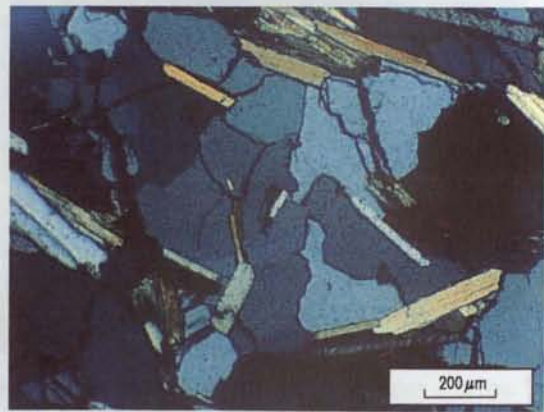


Foto 2

Luz natural



Luz polarizada

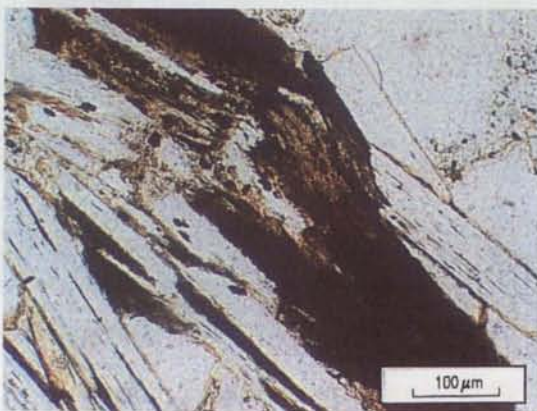
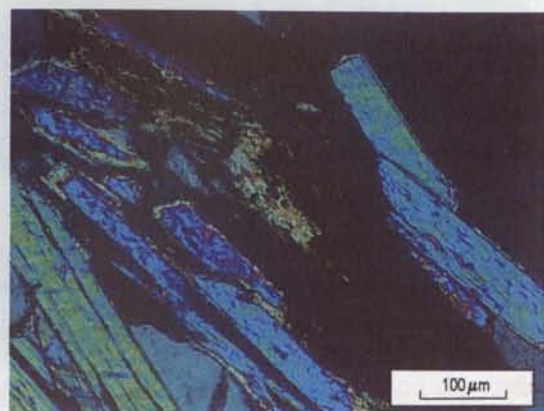


Foto 3

Luz natural



Luz polarizada

Figura 8.27 – Foto 1 – Aspecto geral do micaxisto e dos diferentes tipos de minerais, zonas que parecem ser andaluzite alterada e conseguem-se localizar os pontos onde existem esfenas e zircões muito oxidados ($\times 4$). Foto 2 – Aspecto geral do micaxisto com cristais de quartzo muito irregulares e fracturados ($\times 4$). Foto 3 – Biotite descolorada e cloritizada e moscovite, com exsudação de óxidos ($\times 10$).

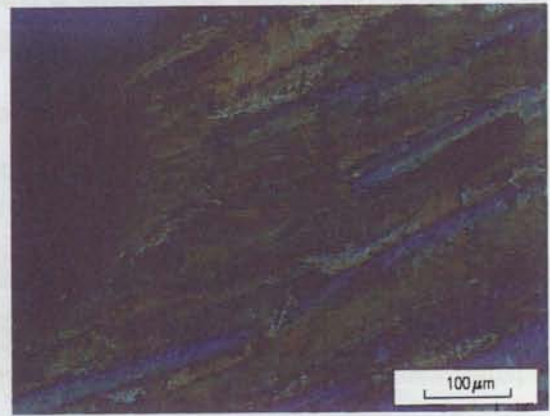
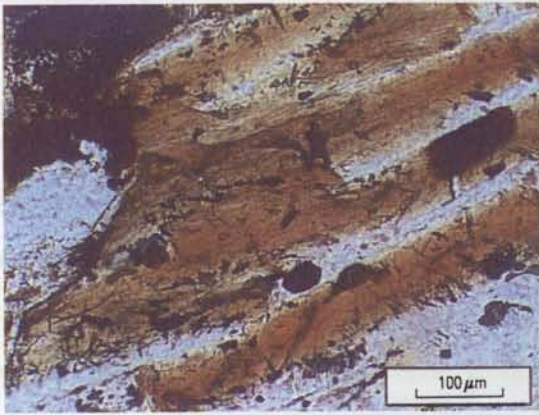


Foto 1

Luz natural

Luz polarizada

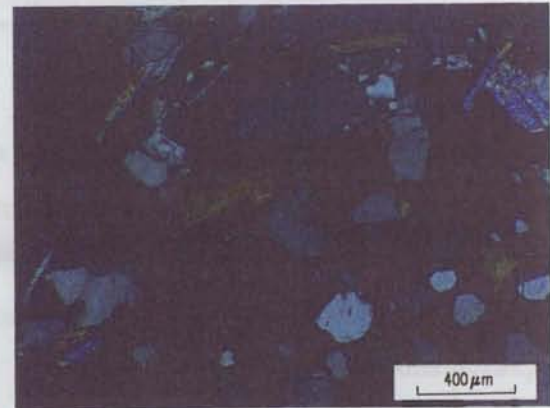
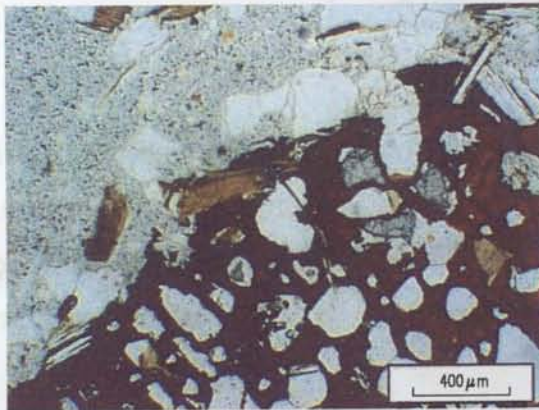


Foto 2

Luz natural

Luz polarizada

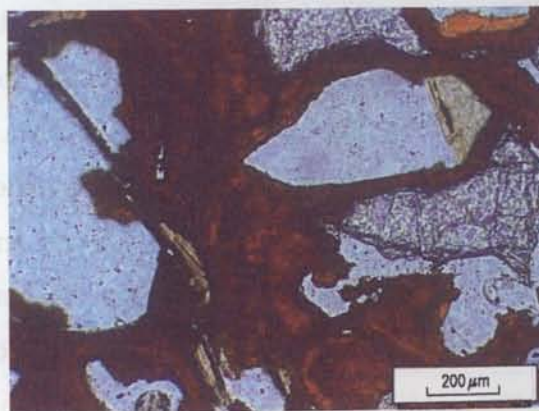


Foto 3

Luz natural

Luz natural

Figura 8.28 – Foto 1 – Pormenor de uma biotite cloritizada cheia de agulhas de rútilo e onde aparecem outros minerais oxidados ($\times 10$). Foto 2 – Granada poiquilítica com inclusões de quartzo e impregnada de óxidos de ferro, apesar de muito alterada são ainda visíveis as faces do cristal. Índícios de ter existido andaluzite junto às faces da granada ($\times 1$). Foto 3 – Pormenor da foto 2 para salientar o enriquecimento em óxidos de ferro (tipo goetite) que rodeiam os grãos de quartzo ($\times 4$).

8.4.3 – Características Químicas e Mineralógicas

No material em estudo não se efectuaram análises químicas elementares por impossibilidade técnica, apenas foram analisados os parâmetros químicos apresentados na Tabela 8.12.

Tabela 8.12 – Parâmetros químicos determinados em laboratório

Parâmetros	Valores
pH	6,70
Eh	37±10 mV
Matéria orgânica	< 0,1%

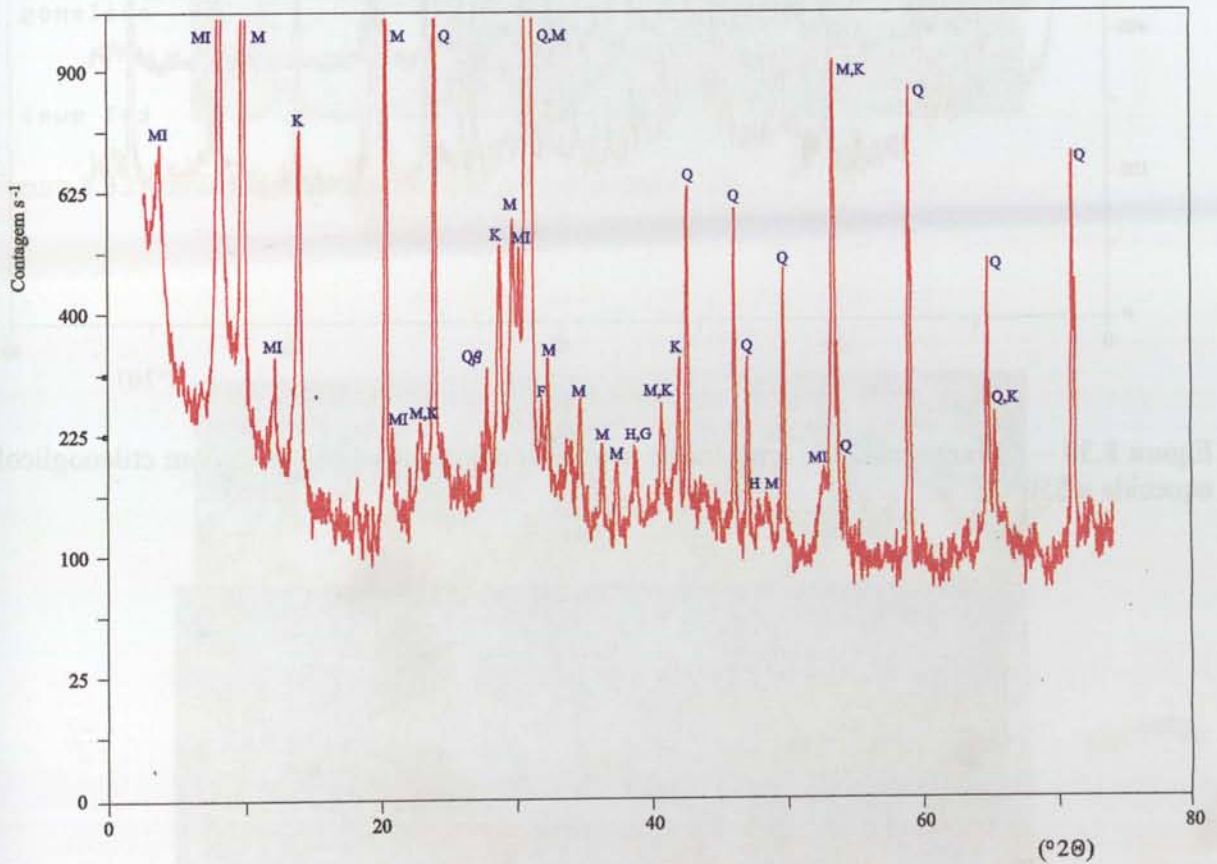
As análises mineralógicas por difractometria de Raios X obedeceram às condições descritas na Secção 8.2.2. Porém, neste caso efectuaram-se ainda registos difractométricos do material tratado com etilenoglicol e de material aquecido a 550°C durante 1 hora para identificação da natureza do mineral inter-estratificado presente na amostra. Os resultados das diferentes análises são apresentados nas Figuras 8.29 e 8.30.

Da Figura 8.29 conclui-se que o mineral em proporção relativamente mais elevada é o quartzo, seguido pela moscovite em proporção intermédia, entre média a relativamente elevada; em proporção mais baixa aparecem a caulinite e os minerais de argila interestratificado do tipo regular, provavelmente do tipo mica/vermiculite (hidrobiotite), de origem secundária. Esta identificação do mineral interestratificado resultou do seu comportamento quando tratado com etilenoglicol (sem expansão) e quando aquecido a 550°C (com contracção). Nesta amostra aparecem ainda vestígios de feldspatos, provavelmente já alterados, e vestígios de hematite (óxidos de ferro secundários e hidróxidos de ferro). O resultado obtido é concordante com o estudo petrográfico e com os minerais identificados, mas agora com material em estado de alteração mais avançado.

Na observação em lupa binocular usou-se a fracção total, separada por lavagem, tal como aconteceu com o solo residual do granito. O material global é as placas com as diferentes fracções separadas constam da Figura 8.31. As Figuras 8.32 a 8.34 mostram pormenores das diferentes fracções do solo residual do xisto.

Da observação através da lupa binocular foi possível concluir que o solo apresenta uma granulometria extensa, com fracção fina avermelhada argilo-ferruginosa, correspondendo a um solo imaturo.

Em termos mineralógicos, os minerais primários identificados são: quartzo não alterado como predominante (> 50%), feldspato muito alterado como acessório (> 10%); biotite muito alterada como subpredominante (> 30%); moscovite alterada como vestígio (< 5%). O mineral secundário identificado é a argila como vestígio (< 5%), resultante da alteração dos feldspatos e das micas.



Q – quartzo F – feldspatos M – mica K – caulinite
 H – hematite Mag – magnetite Go – goetite MI – minerais interestratificados

Figura 8.29 – Difractograma da amostra de solo residual do xisto.

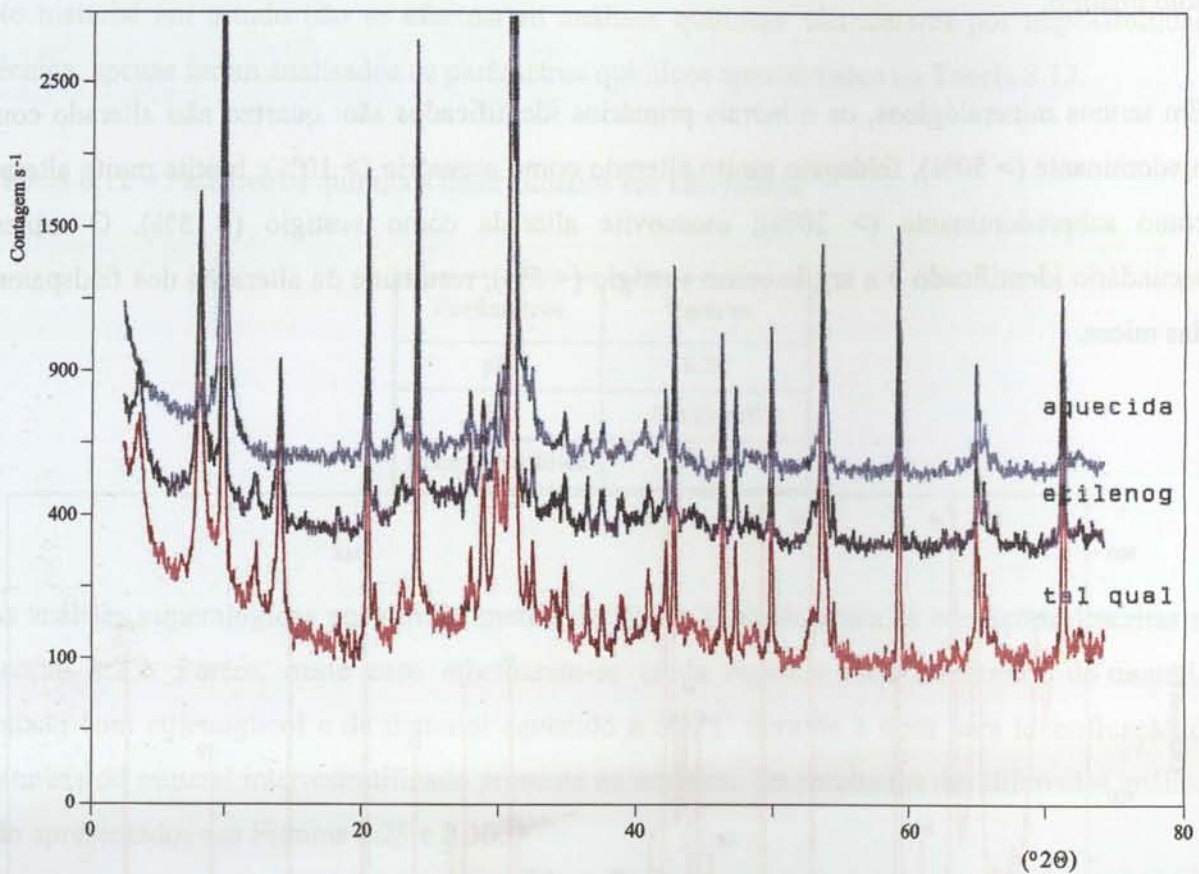


Figura 8.30 – Difractograma da amostra de solo residual do xisto (tal qual, com etilenoglicol e aquecida a 550°C).



Figura 8.31 – Imagem de conjunto do material a ser observado (escala 1/1,925).

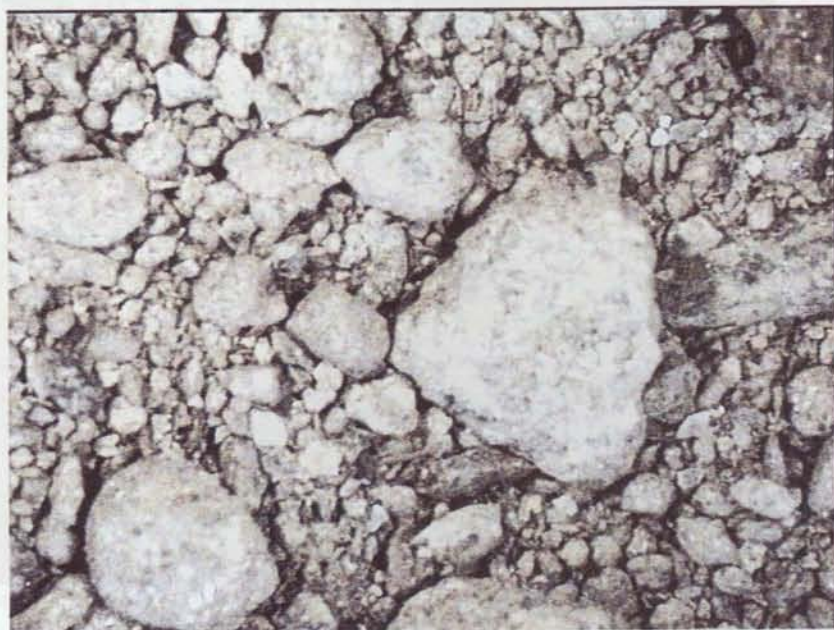


Figura 8.32 – Fracção mais grosseira D_p1 (ampliação 10).

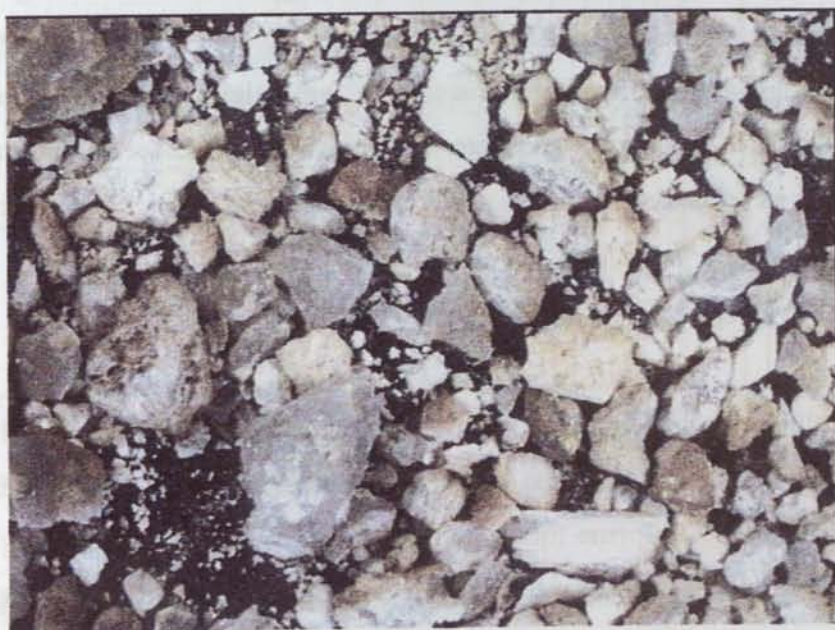


Figura 8.33 – Fracção grosseira-intermédia D_p2 (ampliação 20).

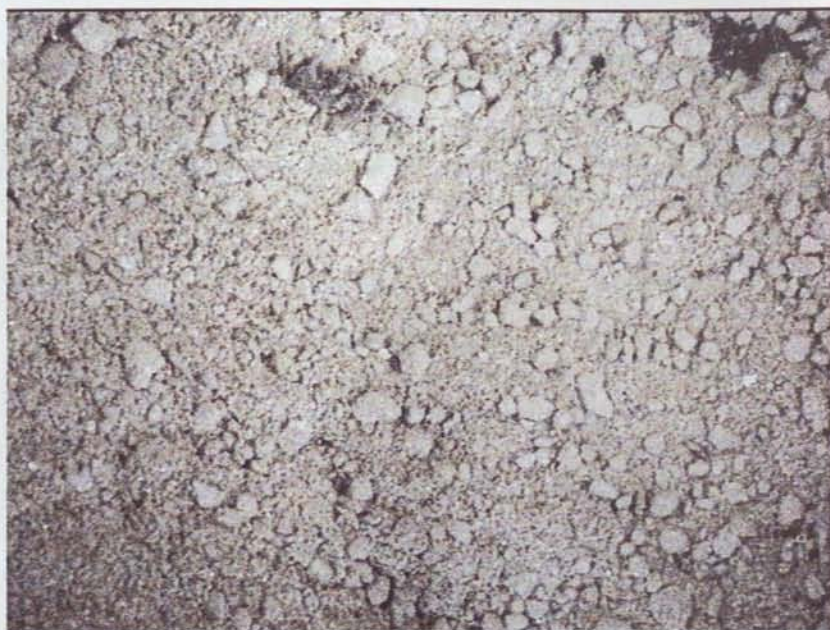


Figura 8.34 – Fracção fina D_{p3} (ampliação 50).

O quartzo mostra uma forma tridimensional equilibrada, enquanto os feldspatos e as micas apresentam uma forma tridimensional achatada. Os grãos são todos angulares. Quanto à esfericidade bidimensional, as partículas de quartzo, feldspato e biotite apresentam-se irregular-subesféricas-a-alongadas a alongadas; a moscovite tem esfericidade alongada. Em termos de textura, as partículas de quartzo, feldspato e moscovite apresentam uma superfície rugosa-facetada-cratera, e as partículas de biotite apresentam uma superfície rugosa-facetada-corroída.

8.4.4 – Características Físicas e Geotécnicas

O material recolhido, à semelhança do que aconteceu para o solo residual do granito, foi submetido a ensaios de identificação física e de classificação, seguindo as especificações vigentes em Portugal. Desta forma foram determinados: o peso volúmico das partículas sólidas (NP-83 – 1965), a análise granulométrica com peneiração e sedimentação de finos (E 196 – 1966) e os limites de consistência, Limite de Liquidez (E 27 – 1954/NP-143 – 1969) e Limite de Plasticidade (E 27 – 1954/NP-143 – 1969). Realizaram-se igualmente ensaios Proctor (E 197 – 1966).



A curva granulométrica obtida é apresentada na Figura 8.35 e os dados dela retirados fazem parte da Tabela 8.13. Este solo é residual, mal graduado de cor avermelhada; de acordo com a classificação unificada de solos (Norma ASTM D2487-85) corresponde a areia siltosa com cascalho – SM. A quantidade de finos que passa no peneiro nº 200 da série ASTM é de 21%, com cerca de 4% das partículas do material total de dimensões inferiores a 0,002 mm. Por outro lado, cerca de 17% do material fica retido no peneiro nº 4 da série ASTM.

Outras características, tais como os limites de consistência, o peso volúmico das partículas e o peso volúmico aparente seco e o teor em água óptimo (estas duas últimas características resultantes do ensaio Proctor pesado) são apresentadas na Tabela 8.14.

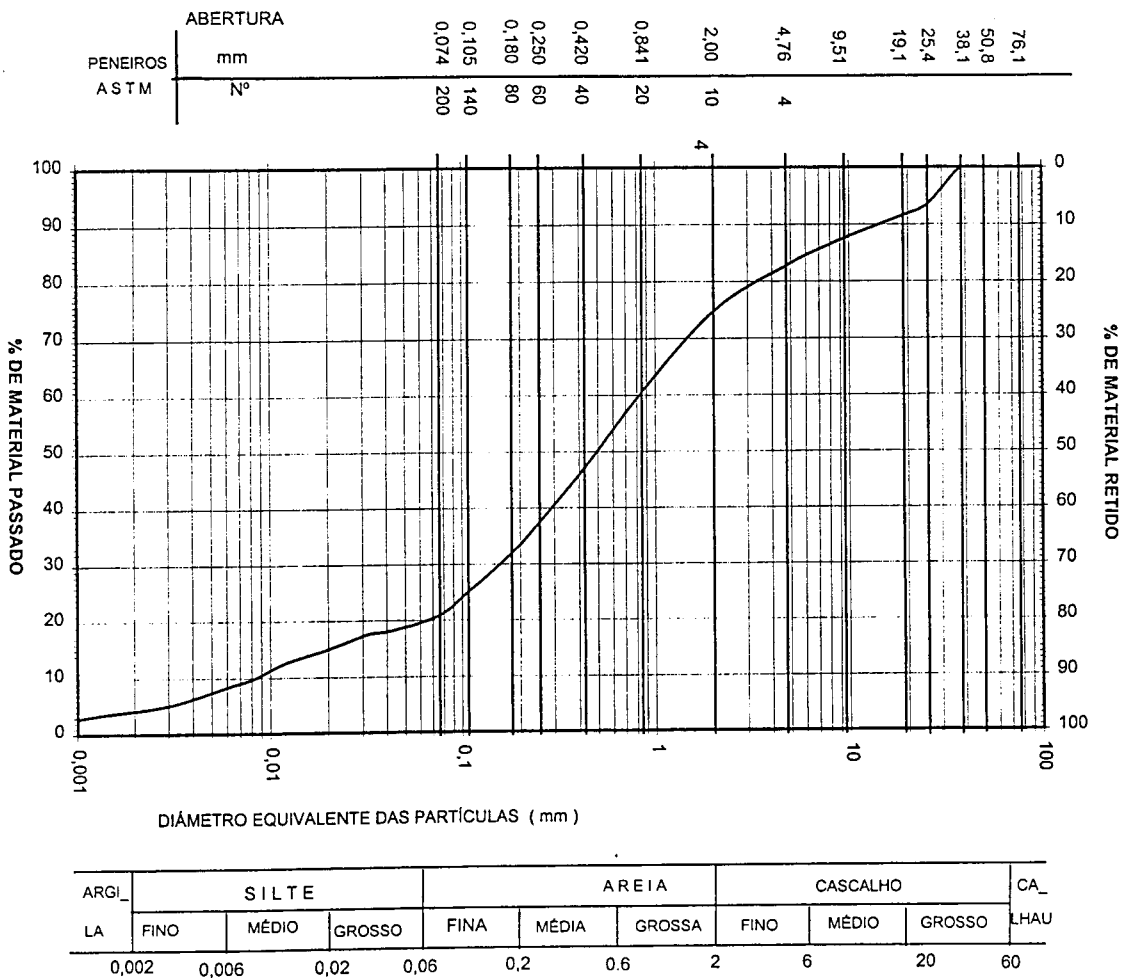


Figura 8.35 – Curva granulométrica do solo residual do xisto.

Tabela 8.13 – Índices físicos do solo residual do xisto

Índices	Valores
Percentil 10 da distribuição granulométrica, D_{10}	0,0086 mm
Percentil 30 da distribuição granulométrica, D_{30}	0,0682 mm
Mediana da distribuição granulométrica, D_{50}	0,4915 mm
Percentil 60 da distribuição granulométrica, D_{60}	0,8285 mm
Coefficiente de uniformidade, C_u	96,34
Coefficiente de curvatura, C_c	0,65
Percentagem acumulada retida no #4	17,00%
Percentagem acumulada retida no #10	25,50%
Percentagem que passa no #200	21,00%

Tabela 8.14 – Outros índices físicos do solo residual do xisto

Índices	Valores
Limite de liquidez, w_L	31,3%
Limite de plasticidade, w_p	NP
Índice de plasticidade, I_p	----
Média dos pesos volúmicos das partículas, γ_s	27,3 kN.m ⁻³
Peso volúmico aparente seco máximo, $\gamma_{d \text{ Max}}$	19,23 kN.m ⁻³
Teor em água óptimo, w_{op}	11,1%
Teor em água de campo, w	10%

Os valores de superfície específica, obtidos por análise com azoto, das diferentes classes dimensionais em que a fracção < 2 mm foi separada, constam da Tabela 8.15.

Tabela 8.15 – Valores da superfície específica para diferentes classes dimensionais do solo residual do xisto

Identificação do laboratório Amostra n°	Identificação por classes granulométricas	Superfície específica (m ² .g ⁻¹)
X6	< # 4	4,74 e 4,72
X7	> # 10	3,74 e 4,77
X5	> # 20	3,28 e 2,88
X3	> # 40	3,75 e 3,47
X4	> # 60	4,55 e 4,53
X8	> # 80	4,50 e 4,43
X1	> # 140	6,34 e 5,46
X2	> # 200	6,89 e 7,45
X9	< # 200	10,47 e 9,90

Desta tabela, conclui-se, tal como seria de esperar, que a fracção de menor dimensão apresenta a maior superfície específica, enquanto que o conjunto do material apresenta valores compreendidos entre 4,72 e 4,74 m².g⁻¹.

8.4.5 – Características Microbiológicas

Os resultados obtidos nas análises microbiológicas realizadas de acordo com o procedimento descrito na Secção 8.2.4 constam da Tabela 8.16.

Tabela 8.16 – Resultados das análises microbiológicas

Solo residual do xisto		Amostragem 1 (ufc)	Amostragem 2 (ufc)	Amostragem 3 (ufc)	Valor médio (ufc)
Amostra 7	Bactérias	6,4 × 10 ⁸	7,2 × 10 ⁸	6,0 × 10 ⁸	6,5 × 10 ⁸
	Fungos	5,0 × 10 ⁶	3,0 × 10 ⁶	6,0 × 10 ⁶	4,7 × 10 ⁶
Amostra 8	Bactérias	2,2 × 10 ⁸	3,2 × 10 ⁸	2,0 × 10 ⁸	2,8 × 10 ⁸
	Fungos	1,0 × 10 ⁶	1,0 × 10 ⁶	2,0 × 10 ⁶	1,3 × 10 ⁶
Amostra 9	Bactérias	4,5 × 10 ⁸	5,2 × 10 ⁸	4,9 × 10 ⁸	4,9 × 10 ⁸
	Fungos	6,0 × 10 ⁶	2,0 × 10 ⁶	2,0 × 10 ⁶	3,3 × 10 ⁶
Valores médios	Bactérias				4,7 × 10 ⁸
	Fungos				3,1 × 10 ⁶

8.5 – NOTA FINAL

Os solos estudados apresentam características diferentes. Por exemplo, a mineralogia e a sua reactividade, a superfície específica das várias espécies e a de conjunto, o tamanho e forma das partículas e a população microbiológica.

O solo que apresenta globalmente maior superfície específica, minerais mais reactivos do ponto de vista químico e maior população microbiológica é o resultante da alteração do xisto. Estas características tendem a actuar todas no mesmo sentido (retenção dos contaminantes ou degradação), contribuindo para a diminuição da concentração dos contaminantes. No entanto, a acção dos microrganismos é muito lenta comparativamente com o período de ensaio. Por seu lado, a maior superfície específica do solo residual do xisto pode estar relacionada com a presença de um mineral de argila interestratificado.

Tal como se abordará nos capítulos seguintes, poder-se-á questionar até que ponto é que o estudo dos solos é fundamental para melhor compreender os processos a simular em laboratório.

CAPÍTULO 9

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS

9.1 – INTRODUÇÃO

A simulação laboratorial do processo de contaminação do solo, ao longo do estudo desenvolvido, foi das tarefas que necessitou de maior envolvimento e constante atenção. Durante este período, as dificuldades que foram sentidas obrigaram a uma sucessiva adaptação da parte experimental, de modo a levar a cabo o trabalho dentro do intervalo de tempo disponível e com as exigências técnicas que a execução impunha.

Inicialmente foi pensado proceder exclusivamente à contaminação de solos usando os reactores no modo de circuito fechado. No entanto, à medida que se verificou que o tempo despendido para cada ensaio²⁸ era demasiado longo e quando houve o infortúnio de o diafragma da bomba romper e ter que se esperar que as peças viessem da Alemanha, achou-se conveniente prosseguir o trabalho recorrendo a procedimentos alternativos.

²⁸ Cada ensaio teve sete patamares de contaminação.

Foram nessa altura adquiridos frascos de 250 mL, com válvulas com dois sistemas de septos, e tentou-se completar o estudo da mesma forma como estava a acontecer para os reactores, por contaminação cumulativa, agitação periódica e temperatura constante. Mesmo assim, os ensaios estavam a ser demorados e não se tinha a total garantia de não haver fuga.

O passo seguinte foi decidir usar *vials* de 20 mL, com cápsulas de alumínio e septos apropriados, que permitissem um único equilíbrio de distribuição entre a fase gasosa e a amostra de solo. A amostra de solo era dopada uma única vez e com uma quantidade específica de contaminante. Cada *vial* correspondia a um dos patamares programados para dopar o solo com concentrações crescentes de contaminante. Esta alternativa apresentou-se bastante satisfatória, só que a quantidade de material de laboratório necessária, assim como manobras, pesagens, acerto de teor em água, encapsulamento, acondicionamento em condições de temperatura constante, entre outras exigências, obrigou a um trabalho ininterrupto para conseguir controlar todos os aspectos inerentes a estes ensaios.

A preparação dos provetes nos reactores, a preparação de solos com teor em água bem definido, a pesagem e o enchimento de *vials* e frascos com quantidades definidas de material seco, a adição de volumes de água precisos de acordo com as quantidades de solo existentes nos recipientes, entre outras tarefas, antecederam a simulação em laboratório propriamente dita. Em todos os passos e em todos os métodos escolhidos procurou garantir-se a reprodutibilidade das condições de preparação dos provetes e dos solos nos *vials* e frascos e conseqüentemente a repetibilidade dos resultados para simulações idênticas.

9.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO

As amostras de solo foram preparadas de modo a satisfazer os requisitos impostos pelos diferentes tipos de procedimentos experimentais utilizados (reactores, frascos e *vials*) no estudo do contacto dos solos com os BTEX, pelo que houve necessidade de preparar as amostras de solo de maneiras diferentes.

9.2.1 – Provetes em Reactores

Os modelos foram construídos recorrendo a técnicas de compactação por apiloamento ou a técnicas de pluviação, através de um chuveiro de areia. Nesta secção faz-se referência aos procedimentos utilizados na preparação dos provetes que foram utilizados na simulação da contaminação e também na simulação da descontaminação, por conveniência de estruturação do texto. Para a situação de descontaminação, as características finais dos provetes apenas serão apresentadas no Capítulo 10.

A preparação de provetes de areias mono-granulares, em condições controladas, foi feita com recurso à miniatura do chuveiro de areia LNEC (protótipo do chuveiro de areia de grandes dimensões concebido, projectado e construído no LNEC, no Centro de Projecto e Construção de Equipamento). Conforme se observa na Figura 9.1, o chuveiro é constituído por um depósito, um sistema de regularização de fluxo de areia, que não se distingue na figura, um sistema *on/off* e uma sucessão de crivos desencontrados, que estão dentro da caixa visível na figura, por debaixo do depósito.

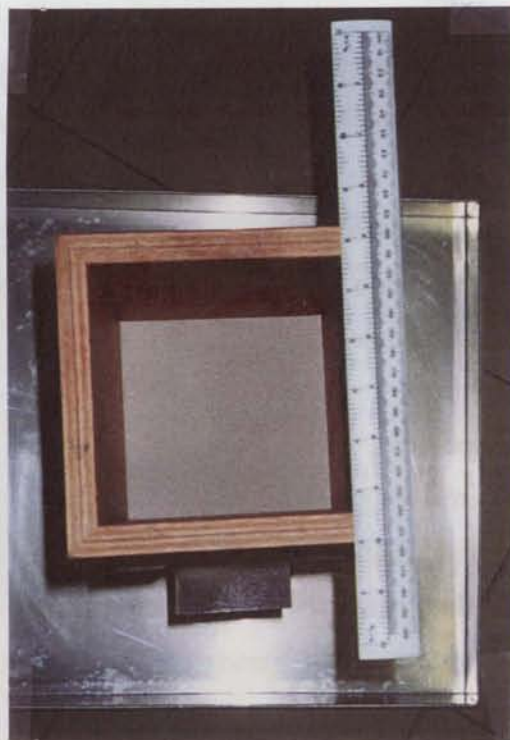


Figura 9.1 – Mini-chuveiro de areia LNEC.

Nesta técnica de preparação, a reprodutibilidade dos provetes e da sua homogeneidade na horizontal e na vertical depende da reprodutibilidade das condições de preparação. Deste modo, foi necessário desenvolver um procedimento de preparação de provetes nos reactores em condições bem definidas e controladas.

As características da pluviação foram definidas previamente, usando-se na calibração um recipiente de volume e peso definidos, para estabelecer o peso volúmico seco desejado. Esta operação foi efectuada várias vezes e registou-se o valor obtido depois de execuções a diversas alturas e variando a altura do chuveiro de areia à medida que o recipiente ia ficando cheio, de modo a manter constante a distância entre o topo da areia no molde e a zona de saída da areia no chuveiro. Em todas as operações a superfície da areia foi rasada e o conjunto foi pesado. Este procedimento mostrou-se eficaz para a obtenção do peso volúmico pretendido.

Posteriormente passou-se aos reactores. No caso da areia de Fontainebleau, antes da preparação dos provetes, o reactor foi limpo e a rosca inferior do reactor foi revestida com fita de *Teflon* para evitar a fuga de gases. De seguida a tampa da base foi enroscada até se sentir que o *o-ring* de *Viton* começava a ser comprimido. Teve-se o cuidado de que nestas operações não existissem partículas que pudessem danificar o *Teflon* ou as roscas do tubo e da tampa da base. Depois desta tarefa concluída e do reactor posicionado correctamente, foi colocado no seu fundo um filtro de material granular mais grosseiro e de seguida um filtro de material granular mais fino, tendo-se em conta o peso utilizado em cada fracção e a altura que ocupavam no reactor. Entre o filtro grosseiro e a saída para o exterior foi usada lã de vidro para evitar a entrada de partículas na tubagem do sistema.

Após esta tarefa, pesou-se o reactor e procedeu-se à deposição da areia de Fontainebleau, até cerca de 35 mm do topo do reactor, usando o chuveiro regulado para um peso volúmico seco pré-definido. De seguida, o reactor foi pesado e colocou-se no topo da areia uma barreira de lã de vidro, exactamente pelas mesmas razões mencionadas para a base. Neste ponto, esta barreira teve que ser preparada com mais cuidado, porque o material é muito mais fino e o fluxo de ar circula no sentido de o introduzir na tubagem. Conforme mencionado no Capítulo 6, existem filtros de poeiras na tubagem, no entanto havia a necessidade de evitar a sua colmatção e neste sentido todas as medidas de segurança foram úteis.

A rosca do topo do reactor foi desprotegida, retirando o anel de *PVC* negro, limpou-se muito bem com uma escova e com álcool e depois de seca foi envolta com fita de *Teflon* de forma abundante. Depois de colocada a fita, a tampa do reactor foi enroscada com todo o cuidado para evitar cortá-la fora da espiral da rosca.

No caso da simulação da situação de capacidade de campo preenchida por água, depois de preparar o provete por pluviação, a sua quase saturação foi conseguida por se deixar infiltrar lentamente a água que era derramada no seu topo com um mini-regador até esta aparecer na base, de forma contínua. Após esta operação deixou-se escorrer o provete durante três dias.

Para o caso da areia de Fontainebleau com dado teor em água, foi adoptado o mesmo procedimento e a sequência de passos de colocação do filtro no reactor, como referido aquando da construção do provete, propriamente dito, com o chuveiro de areia. Contudo, a areia com preciso teor em água foi posteriormente colocada por camadas e calcada, com um objecto em forma de bolacha.

Na preparação de provetes de materiais siltsosos ou argilosos o procedimento foi diferente. Neste caso, recorreu-se ao apiloamento e ao conjunto de peças para compactação adaptáveis ao reactor (cf. Figuras 6.5 e 9.2).



Figura 9.2 – Conjunto de compactação utilizado na preparação dos provetes de solos residuais de granito e de xisto.

Nos modelos construídos por compactação, o solo foi colocado por camadas que foram sucessivamente compactadas com um pilão (como no ensaio Proctor) de modo a atingir a densidade pretendida (cf. Figura 9.3). A principal vantagem desta alternativa consiste na possibilidade de se poderem compactar materiais com granulometria muito variada e com teores em água muito díspares. Contudo, não se pode garantir a homogeneidade do valor do índice de vazios ao longo do provete.

Neste caso o procedimento e as tarefas são diferentes. Começou-se por introduzir a base de compactação na parte inferior do reactor, conforme se pode deduzir ao observar as Figuras 9.2 e 9.3.



Figura 9.3 – Manobra de compactação.

O material depois de muito bem misturado com uma dada quantidade de água pré-definida foi separado em porções de igual peso e foi apiloado com um número de pancadas pré-definido para cada porção de solo. Depois de totalmente compactado, a base de compactação foi removida e o tubo do reactor com o solo foi pesado. Deste modo ficou-se a conhecer a massa e o volume que esse solo ocupava, o que permitiu determinar o peso volúmico aparente. Com o reactor invertido,

e tendo o cuidado de não provocar qualquer perturbação no material compactado, preencheu-se o espaço deixado pela base de compactação com um filtro de material granular e colocou-se lã de vidro junto à saída do reactor.

Depois do filtro bem acondicionado, retirou-se a protecção de *PVC* da rosca e limpou-se muito bem quer a rosca do reactor, quer a rosca da tampa da base. Com o reactor sempre invertido e na posição vertical procedeu-se ao fecho da base. Depois de bem fechado colocou-se o reactor na posição correcta e completou-se a manobra de fecho como foi mencionado para o caso da areia.

Após o reactor estar completo e pronto para a simulação foi necessário ligá-lo à tubagem do sistema e posicioná-lo no recipiente de acondicionamento (cf. Figura 6.7).

9.2.2 – Solo em Frascos e *Vials*

Por razões já mencionadas na introdução deste capítulo, foi necessário a dada altura abandonar os ensaios com circulação de ar e passar a executar os ensaios em recipientes fechados de reduzida capacidade, com agitação manual periódica.

Inicialmente adquiriram-se frascos de 250 mL de marca Alltech com válvulas *mininert* munidas com septos cilíndricos de marca Teknokroma, complementadas com septos de silicone, tipo pastilha e protegidos por uma película de *Teflon*, com 24 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, também de marca Alltech. Compraram-se ainda frascos de 125 mL com cápsula de plástico de rosca, da mesma marca, às quais se adaptaram os septos em pastilha usados nos frascos de 250 mL. Posteriormente, adquiriram-se *vials* de 20 mL e cápsulas de alumínio com septos tipo pastilha de silicone, igualmente revestidos por uma película de *Teflon*, com 20 mm de diâmetro e 3,25 mm de espessura de marca La-Pha-Pac e ainda septos de silicone revestidos com película de *Teflon*, de 20 mm de diâmetro e 3,25 mm de espessura, próprios para *headspace* e cápsulas de alumínio adaptáveis aos septos, de marca Alltech. Parte destes materiais são apresentados nas Figuras 9.4 e 9.5.

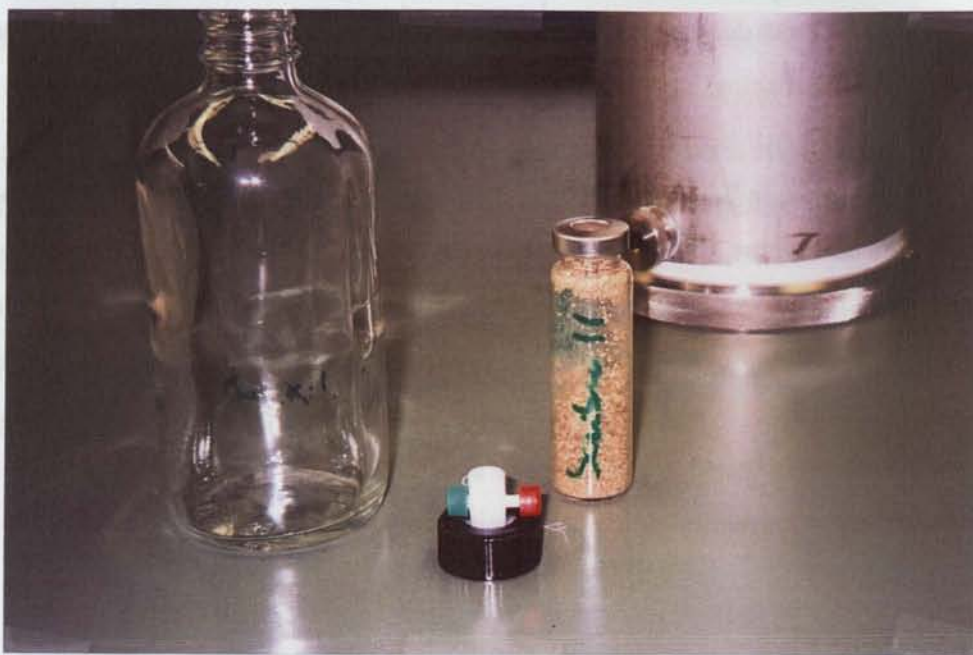


Figura 9.4 – Frascos de 250 mL e respectivas válvulas e *vials* de 20 mL.



Figura 9.5 – *Vials* de 20 mL, septos, cápsulas e respectivo encapsulador.

Os diferentes solos residuais foram secos ao ar a uma temperatura máxima de 40°C, enquanto a areia de Fontainebleau foi adquirida já seca. Os solos foram introduzidos nos *vials* com uma massa determinada até à terceira casa decimal numa balança de precisão e com um teor em água bem definido, o que permitiu estabelecer a quantidade de água necessária para atingir um dado

teor em água pretendido. A areia de Fontainebleau foi utilizada na fracção total, enquanto nos solos residuais de granito e de xisto foi utilizada a fracção que passou no peneiro nº 12 da série ASTM (abertura de 1 680 μm), visto a quantidade utilizada ser pequena: 20, 15 e 5 g.

Devido ao facto de se ter rejeitado a fracção de dimensões superiores a 1 680 μm , dever-se-á ter presente, a partir das curvas granulométricas (vd. Capítulo 8), a percentagem a que corresponde essa rejeição. Contudo, é preciso saber que são as fracções mais finas que desempenham o papel mais importante no processo em estudo e que o solo se apresenta frequentemente na forma de agregados.

Depois de homogeneizado o teor em água nos frascos e nos *vials*, estes foram fechados e guardados no frigorífico, para evitar a proliferação de microrganismos já existentes ou a sua alteração, esperando o momento da dopagem, sempre que esta não foi feita logo de seguida.

9.3 – ENSAIOS REALIZADOS

Os ensaios realizados tiveram por objectivo principal a caracterização do processo de adsorção em diversos tipos de solo e em diferentes condições, a fim de avaliar as interacções que se estabelecem entre as moléculas orgânicas na fase gasosa e os diferentes constituintes do solo. O processo de adsorção foi abordado em pormenor no Sub-capítulo 4.3.

Conforme referido na Sub-secção 4.3.2.3, a isotérmica de adsorção é uma medida da variação da quantidade de substância adsorvida com a quantidade em equilíbrio no meio circundante, a temperatura constante. De uma maneira geral, este é o método mais simples e usual para descrever a adsorção.

Relativamente à adsorção de gases em solos, estudos recentes indicam que quantidades muito significativas de compostos orgânicos voláteis podem ser adsorvidas directamente a partir da fase gasosa do solo à superfície dos minerais, mas em condições secas. Daqui se pode inferir que a adsorção dos compostos orgânicos voláteis nas partículas minerais do solo, a partir da fase gasosa, está fortemente dependente do teor em água. Porém, são também muito importantes: o tipo de solo e as propriedades químicas dos compostos em causa.

Os resultados obtidos nas simulações realizadas, quando representados em função do tempo de residência do contaminante na fase gasosa, permitem diagnosticar a ocorrência de adsorção, ou qualquer outro processo físico-químico que extraia o contaminante da fase gasosa, sempre que se verifique um decréscimo na quantidade de contaminante com o tempo de residência. Simultaneamente, a mesma representação permite ainda avaliar quando a adsorção atinge o estado de equilíbrio, pelo facto de a partir desse momento a quantidade de contaminante deixar de diminuir e passar a permanecer constante ou com uma oscilação igual ou inferior à incerteza associada à reprodutibilidade dos ensaios experimentais.

Os ensaios realizados para simular o processo de contacto dos diferentes solos, em diferentes condições, com os compostos BTEX no estado gasoso encontram-se sistematizados na Tabela 9.1. Em cada ensaio foram utilizadas condições específicas, mas pretendendo-se que em todos eles o estado de equilíbrio fosse atingido antes de avançar para a etapa seguinte, quer fosse um novo patamar de dopagem, quer um novo *vial* com diferente concentração de contaminante. Os dados destes ensaios são necessários para conhecer a facilidade de retenção dos BTEX pelos solos e para determinar a cinética desse processo de retenção.

Tabela 9.1 – Ensaios de contaminação realizados e respectivas condições

Solo e teor em água	Tipo de ensaio	Contaminante	Massa de solo (g)	Recolha (μL)	Duração (dias)
Areia Fontainebleau seca simulando condições de aridez ($w = 0,017\%$)	Reactor com circulação de ar	BTEX	3490	500	44
Areia Fontainebleau simulando a capacidade de campo ($w = 22,3\%$)	Reactor com circulação de ar	BTEX	3490	500	71
Areia Fontainebleau seca ($w = 0,017\%$)	10 <i>vials</i> 20 mL	T	10	50	12
Areia Fontainebleau seca ($w = 0,017\%$)	10 <i>vials</i> 20 mL	E	10	50	17
Areia Fontainebleau seca ($w = 0,017\%$)	10 <i>vials</i> 20 mL	X	10	50	8
Areia Fontainebleau seca ($w = 0,017\%$)	7 <i>vials</i> 20 mL	B	10	50	10
Areia Fontainebleau ($w = 5\%$)	10 <i>vials</i> 20 mL	T	10	50	9
Areia Fontainebleau ($w = 5\%$)	10 <i>vials</i> 20 mL	E	10	50	10
Areia Fontainebleau ($w = 5\%$)	10 <i>vials</i> 20 mL	X	10	50	13
Areia Fontainebleau ($w = 15\%$)	10 <i>vials</i> 20 mL	T	10	50	12

Areia Fontainebleau (w = 15%)	10 vials 20 mL	E	10	50	12
Areia Fontainebleau (w = 15%)	10 vials 20 mL	X	10	50	18
Solo residual granito seco a 110 °C	Frasco/válvula 250 mL	B	20	50	60
Solo residual granito seco (w = 0,57%)	10 vials 20 mL	T	10	50	11
Solo residual granito seco (w = 0,57%)	10 vials 20 mL	E	10	50	19
Solo residual granito seco (w = 0,57%)	10 vials 20 mL	X	10	50	9
Solo residual granito (w = 4%)	Frasco/válvula 250 mL	T	20	50	73
Solo residual granito (w = 4%)	Frasco/válvula 250 mL	E	20	50	73
Solo residual granito (w = 4%)	Frasco/válvula 250 mL	X	20	50	73
Solo residual granito (w = 14%)	10 vials 20 mL	B	10	50	16
Solo residual granito (w = 14%)	10 vials 20 mL	T	10	50	8
Solo residual granito (w = 14%)	10 vials 20 mL	E	10	50	9
Solo residual granito (w = 14%)	10 vials 20 mL	X	10	50	9
Solo residual xisto seco 110 °C	Frasco 125 mL	B	5	50	60
Solo residual xisto seco (w = 0,67%)	10 vials 20 mL	T	10	50	10
Solo residual xisto seco (w = 0,67%)	10 vials 20 mL	E	10	50	20
Solo residual xisto seco (w = 0,67%)	10 vials 20 mL	X	10	50	12
Solo residual xisto (w = 4%)	Frasco/válvula 250 mL	T	20	50	72
Solo residual xisto (w = 4%)	Frasco/válvula 250 mL	E	20	50	72
Solo residual xisto (w = 4%)	Frasco/válvula 250 mL	X	20	50	72
Solo residual xisto (w = 14%)	10 vials 20 mL	B	10	50	14
Solo residual xisto (w = 14%)	10 vials 20 mL	T	10	50	10
Solo residual xisto (w = 14%)	10 vials 20 mL	E	10	50	19
Solo residual xisto (w = 14%)	10 vials 20 mL	X	10	50	9

No total foram recolhidas e analisadas no mínimo 550 amostras da fase gasosa dos sistemas em estudo, sem contar com padrões diários, análise de padrões para estabelecimento de rectas de calibração semanais para cada composto, análises falhadas, repetições, entre outras análises.

A descrição das simulações e do tratamento dos solos são abordados no texto, primeiro pela natureza do solo e, dentro de cada tipo de solo, pelo método seleccionado. A descrição das manobras com os solos será feita na primeira abordagem (respectiva secção) e nas seguintes a descrição será remetida para cada uma dessas secções ou sub-secções.

Nos três sub-capítulos que se seguem são abordados, para os três tipos de solos estudados, os ensaios realizados e os resultados obtidos sob a forma de uma isotérmica de adsorção.

9.4 – AREIA DE FONTAINEBLEAU

Na areia de Fontainebleau foram realizadas simulações em reactores e em conjuntos de 10 *vials*, com diferentes teores em água, conforme apresentado na Tabela 9.1.

9.4.1 – Ensaios Realizados em Reactores

Nos reactores especificamente desenhados para este tipo de ensaios, já descritos na Secção 5.2.1, foram construídos dois modelos, um para a simulação de condições de aridez e outro para a simulação das condições de capacidade de campo preenchida por água. Cada um destes reactores foi ligado ao sistema descrito na Secção 5.2.2, que pretende criar as condições de percolação de uma mancha de contaminantes na fase gasosa, geradas por um gradiente de pressão imposto por uma bomba de vácuo.

9.4.1.1 – Características dos provetes a ensaiar

Na base de cada reactor foram colocados dois níveis de material granular correspondentes a areia grossa e a cascalho fino, que têm por objectivo servir de maciço filtrante, nos casos em que houve percolação de água, e de meio difusor do fluxo da fase gasosa em circulação em todos os reactores com solo.

De acordo com a descrição feita na Secção 9.2.1, o nível inferior de filtro corresponde a material retido no peneiro nº 10 da série ASTM (2 mm) e o nível superior, em contacto com a areia de Fontainebleau, corresponde a material retido no peneiro nº 20 da série ASTM (74 µm) (cf. Figuras 9.6 e 9.7).



Figura 9.6 – Material granular retido no peneiro #10 e utilizado como filtro inferior.



Figura 9.7 – Material granular retido no peneiro #20 e utilizado como filtro superior.

A mineralogia deste material sedimentar é essencialmente quartzo, com feldspato e vestígios de partículas de micas, granito e metapelito. A fracção mais fina classificada como areia grossa tem uma superfície específica de $0,37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto a fracção mais grosseira, classificada como cascalho fino, apresenta valores de superfície específica média de $0,28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Este material antes de ser utilizado foi lavado com uma solução de HCl a $0,6 \text{ M}$ para remover substâncias que nele pudessem existir. Depois de muito bem lavado, com água da torneira e com água desionizada, foi seco ao ar. Após estar seco, foi colocado na base do reactor. O arranjo destes materiais na base do reactor conferiu-lhes porosidades de 45% para a areia grossa e de 37% para o cascalho fino. O conjunto do filtro ficou com uma altura de 45 mm.

De seguida, a areia de Fontainebleau, caracterizada no Sub-capítulo 8.2, foi colocada no reactor de acordo com o procedimento descrito na Secção 9.2.1. Desta operação resultaram provetes com pesos volúnicos secos próximos de $15,93 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-3}$, a que corresponde um índice de vazios de 0,601, uma porosidade de cerca de 38% e um índice de compacidade²⁹ próximo dos 77%, o que é indicador de um estado denso. Em cada reactor o solo ficou a cerca de 35 mm do topo. A Figura 9.8 apresenta um esquema do conteúdo dos reactores. Os reactores com provetes construídos foram ligados às linhas verde (areia seca) e amarela (areia molhada).

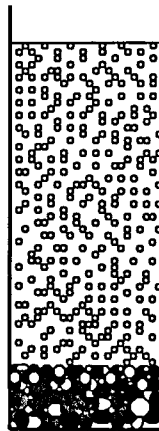


Figura 9.8 – Esquema do conteúdo dos reactores.

²⁹ $I_D = \frac{e_{\text{máx}} - e}{e_{\text{máx}} - e_{\text{mín}}} \times 100$

Para ambos os modelos, os filtros e o solo apresentaram características muito idênticas, residindo a diferença no facto do solo do reactor da linha amarela ter sido saturado e posteriormente deixou-se que perdesse água por acção da gravidade. Por esta razão, a quantidade de água existente na linha amarela corresponde praticamente à água retida pelas forças capilares da areia de Fontainebleau para as condições estabelecidas. Pela descrição feita, cada simulação ficou com diferentes volumes de ar e de água.

Um reactor vazio foi igualmente ligado ao sistema através da linha azul, com o objectivo de se testar possíveis variantes de funcionamento, antes, durante e depois de iniciadas as simulações.

As linhas azul, verde e amarela, depois de contabilizados os volumes individuais de todas as peças e componentes, ficaram com diferentes volumes das fases gasosa, aquosa e sólida. A linha azul ficou com um volume total de ar de 3094 cm³; a linha verde ficou com um volume total de ar de 1531 cm³ e um volume de partículas sólidas de 1558 cm³; e a linha amarela ficou com um volume total de ar de 670 cm³, um volume total de água de 860 cm³ e um volume de partículas sólidas de 1559 cm³. Convém recordar que estes volumes apenas têm significado para o funcionamento em circuito fechado, correspondendo à situação presente do estudo de contaminação. As características de cada reactor, assim como dos filtros da base e da areia, são apresentadas na Tabela 9.2.

Tabela 9.2 – Características dos reactores nas condições ensaiadas

	Filtro >#10		Filtro >#20		V _v filtros (cm ³)	Areia Fontain.		Areia F. S (%)	V _v areia (cm ³)	V _{ar} (cm ³)	V _{água} (cm ³)
	W (g)	w (%)	W (g)	w (%)		W (g)	w (%)				
Reactor azul	----	----	----	----	----	----	----	----	----	≈2800	≈ 0
Reactor verde	340	≈ 0	231	≈ 0	139	3490	0,017	≈ 0	817	1242	≈ 0
Reactor amarelo	346	9	223	23	138	3490	22,3	95	817	381	860

W: massa de solo; w: teor em água; S: grau de saturação; V_v: volume de vazios; V_{ar}: volume total de ar; V_{água}: volume total de água.

Os provetes de areia com cerca de 262 mm de altura apresentavam permeabilidade à água de 10⁻⁶ e 10⁻⁵ m.s⁻¹, respectivamente para os reactores das linhas verde e amarela.

9.4.1.2 – Funcionamento do sistema de contaminação

A contaminação foi feita em circuito fechado para cada uma das linhas, onde percolava um dado volume de ar limpo ou já contaminado com uma quantidade conhecida de BTEX. Nas linhas azul e verde o fluxo imposto foi de $275 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto na linha amarela este valor teve que ser aumentado para $760 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, devido a exigências de funcionamento da bomba de vácuo. O sistema funcionou em cada uma das linhas por fases contínuas que só cessavam quando se dava por completo o processo de contaminação. Cada linha foi sujeita a um programa de funcionamento diurno e noturno, temporizado por um dispositivo com relógio. Os ensaios foram realizados à temperatura de 20°C , sendo a temperatura dos reactores controlada por um banho termostaticado ($20\pm 1^\circ\text{C}$), enquanto a temperatura da parte restante do sistema de contaminação era controlada por um dispositivo de climatização atmosférica ($23\pm 3^\circ\text{C}$) para evitar problemas de condensação nos diferentes troços e válvulas. A bomba foi a única parte do sistema que se encontrava fora destas condições por necessidade de arrefecimento, conforme se pode constatar na Secção 5.2.1.

9.4.1.3 – Processo de contaminação

Cada linha foi sujeita a um conjunto de injeções por escalões de cada um dos contaminantes. As substâncias utilizadas em todas as simulações de contaminação por BTEX tinham a qualidade de reagente para a cromatografia gasosa, cujas características foram apresentadas no Sub-capítulo 7.4.

As substâncias foram introduzidas no reactor pela porta que se encontra na sua tampa superior, utilizando para o efeito seringas para líquidos. Os contaminantes foram injectados pela seguinte ordem: o-xileno, etilbenzeno, tolueno e benzeno. Após cada injeção das quatro substâncias foram aguardados períodos necessários até se assumirem estados de equilíbrio, isto é até que o processo de retenção de contaminantes por parte do solo cessava. Durante esse período, a atmosfera no interior da linha manteve-se em re-circulação programada e a quantidade de BTEX na fase gasosa foi periodicamente monitorizada por cromatografia, nas condições descritas na Secção 7.2.2, com o fim de se avaliar, por um lado, a cinética do processo de adsorção e, por outro, o período de tempo a partir do qual se assume que o sistema atingiu o equilíbrio.

No sistema mais complexo, ou seja, aquele que envolve partição significativa entre as fases gasosa, aquosa e sólida, foi difícil de identificar com precisão quando o sistema acabou por

alcançar o estado estacionário ou a posição de equilíbrio. Neste caso, teve de se assumir que os contaminantes foram primeiro dissolvidos na fase aquosa ou mantidos na interface ar/água para migrarem posteriormente por difusão até às partículas sólidas onde poderão ter ocorrido fenómenos de adsorção.

Na Tabela 9.3 são apresentados para cada uma das linhas, as quantidades injectadas e os períodos de tempo aguardados para que os sistemas alcançassem o estado de equilíbrio e permanecessem nessas condições até ao próximo patamar. No caso da linha azul, o ensaio efectuado serviu para verificar a estanqueidade do sistema antes dos ensaios propriamente ditos.

Tabela 9.3 – Quantidades de BTEX injectadas em cada patamar por linha do sistema

	1° (μL)	T (h)	2° (μL)	T (h)	3° (μL)	T (h)	4° (μL)	T (h)	5° (μL)	T (h)	6° (μL)	T (h)	7° (μL)	T (h)
Linha azul	0,1	48,0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Linha verde	0,5	141,5	0,5	69,8	1,0	109,0	1,0	53,0	1,0	74,8	1,0	70,8	1,0	89,0
Linha amarela	1,0	16,8	10,0	35,3	10,0	35,5	20,0	69,5	40,0	82,8	40,0	145,0	40,0	67,5

T: período de tempo entre patamares

9.4.1.4 – Resultados obtidos

Os resultados experimentais obtidos para os diferentes tipos de modelos e procedimentos de contaminação são constituídos pelas quantidades dos compostos BTEX na fase gasosa ao fim de diferentes tempos de residência em contacto com o solo. Na Figura 7.5 encontra-se representado um cromatograma típico da fase gasosa contaminada com BTEX e após a fase analisada ter permanecido em regime de re-circulação programada.

Linha verde

A título exemplificativo e por constituírem um grande volume de informação, os resultados do ensaio da linha verde, assim como parte dos resultados do tratamento dos dados são apresentados

no Anexo II. Nos próximos parágrafos explica-se de forma sucinta os passos principais do tratamento de dados, tendo por base os princípios teóricos apresentados no Capítulo 4.

Após a injeção de uma dada quantidade de BTEX no reactor foram sendo recolhidas amostras de 500 μL com uma seringa própria para gases, munida de válvula de segurança, de marca SGE. As amostras recolhidas no sistema, ao longo do tempo, foram analisadas por cromatografia gasosa. A partir dos valores das áreas dos picos dos cromatogramas obtiveram-se para cada amostragem as quantidades de substância de cada um dos constituintes de BTEX na fase gasosa, fazendo uso de rectas de calibração traçadas previamente para cada composto. Estas operações foram descritas pormenorizadamente no Capítulo 7.

A concentração de BTEX na fase aquosa pode ser estimada para condições de equilíbrio usando a concentração de BTEX na fase gasosa e a respectiva constante de Henry, para a temperatura do ensaio [Tabela 3.2 e Equação (4.4)]. A massa de BTEX dissolvida na água do provete foi obtida a partir do conhecimento do volume total de água. Para o presente caso, a massa de BTEX na água poderia ser desprezada, dado que este material tem um teor em água tão baixo que se pode considerar nulo.

A diferença entre a massa de contaminantes injectados e a soma das massas existentes na fase gasosa e na fase aquosa constitui, à partida, a massa adsorvida. A interpretação destes resultados é feita com base na identificação da natureza da fase que maioritariamente extrai o contaminante da fase gasosa e no pressuposto de que não há contaminante puro na fase líquida.

A partir da massa adsorvida chegou-se à concentração adsorvida para cada ensaio ($C_{\text{ads}} = \text{massa de contaminante} / \text{massa de solo}$). Em cada cálculo teve-se em conta a quantidade de cada substância extraída do sistema em cada amostragem.

Uma outra hipótese de apresentação de resultados passava por se trabalhar em termos de pressão parcial dos compostos e neste caso ter-se-ia que recorrer à Equação (4.9). O tratamento dos resultados foi feito de modo a obter-se a relação P/P_0 e a respectiva representação gráfica. Contudo não são apresentados no texto por constituírem um grande volume de informação. A opção escolhida passou por se eleger a representação das concentrações adsorvidas em função da concentração na fase gasosa.

Os resultados obtidos, quando representados em função do tempo de residência do contaminante, permitem diagnosticar a ocorrência de adsorção, verificando-se um decréscimo na quantidade de contaminante na fase gasosa. A mesma representação permite seguir a cinética do processo e avaliar quando a adsorção atinge o estado de equilíbrio. Nas Figuras 9.9 e 9.10 encontram-se representadas a variação no tempo da concentração de benzeno na fase gasosa e a variação no tempo da concentração do benzeno na fase adsorvida, respectivamente.

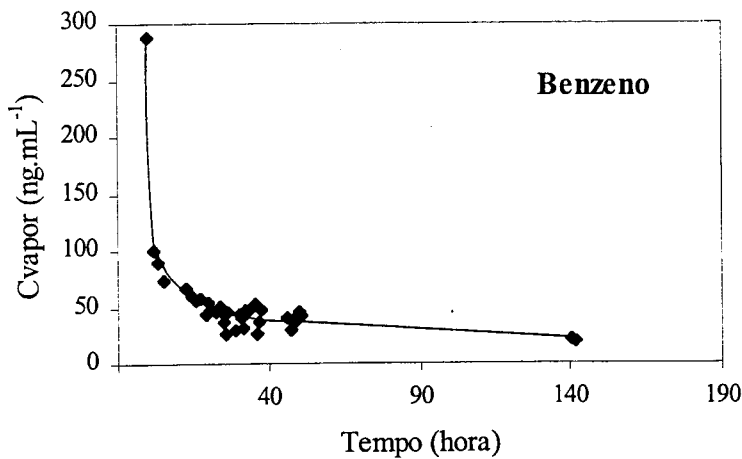


Figura 9.9 – Variação da concentração de benzeno na fase gasosa em função do tempo de contacto com o solo.

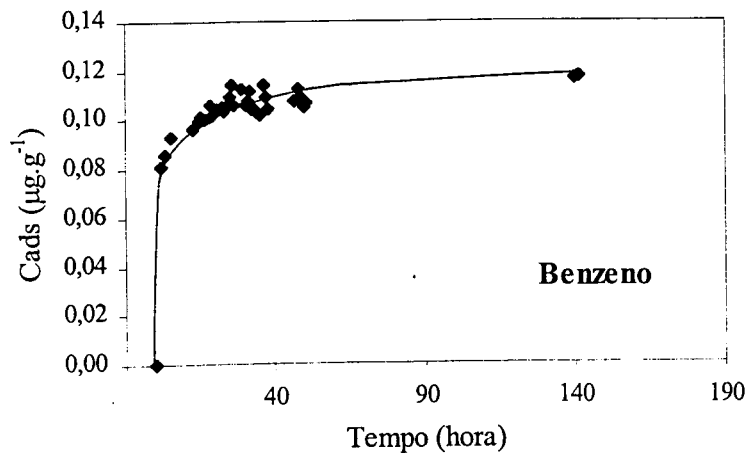
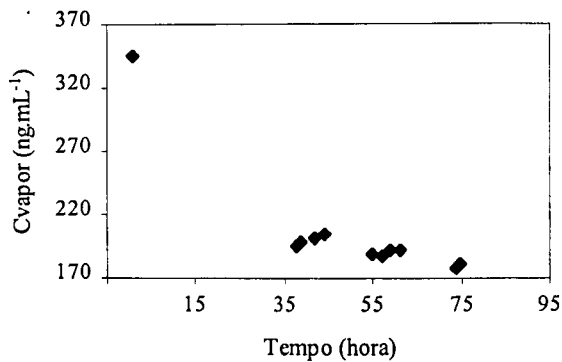
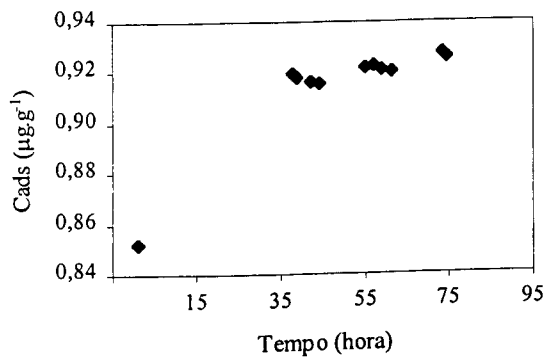
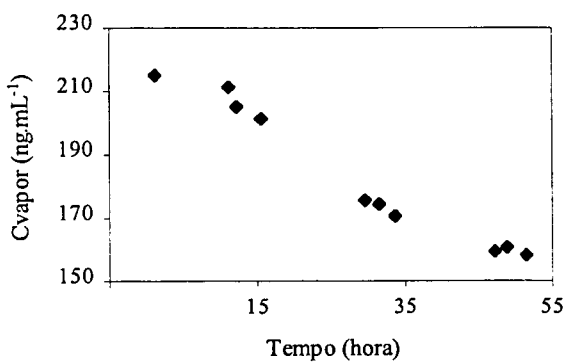
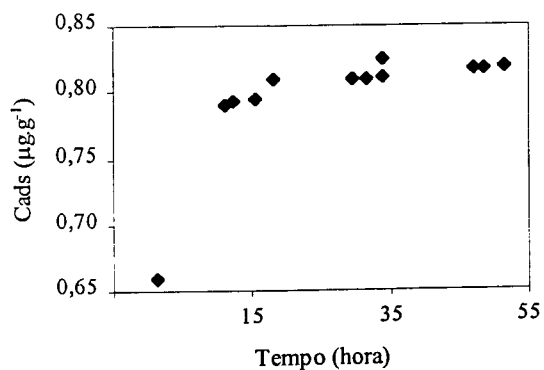
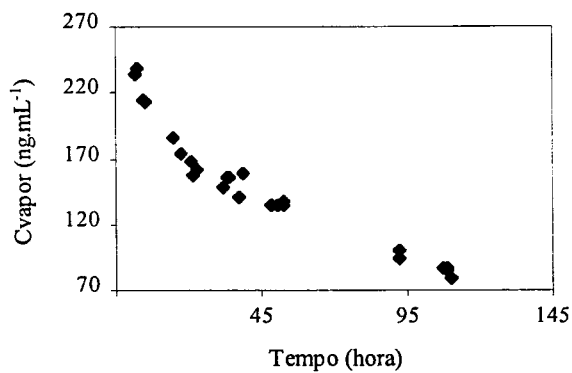
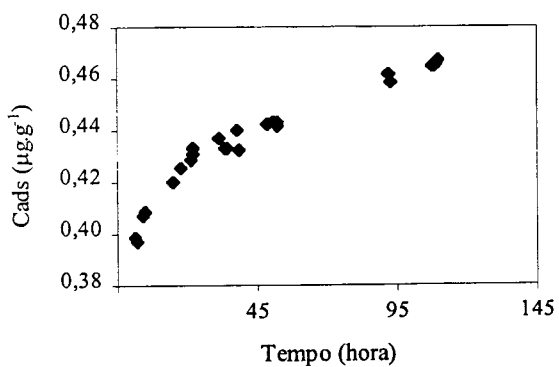
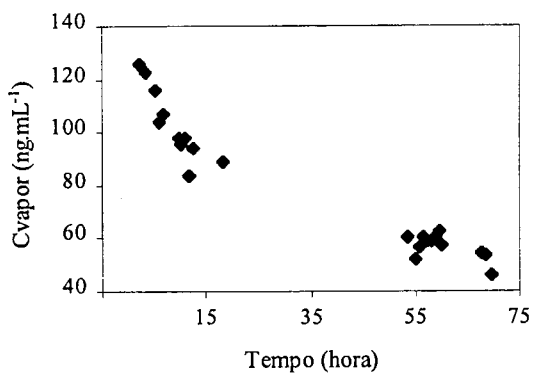
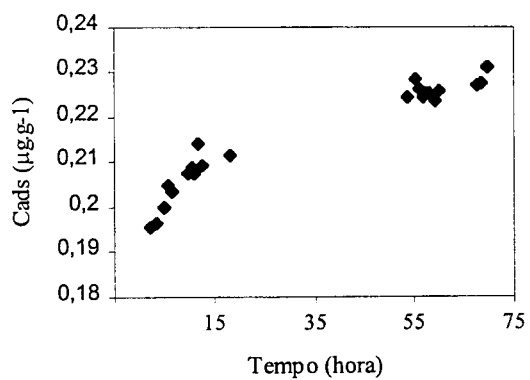


Figura 9.10 – Variação da concentração de benzeno na fase adsorvida em função do tempo de contacto com o solo.

Da observação da Figura 9.10 pode concluir-se que os pontos se concentram, quase todos, numa zona transitória, entre um comportamento dito lábil (adsorção instantânea) e não lábil. Tal comportamento deverá estar associado ao facto de a areia ter uma superfície específica relativamente baixa, mas a sua avidéz para qualquer tipo de composto líquido leva a que as substâncias no primeiro patamar acabem por ser retidas de forma mais intensa do que numa situação onde haja água. Outro facto a contribuir para esta situação poderá estar relacionado com a existência de irregularidades pouco acentuadas na superfície das partículas e que apresentem energias de adsorção diferentes da globalidade da superfície, podendo funcionar como pequenos microporos.

A linha desenhada pelo conjunto de pontos parece apresentar um compromisso entre um comportamento de adsorção *quasi-instantânea* juntamente com um comportamento de cinética de primeira ordem. A adsorção instantânea ocorre nos locais de grande afinidade e a adsorção restante ocorre nos locais de menor afinidade. Contudo, nos patamares seguintes a forma da linha que se desenha com os pontos do gráfico tem uma maior atenuação (vd. Figura 9.11), o que poderá estar associado à adsorção em locais de menor afinidade ou à entrada de água no sistema. De acordo com as Figuras 9.9 e 9.10, o estado de equilíbrio para o benzeno, para o primeiro patamar, ocorre ao fim de cerca de 40 horas de tempo de residência, enquanto nos patamares seguintes estes valores são diferentes e tendem a ser superiores.



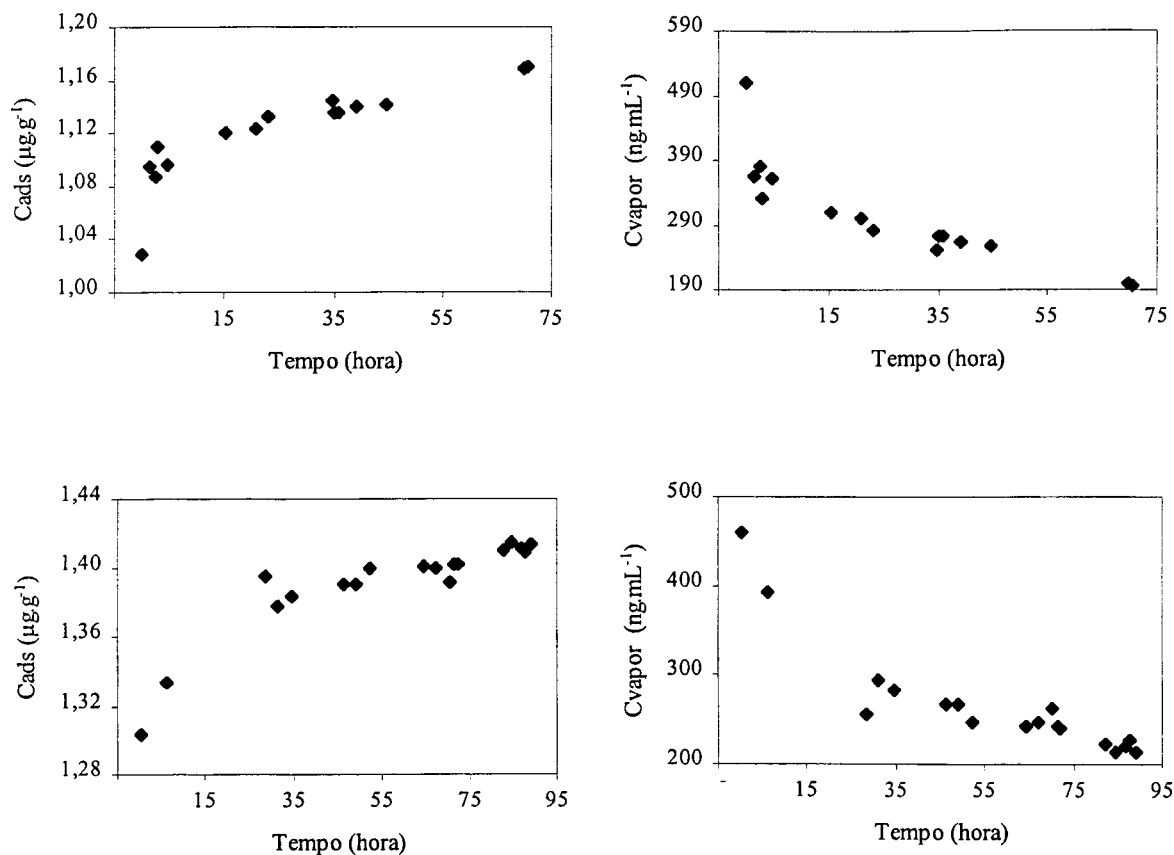


Figura 9.11 – Variações da concentração de benzeno na fase adsorvida e da concentração na fase gasosa em função do tempo de contacto do contaminante com o solo, entre o 2º e o 7º patamar.

Os outros compostos (TEX) apresentam um comportamento semelhante ao do benzeno, quer no primeiro patamar, como nos seguintes, aparecendo os gráficos³⁰ do tolueno e do o-xileno com pontos mais dispersos.

O tratamento conjunto dos dados de todos os patamares permitiu estabelecer, mais facilmente, o tempo de residência a partir do qual é assumido estado de equilíbrio para cada um dos compostos. A Figura 9.12 mostra exactamente este comportamento para o benzeno, cada vez que a linha de ensaio para os valores de concentração de benzeno adsorvido tende completamente para a horizontal. A partir desse momento é assumido estado de equilíbrio e é determinado o valor médio dos pontos nesse patamar, que se assume ser representativo do tempo de residência necessário para se alcançar o equilíbrio nas condições de ensaio. Exactamente para o mesmo tempo de residência foi registada a concentração de benzeno na fase gasosa. Igual tratamento foi

³⁰ O número de gráficos é muito elevado.

dado aos resultados dos patamares seguintes (cf. Figura 9.13). O conjunto dos valores médios da concentração de benzeno na fase gasosa e dos valores médios da concentração adsorvida correspondentes à situação de equilíbrio de cada patamar permitiu estabelecer o gráfico que possibilita definir o tipo de isotérmica de adsorção do benzeno na areia de Fontainebleau.

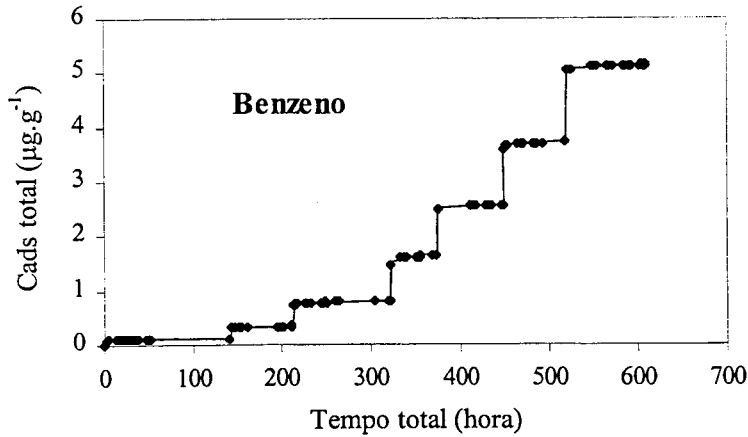


Figura 9.12 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de benzeno adsorvida com o tempo de residência.

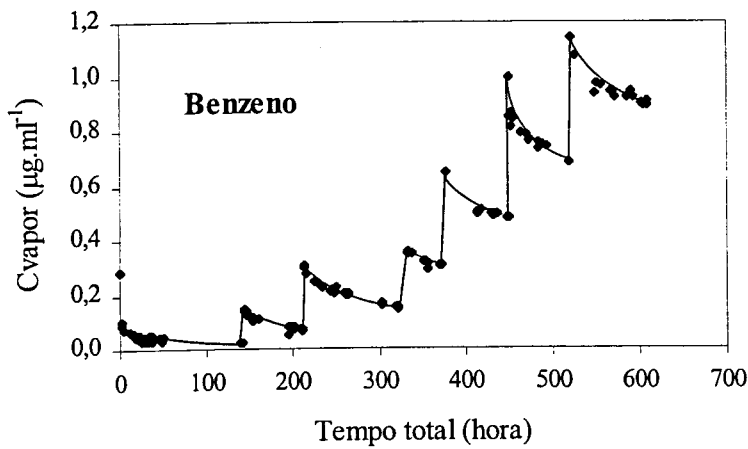


Figura 9.13 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de benzeno na fase gasosa com o tempo de residência.

Igual tratamento foi feito para os outros compostos, a partir da representação de todos os valores obtidos durante a simulação, conforme mostram as Figuras 9.14 a 9.19. Com base neste tratamento foi possível obter os valores médios da concentração na fase adsorvida em função dos valores médios da concentração na fase gasosa e representá-los em gráficos (vd. Figuras 9.20 a

9.23). A partir dessas representações é possível descortinar qual o tipo de isotérmica mais apropriada para cada um dos gráficos.

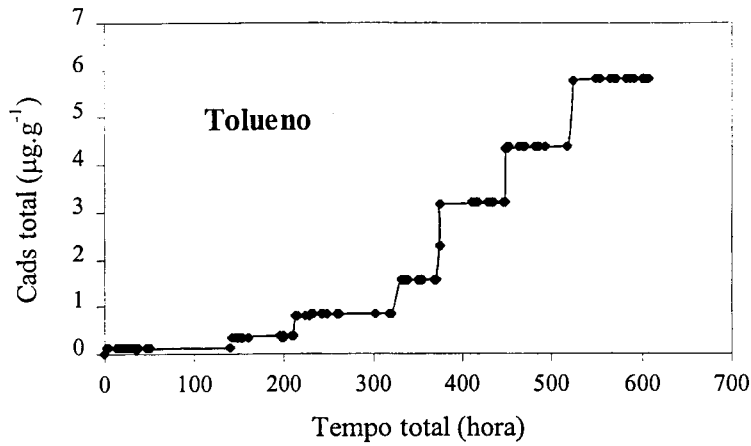


Figura 9.14 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de tolueno na fase adsorvida com o tempo de residência.

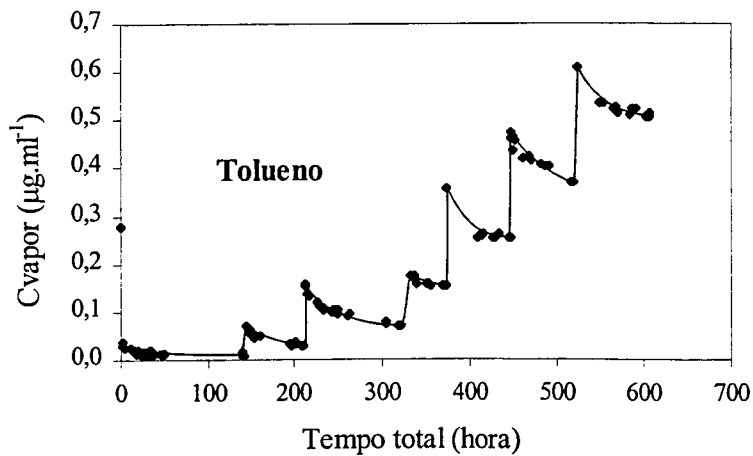


Figura 9.15 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de tolueno na fase gasosa com o tempo de residência.

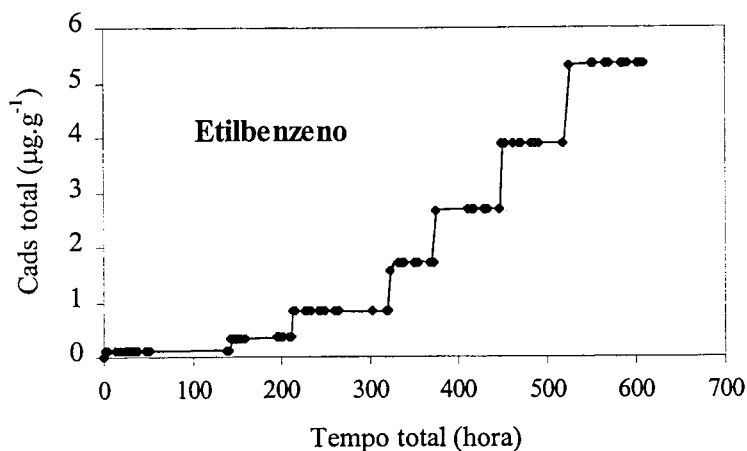


Figura 9.16 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de etilbenzeno na fase adsorvida com o tempo de residência.

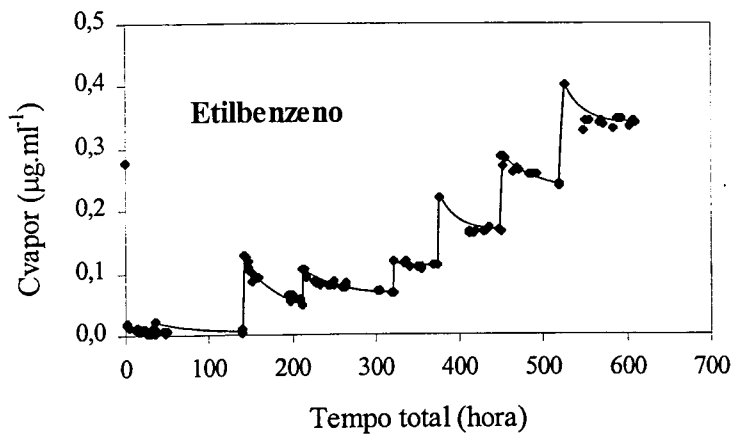


Figura 9.17 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de etilbenzeno na fase gasosa com o tempo de residência.

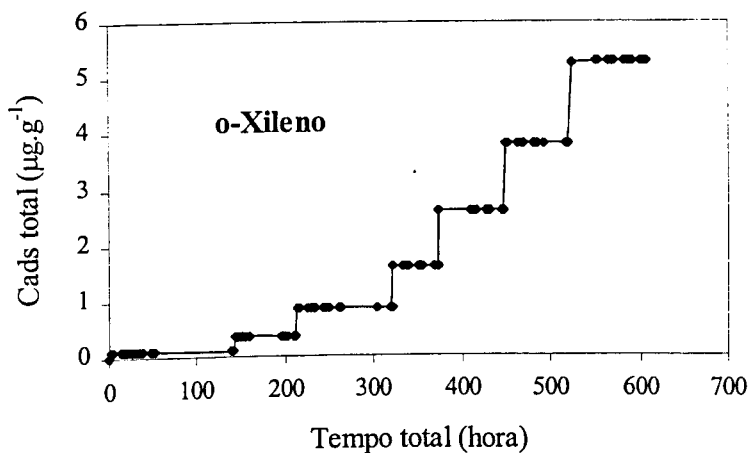


Figura 9.18 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de o-xileno na fase adsorvida com o tempo de residência.

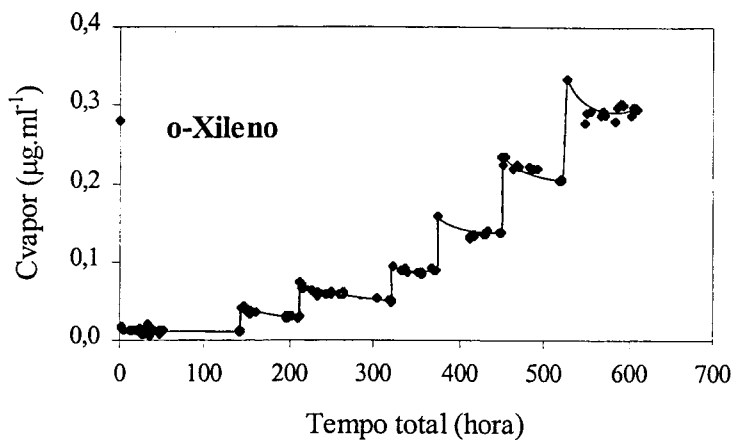


Figura 9.19 – Areia de Fontainebleau seca – Variação da concentração de o-xileno na fase gasosa com o tempo de residência.

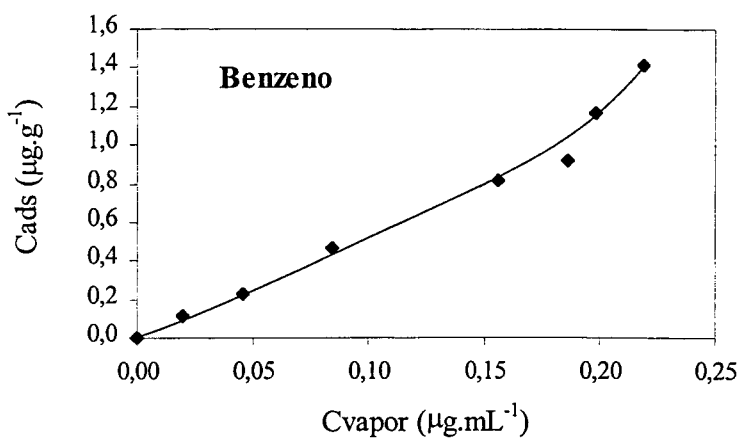


Figura 9.20 – Isotérmica de adsorção para o benzeno em areia de Fontainebleau seca.

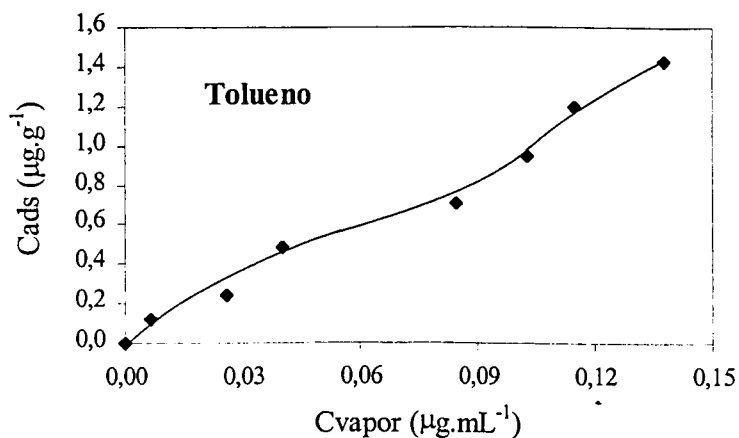


Figura 9.21 – Isotérmica de adsorção para o tolueno em areia de Fontainebleau seca.

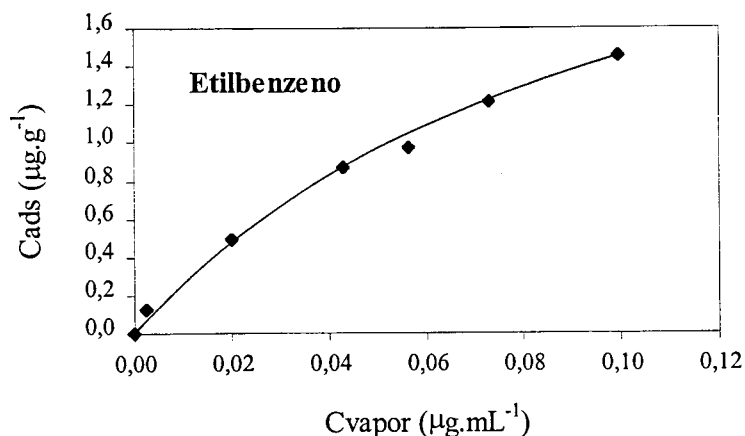


Figura 9.22 – Isotérmica de adsorção para o etilbenzeno em areia de Fontainebleau seca.

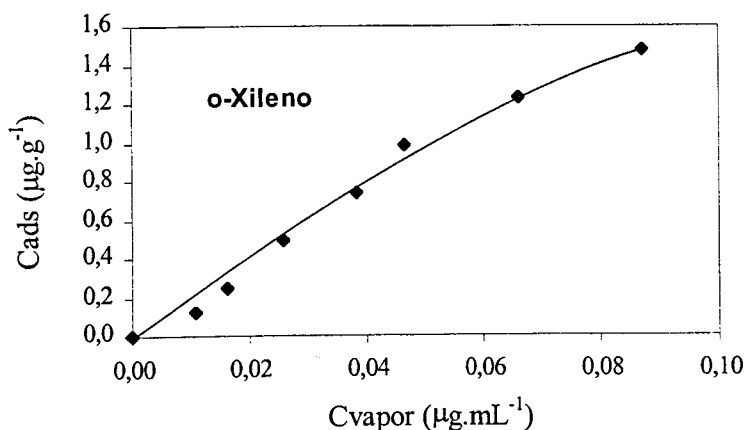


Figura 9.23 – Isotérmica de adsorção para o o-xileno em areia de Fontainebleau seca.

Dado que as isotérmicas obtidas experimentalmente não evidenciam claramente a existência de zonas em que a concentração adsorvida permanece constante com o aumento da concentração na fase gasosa, é de admitir que os valores da concentração de adsorção na monocamada para cada um dos compostos BTEX não sejam atingidos durante este ensaio. Este facto dever-se-á à grande quantidade de solo utilizado e à pequena quantidade injectada de contaminantes.

A forma das linhas desenhadas pelos pontos, em cada um dos gráficos das Figuras 9.20 a 9.23, são dúbias, uma vez que se pode assumir um patamar para o benzeno e para o tolueno que deverá corresponder a uma pseudo-camada definida pela morfologia da superfície das partículas, cujos valores são de $0,85$ e $0,60 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Porém esta pseudo-camada não é bem visível

no etilbenzeno e no o-xileno, talvez por não se atingir o seu valor ou, o mais provável, por ser menos nítida. No caso do etilbenzeno e do o-xileno poder-se-ia discernir possíveis valores de 0,9 e 1,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Quanto ao modelo de isotérmica que melhor parece adaptar-se ao conjunto de pontos, pouco se poderá dizer, uma vez que não existe uma cobertura real da monocamada, sendo as concentrações muito baixas. Contudo a linha aparenta ser rectilínea nos pontos de menor concentração, à excepção do etilbenzeno. Mais à frente explorar-se-á esta hipótese com mais detalhe.

Linha amarela

Na linha amarela o procedimento de tratamento dos resultados foi em tudo igual ao efectuado para a linha verde, uma vez que já nesta se tinha entrado em conta com a quantidade de água presente. O aspecto da listagem dos resultados e do tratamento é igual ao que aparece no Anexo II, mas uma vez que o número de valores obtidos é ainda superior ao da linha verde optou-se por não os apresentar.

Desde o início deste ensaio aconteceu que a bomba de vácuo do sistema foi sujeita a um grande esforço para vencer a resistência no meio poroso quase saturado de forma a permitir a passagem do ar.

Ainda durante o primeiro patamar de contaminação suspeitou-se que algo de anómalo se tivesse passado no decorrer da primeira noite em que o sistema ficou em funcionamento. No entanto, as suspeitas só poderiam ser confirmadas com a progressão do ensaio ou com a desmontagem da bomba de vácuo. Uma vez que a segunda hipótese inviabilizaria por completo o ensaio, optou-se por o deixar prosseguir, tendo sempre presente a suspeita de que o sistema deixara de ser estanque.

Com o avançar da simulação laboratorial a suspeita foi aumentando, apesar de existirem opiniões de que o decaimento rápido da quantidade de BTEX na fase gasosa se poderia dever à dissolução dos contaminantes na fase aquosa. Sendo o benzeno a substância mais volátil e por isso aquela com maior capacidade de se escapar, é também a que apresenta maior solubilidade em relação aos restantes compostos, o que não deixava de constituir um argumento para o seu

desaparecimento. À medida que o tempo do ensaio aumentava, aumentava simultaneamente a rapidez com que desapareciam os compostos mais voláteis da fase gasosa. Mediante este cenário, no final da simulação não restavam dúvidas quanto à suspeita inicial, mas só o processamento dos dados o permitiu provar.

Os resultados obtidos e o tratamento dos dados de todos os patamares permitiram obter, à semelhança do que foi feito para a linha verde, a variação no tempo da concentração dos BTEX supostamente adsorvida e a variação no tempo da concentração dos BTEX na fase gasosa. As Figuras 9.24 e 9.25 mostram a variação no tempo da concentração de benzeno supostamente adsorvida e da concentração de benzeno na fase gasosa, respectivamente.

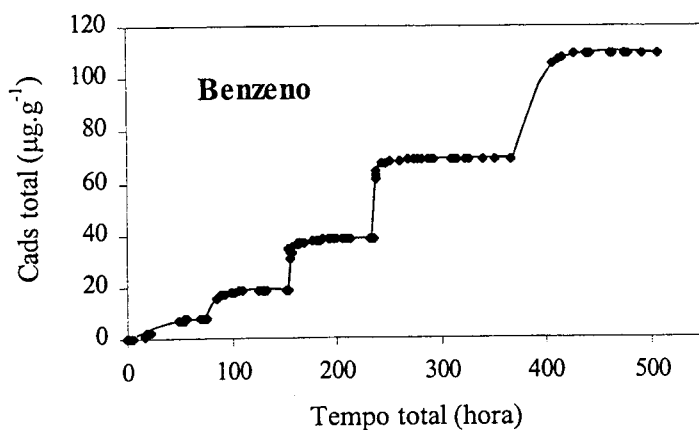


Figura 9.24 – Areia de Fontainebleau a 22,3% de teor em água – Variação no tempo da concentração de benzeno supostamente adsorvida.

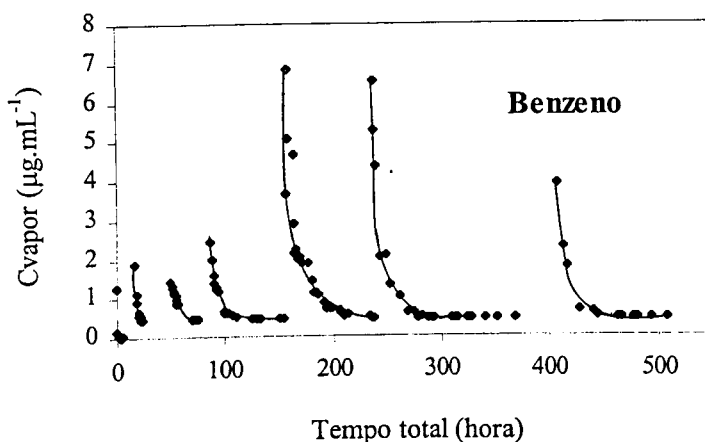


Figura 9.25 – Areia de Fontainebleau a 22,3% de teor em água – Variação no tempo da concentração de benzeno na fase gasosa.

Conforme se pode ver na Figura 9.25, todos os patamares tenderam rapidamente para zero, mas não chegando a esgotar-se completamente, porque parte do contaminante foi dissolvido na fase aquosa e terá sido, *a posteriori*, lentamente volatilizado a partir dela. Este tipo de comportamento é típico de um cenário de fuga. De acordo com os dados, a fuga foi aumentando no tempo, devido à crescente degradação do diafragma da bomba.

9.4.2 – Ensaios Realizados em *Vials*

Devido às dificuldades experimentais, explicadas na secção anterior, foi necessário recorrer a alternativas. A que se apresentou mais segura e com garantias de obtenção de resultados em tempo útil, depois de experimentadas outras (frascos com válvulas *mininert*), foi a de *vials* encapsulados.

9.4.2.1 – Características dos *vials* e dos ensaios

O solo a ensaiar, neste caso a areia seca, foi introduzido em *vials* de 20 mL já pesados e calibrados, com a ajuda de um pequeno funil de vidro, adaptado para o efeito, e a massa foi determinada por diferença em balança de precisão. Em cada *vial* foram colocados aproximadamente 10 g de areia. Depois, e sempre que o ensaio o exigia, foi calculada para cada *vial* a quantidade necessária de água a adicionar para atingir um determinado teor em água.

Os ensaios foram realizados em *vials* com areia seca e com areia a 5% e a 15% de teor em água, tendo-se utilizado para cada simulação em geral 10 *vials*. A simulação foi feita em separado para cada composto BTEX, o que totalizou cerca de 100 ensaios (cf. Tabela 9.1). Para cada *vial* foram determinados os volumes ocupados pela fase sólida, pela fase aquosa e pela fase gasosa.

9.4.2.2 – Contaminação e condições dos *vials*

Para cada *vial* foram adicionadas quantidades precisas de solo, água e quantidades pré definidas de BTEX (variáveis de simulação para simulação, cf. Tabela 9.4). A qualidade dos BTEX usados na dopagem foi a mesma dos ensaios realizados em reactores. Simultaneamente foram dopados *vials* sem solo para se verificar as condições de estanqueidade deste sistema no tempo.

Os *vials* depois de dopados foram imediatamente selados com um encapsulador (cf. Figuras 9.5 e 9.26) e armazenados num depósito de reagentes com temperatura controlada a $20\pm 2^{\circ}\text{C}$: Durante o período de tempo que decorreu entre a dopagem e a análise, estes *vials* eram agitados manualmente, com uma frequência diária.

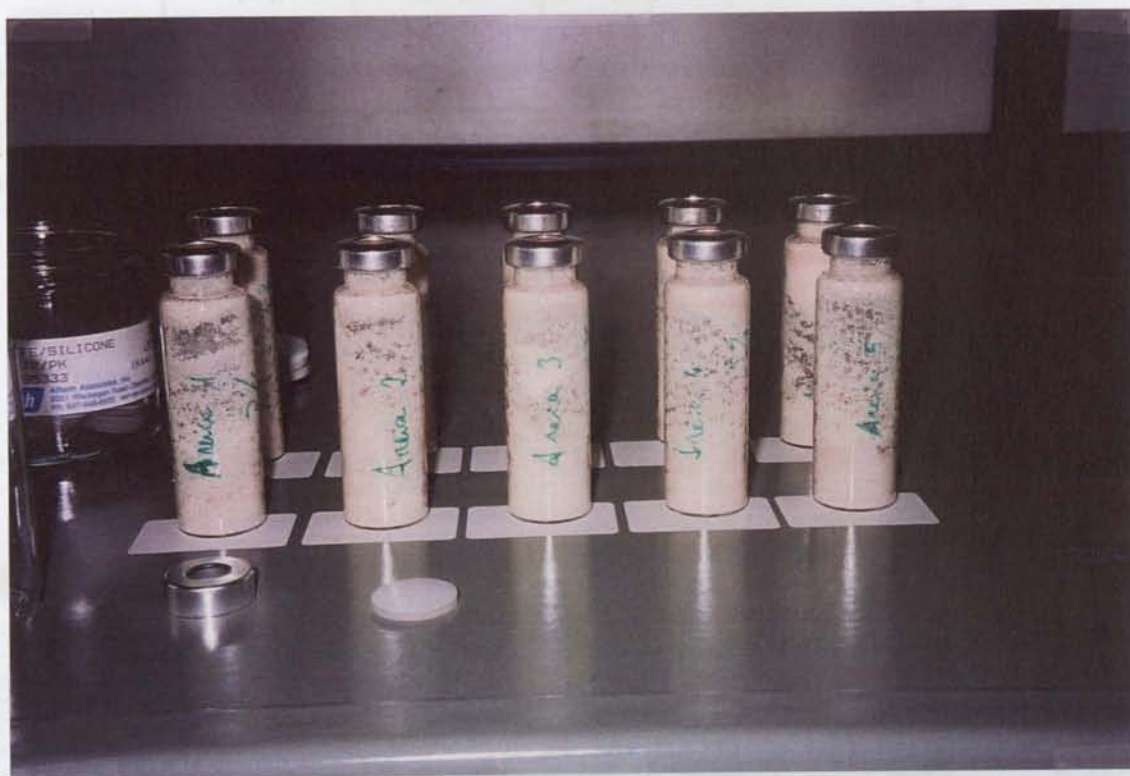


Figura 9.26 – Conjunto de 10 *vials* dopados e selados.

Tabela 9.4 – Quantidade de BTEX injectada nos *vials* nas diferentes simulações

Compostos	Areia seca	Areia w = 5%	Areia w = 15%
	Volume de contaminante (μL)	Volume de contaminante (μL)	Volume de contaminante (μL)
Tolueno	0,125	0,6	0,125
	0,25	1	0,25
	0,5	2	0,5
	1	3	1
	2	4,5	2
	3	6	3
	6	8	6
	8	10	8
	10	12	10
	15	14	14
Etilbenzeno	0,125	0,125	0,125
	0,25	0,25	0,25
	0,5	0,5	0,5
	1	1	1
	2	2	2
	3	3	3
	6	4	4
	8	8	8
	10	10	10
	15	20	20
o-Xileno	0,5	0,125	0,125
	1	0,25	0,25
	2	0,5	0,5
	3	1	1
	4	2	2
	6	3	3
	7	4	4
	8	8	8
	9	10	10
	10	20	20
Benzeno	0,05	---	---
	0,1	---	---
	0,15	---	---
	0,20	---	---
	0,25	---	---
	0,30	---	---
	0,35	---	---

9.4.2.3 – Resultados obtidos

Os resultados experimentais obtidos para as diferentes simulações são constituídos pelas quantidades dos compostos BTEX na fase gasosa dos *vials*, ao fim do tempo considerado necessário para que fosse alcançado o equilíbrio entre o contaminante e a fase sólida.

Pelo facto dos ensaios em *vials* terem sido efectuados durante um período quente em que a temperatura do laboratório estava acima dos 20°C, houve a necessidade de arranjar uma solução para os manter a temperatura controlada. A solução encontrada é apresentada na Figura 9.27.

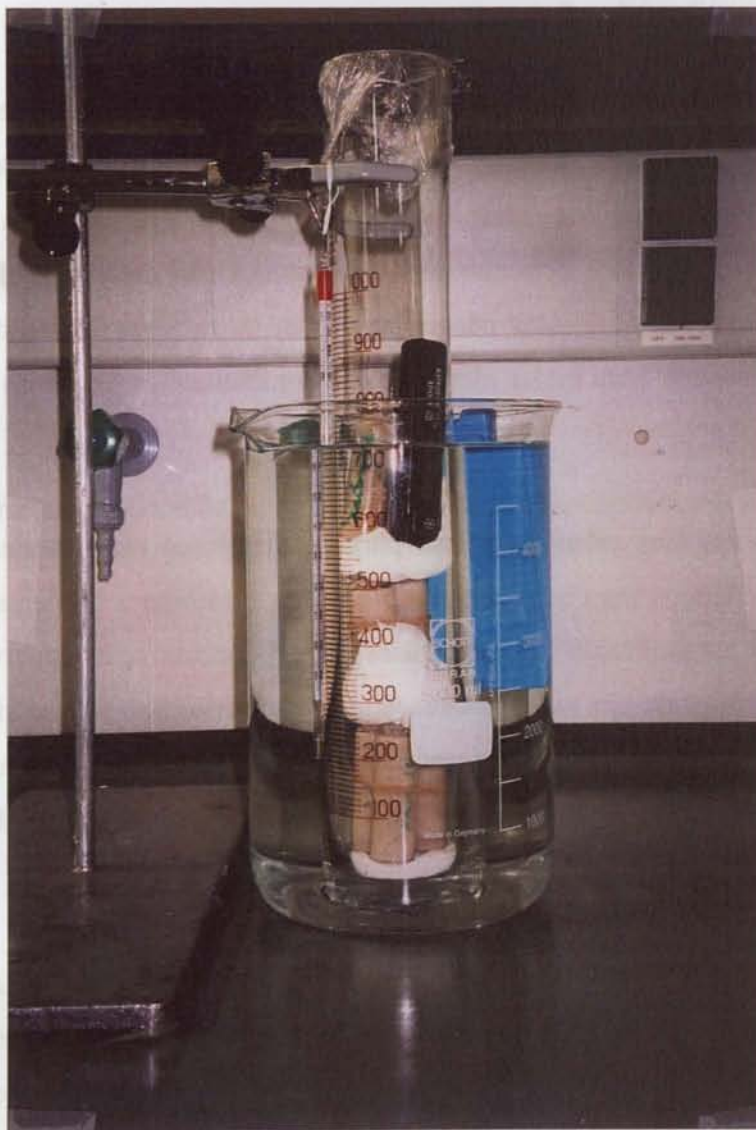


Figura 9.27 – Esquema de refrigeração utilizado para manter os *vials* a temperatura controlada.

Segundo se pode ver nesta figura, os *vials* foram conservados num banho refrigerado enquanto decorriam as análises por cromatografia gasosa.

Depois de consumada a recolha da amostra gasosa, efectuada com uma seringa para gases de 50 μL , munida de válvula de segurança, de marca SGE; os *vials* com as amostras foram conservados no banho até ao final da análise cromatográfica, pois poderia haver a necessidade de se ter que proceder a uma segunda recolha e nesse caso a perda teria sido minimizada. Quando deixavam de ser necessários eram colocados num recipiente de rejeitos dentro de uma *hotte* para posterior remoção do solo e recuperação do material reutilizável.

Areia de Fontainebleau seca

Esta situação tenta simular um solo em condições de aridez, em que a superfície das partículas está ávida de água (nas condições naturais). Neste caso específico em que as partículas do solo estão bastante afastadas uma das outras e em que a agitação manual ainda aumenta mais esse afastamento, o contacto com o contaminante é máximo e não existem moléculas de água que possam competir com as moléculas não polares para os mesmos locais de adsorção. Nestas condições será de esperar uma maior afinidade dos contaminantes para com as partículas pouco reactivas de sílica.

Os resultados das análises cromatográficas para os diferentes *vials* foram tratados de forma idêntica à que se efectuou para os dados dos reactores, mas com a particularidade de que cada par de valores de concentração na fase gasosa e de concentração adsorvida foram obtidos directamente da análise de um *vial* em situação de equilíbrio. Saliente-se ainda o facto de que para todos os conjuntos de ensaios, correspondentes a uma simulação, foi traçada uma curva de calibração que se obteve da injeção de soluções metanólicas padrão de BTEX especificamente preparadas para o efeito.

Os ensaios em *vials* com areia seca restringiram-se apenas ao estudo de adsorção para níveis mais elevados de concentração dos contaminantes, uma vez que os ensaios em reactores apenas permitiram estudar o comportamento dos contaminantes no solo para concentrações muito baixas.

Ao contrário do que aconteceu para os ensaios em que houve contaminação cumulativa, estes ensaios não permitem obter dados sobre a cinética do processo. Por este motivo, o tipo de informação que se obteve é a que se observa nas Figuras 9.28 a 9.31. Nos ensaios realizados com benzeno (vd. Figura 9.31) foram utilizadas quantidades muito inferiores às usadas nos ensaios de TEX. Por este motivo, esta curva apresenta uma forma bastante diferente das anteriores por evidenciar uma tendência para convergir assintoticamente para a adsorção constante, o que a acontecer significaria que teria ocorrido a saturação da superfície com a formação de uma monocamada de benzeno.

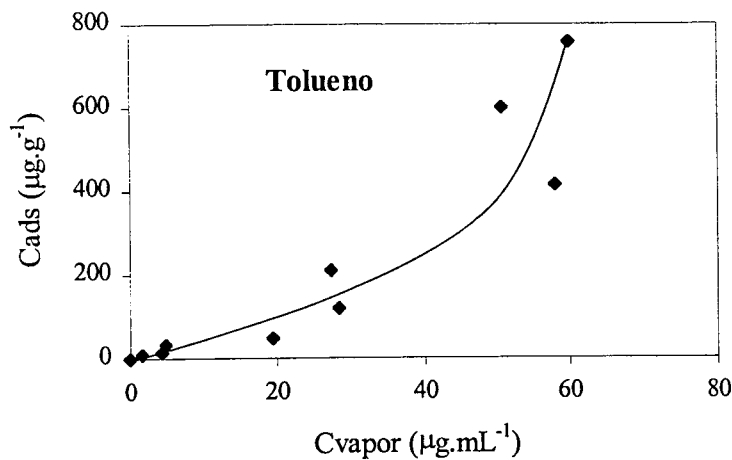


Figura 9.28 – Isotérmica de adsorção do tolueno em areia de Fontainebleau seca.

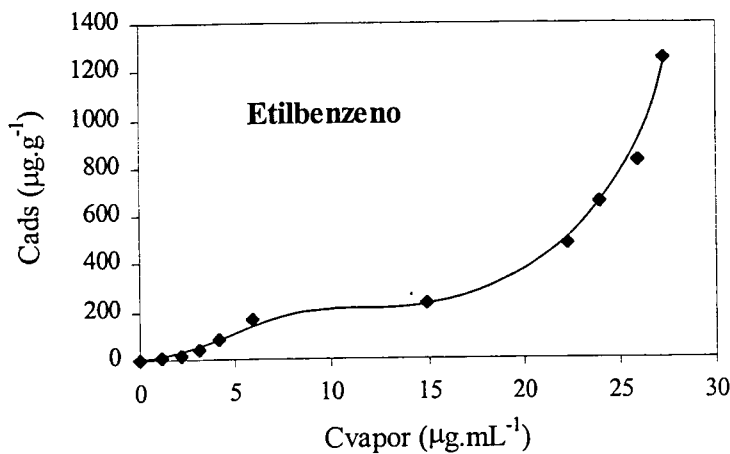


Figura 9.29 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno em areia de Fontainebleau seca.

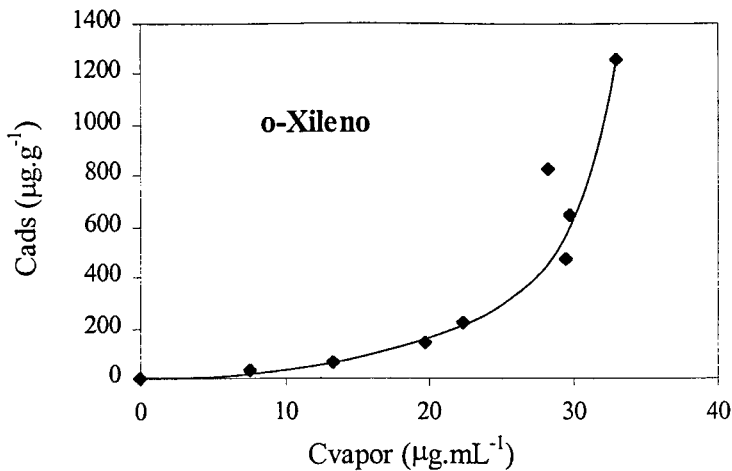


Figura 9.30 – Isotérmica de adsorção do o-xileno em areia de Fontainebleau seca.

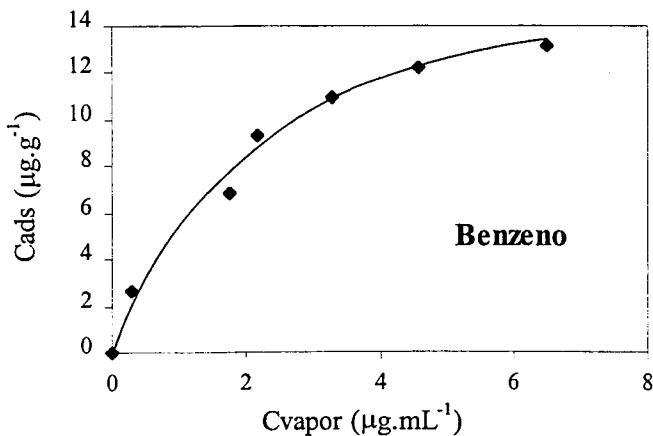


Figura 9.31 – Isotérmica de adsorção do benzeno em areia de Fontainebleau seca a 110°C.

Da análise dos gráficos das Figuras 9.28 a 9.30 pode constatar-se que os volumes de contaminantes injectados parecem ter sido demasiado elevados, não permitindo observar os valores da concentração adsorvida para quantidades mais baixas que possibilitem definir o pseudo-patamar associado à morfologia da superfície das partículas que é observado nas Figuras 9.20 a 9.23. Quanto à concentração adsorvida para formar uma monocamada, esta parece estar compreendida entre 120 e 150, 200 e 290 e 310 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para os TEX, respectivamente, continuando a não se conseguir adaptar directamente a forma das isotérmicas obtidas aos modelos matemáticos apresentados (vd. Capítulo 4). Enquanto para o benzeno a concentração adsorvida para a monocamada parece ser de aproximadamente 14 $\mu\text{g.g}^{-1}$, necessitando-se de ter

em conta que os volumes de contaminante injectados, conforme anteriormente mencionado, são muito inferiores aos dos outros compostos (vd. Tabela 9.4) e não se sabe se este valor poderia aumentar para maiores concentrações na fase gasosa (a abordar mais à frente).

Relativamente à subida brusca das curvas dos gráficos para os TEX, em termos das representações dos valores da concentração adsorvida em função de P/P_0 (as curvas são exactamente iguais em termos de forma em relação às curvas apresentadas, aparecendo apenas em abcissas os valores de P/P_0) esta dá-se, sucessivamente, para valores mais elevados, sendo de 0,55, 0,65 a 0,70 e 0,80, respectivamente, e mantendo-se constante independentemente da concentração na fase gasosa.

À partida, esperar-se-ia que para gases nestas condições, as isotérmicas adaptar-se-iam ao modelo de Langmuir para baixas concentrações e ao modelo B.E.T. para concentrações mais elevadas, que permitissem ultrapassar a cobertura da monocamada (vd. Sub-secção 4.3.2.3.). Relativamente ao gráfico do benzeno (vd. Figura 9.31) a quantidade de contaminante injectada parece ter sido apropriada para as baixas concentrações, onde se poderá identificar o que parece ser um ajuste ao modelo de Langmuir. No entanto, como será abordado mais à frente, a isotérmica que se ajusta aos valores de ensaio não é deste tipo.

No entanto, em termos gerais, para a areia seca não parece existir uma isotérmica que se adapte aos modelos apresentados, mas sim uma curva que traduz um primeiro pseudo-patamar para muito baixas concentrações e um segundo patamar correspondente à monocamada. A Figura 9.32 tenta traduzir o modelo assumido.

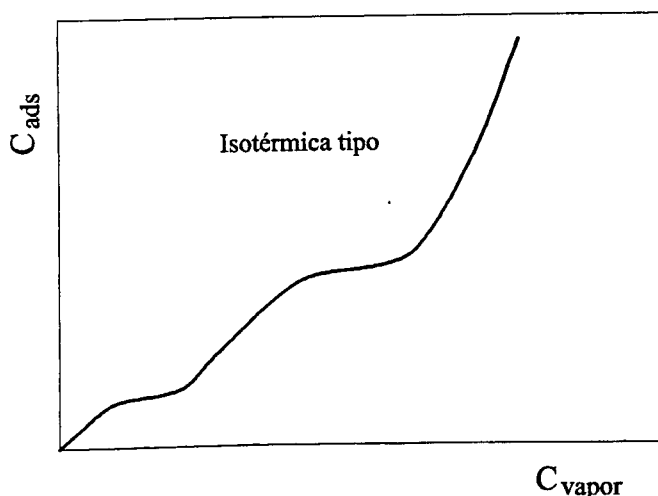


Figura 9.32 – Isotérmica tipo para a areia de Fontainebleau seca.

Nesta curva o pseudo-patamar estará dependente da morfologia das partículas (hipótese de microporos nos grãos), enquanto o patamar correspondente à monocamada terá a ver com a área total da superfície e a sua afinidade para com os compostos utilizados.

Areia de Fontainebleau a 5%

Pretendeu-se avaliar a influência da presença da água na adsorção de BTEX ao solo arenoso, pelo que se procedeu à simulação da contaminação por BTEX da areia de Fontainebleau com 5% de teor em água, fazendo uso do recurso experimental baseado nos *vials* encapsulados. Dado que este procedimento experimental apenas permite obter informação sobre as concentrações de BTEX em situação de equilíbrio, não é possível, uma vez mais, estabelecer o comportamento cinético do processo de adsorção. De forma idêntica ao verificado para a areia seca em *vials*, os valores de concentração de BTEX na fase gasosa foram obtidos através da análise por cromatografia gasosa. Estes resultados foram posteriormente processados de modo a possibilitar a obtenção da concentração de BTEX na fase aquosa e a correspondente concentração na fase adsorvida. Os cálculos efectuados encontram-se sistematizados no Anexo II e basearam-se no pressuposto de que a distribuição de BTEX entre as fases gasosa e aquosa era governada pelas constantes de Henry dos constituintes de BTEX. As Figuras 9.33 a 9.35 mostram a representação gráfica dos valores de concentração de TEX adsorvido em função da concentração na fase gasosa para a situação de equilíbrio.

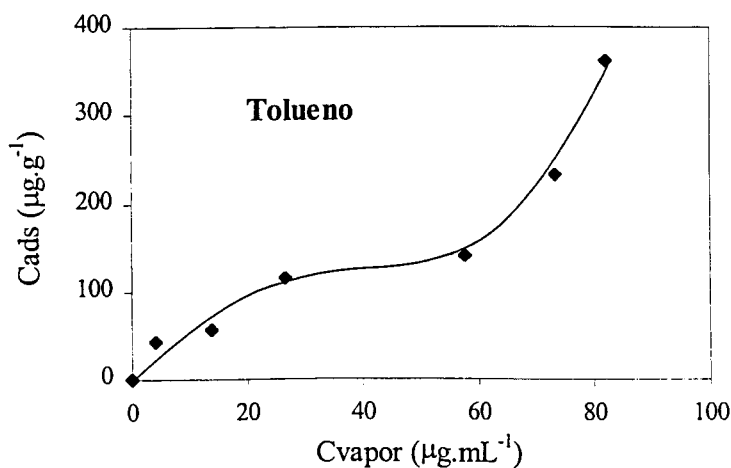


Figura 9.33 – Isotérmica de adsorção do tolueno em areia de Fontainebleau a 5% de teor em água.

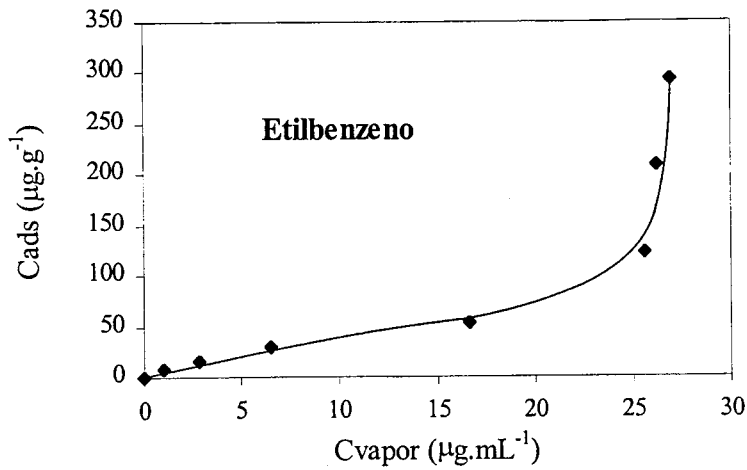


Figura 9.34 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno em areia de Fontainebleau a 5% de teor em água.

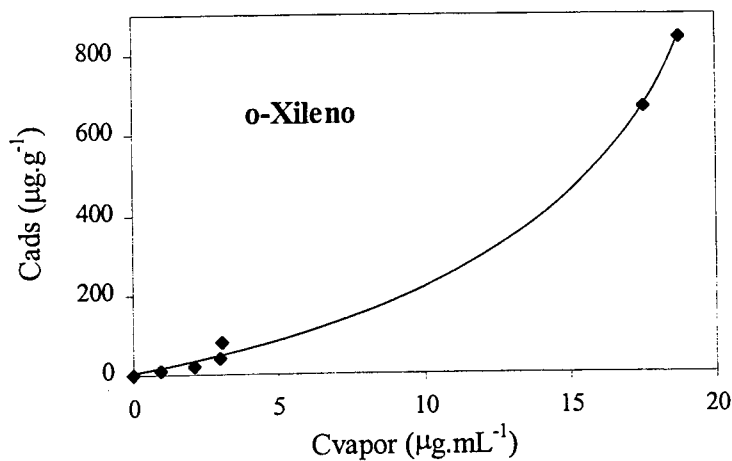


Figura 9.35 – Isotérmica de adsorção do o-xileno em areia de Fontainebleau a 5% de teor em água.

De uma maneira geral, a forma das curvas é semelhante às obtidas para a areia seca. O aumento da concentração adsorvida com a concentração na fase gasosa continua a apresentar contornos semelhantes, mas não tão nítidos, aos que foram evidenciados pela areia seca e que estão sistematizados na Figura 9.32. A perda da nitidez dos contornos observados para a areia seca é uma consequência da ligeira diminuição da concentração adsorvida provocada pela presença da água e que se acentua à medida que se passa do tolueno para o etilbenzeno e deste para o o-xileno. Este facto poderá estar relacionado com a solubilidade de TEX em água, que é maior para o tolueno, ou, por outro lado, com o seu carácter hidrofóbico. Atendendo a que a superfície

da areia é fundamentalmente hidrofílica, é de esperar que o contaminante com menor carácter hidrofóbico, que é o tolueno, adsorva numa extensão superior à dos restantes contaminantes.

Em termos de concentrações máximas necessárias para se formar uma monocamada de contaminante adsorvido, verifica-se que para o tolueno essa concentração é aproximadamente de $120 \mu\text{g g}^{-1}$, valor praticamente igual ao da areia seca. Para o etilbenzeno e o-xileno as concentrações de cobertura máxima são mais baixas do que na areia seca (60 a 65 e $20 \mu\text{g.g}^{-1}$), o que significa que estes compostos atingem a situação de saturação muito antes da formação de uma monocamada, possivelmente devido ao facto de grande parte dos locais de adsorção já estarem ocupados por moléculas de água e o carácter hidrofílico da superfície não permitir que a água seja desalojada da superfície por competição com o EX numa extensão apreciável.

Por fim, deve-se ainda salientar que o aumento da concentração adsorvida dos três contaminantes observado na areia seca e para a zona de concentrações mais elevada da fase gasosa ocorre agora mais cedo, isto é para concentrações de TEX da fase gasosa não tão elevadas quanto as que foram registadas na areia seca, e de uma forma mais abrupta. Quando a concentração de TEX na fase gasosa é expressa em termos de P/P_0 , as curvas de adsorção do TEX sobem abruptamente para valores de concentração de $0,8$, $0,75$ e $0,5$, respectivamente. Admite-se que a antecipação do aumento mais acentuado da adsorção de TEX na presença de água se fique a dever fundamentalmente a dois factores, que poderão ocorrer em separado ou simultaneamente. O primeiro diz respeito à possível adsorção de TEX à superfície da água, cuja contribuição não foi contabilizada no cálculo da concentração adsorvida de TEX, pelo que o seu efeito conduzirá sempre a um aumento indevido desta concentração. O termo desta contribuição foi desprezado no cálculo da concentração adsorvida de TEX pelo facto de não se ter encontrado na literatura a isotérmica de adsorção de TEX à superfície da água e, à semelhança das isotérmicas de outros compostos orgânicos, de se tornar significativo apenas para as concentrações mais elevadas de TEX na fase gasosa. O segundo factor tem a ver com a possibilidade de ocorrência de adsorção de TEX pelas mais variadas cavidades microscópicas da areia, favorecida pelos efeitos de capilaridade e de Donnan.

Areia de Fontainebleau a 15%

Os ensaios de simulação da contaminação da areia de Fontainebleau com 15% de teor em água por TEX foram realizados de modo semelhante ao descrito no estudo anterior, mas para

condições de maior quantidade de água. As concentrações de TEX na fase gasosa, previamente obtidas por cromatografia em fase gasosa, foram tratadas segundo o mesmo procedimento que foi anteriormente adoptado, com vista à obtenção das concentrações adsorvidas de TEX. As representações gráficas dos dados relativos à concentração adsorvida de cada contaminante em função da concentração na fase gasosa são apresentadas nas Figuras 9.36 a 9.38.

Verifica-se que estas representações gráficas mantêm o mesmo perfil de variação anteriormente observado no estudo da contaminação da areia de Fontainebleau com 5% de teor em água. Uma avaliação mais pormenorizada revela que a semelhança de comportamento de TEX para teores de água de 5 e 15% não se restringe apenas ao perfil de variação da concentração adsorvida com a concentração na fase gasosa. Alarga-se também às concentrações máximas adsorvidas na zona de estabilização que antecede o seu aumento abrupto, que tomam os valores de 110, 75 e 30 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. O mesmo acontece com as concentrações de TEX na fase gasosa em que se inicia o já referido aumento abrupto da concentração adsorvida de TEX, cujos valores, expressos em termos de P/P_0 , são 0,78, 0,65 e 0,55, respectivamente.

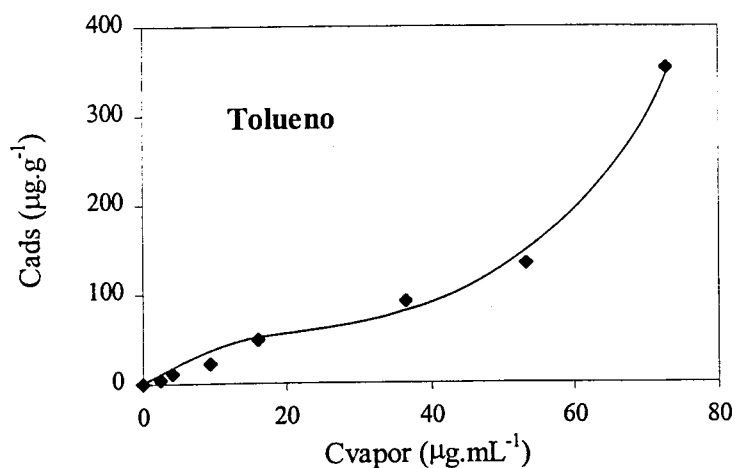


Figura 9.36 – Isotérmica de adsorção do tolueno em areia de Fontainebleau a 15% de teor em água.

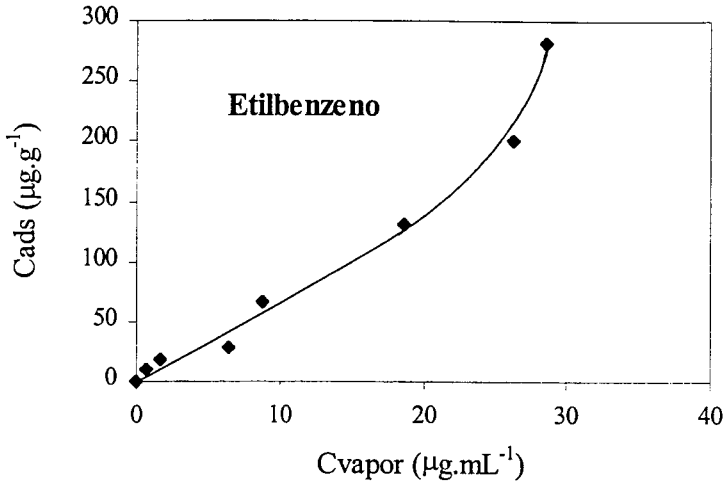


Figura 9.37 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno em areia de Fontainebleau a 15% de teor em água.

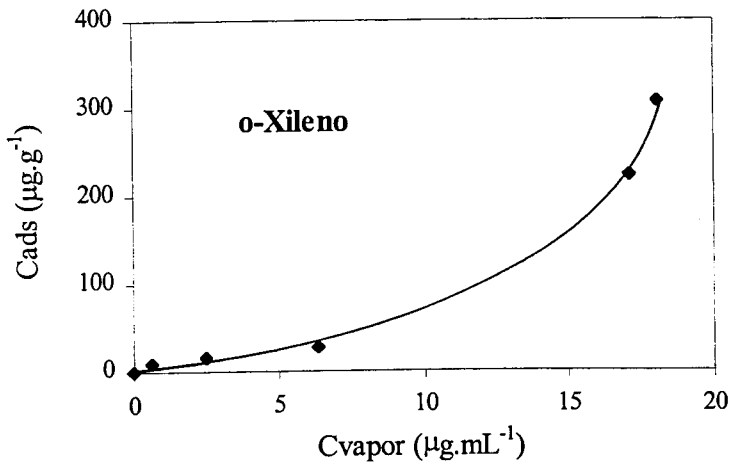


Figura 9.38 – Isotérmica de adsorção do o-xileno em areia de Fontainebleau a 15% de teor em água.

Esta semelhança com o obtido para os ensaios a 5% significa que a água adquire um poder nivelador sobre o comportamento da adsorção de TEX em solos arenosos e que se julga poder estar relacionado com o facto da superfície das partículas do solo se encontrar totalmente coberta de água para as quantidades de água usadas nestes ensaios. Este facto já tinha sido verificado anteriormente por outros investigadores. Deste modo, espera-se que o efeito da influência da água possa ser observado de uma forma evolutiva para quantidades de água bastante inferiores às ensaiadas e que proporcionem um grau de cobertura que varie desde 0 até à saturação com cerca de 8 camadas de água.

9.4.3 – Interpretação dos Resultados em Termos de Isotérmicas de Adsorção

Os modelos de descrição das isotérmicas de adsorção que foram objecto de apreciação na Subsecção 4.3.2.3 do Capítulo 4 são ilustrativos de que as suas formulações matemáticas não introduzem qualquer restrição aos limites inferior ou superior da concentração total da espécie adsorvida para assegurar a validade dos mesmos. É intuitivo prever que, do ponto de vista gráfico, as isotérmicas dos modelos de adsorção não lineares são tanto mais bem definidas quanto maior for o número de pontos discretos e mais alargado for o domínio da concentração total da espécie adsorvida. Por exemplo, uma isotérmica do tipo de Langmuir (Langmuir, 1918) é confundida com uma isotérmica do tipo linear se o domínio de aplicação da concentração total da espécie adsorvida for restrito à zona de concentrações baixas. O mesmo acontece com a isotérmica do tipo de Freundlich, em especial quando o termo exponencial é próximo da unidade. Por sua vez, a isotérmica B.E.T. é tratada como uma isotérmica de Langmuir, se a concentração total da espécie adsorvida não for suficientemente elevada para evidenciar a adsorção para além da monocamada.

Apesar do procedimento experimental usado no presente estudo ter sido planeado de modo a permitir o uso de um domínio alargado de concentração total de BTEX, os resultados experimentais revelaram, por vezes, alguma ambiguidade na atribuição do tipo de isotérmica que melhor os descreve, quando se procedia ao ajuste das funções dos modelos de isotérmicas aos pontos experimentais. No sentido de ultrapassar esta dificuldade, decidiu-se iniciar a interpretação das isotérmicas de adsorção pelo cálculo do termo exponencial que afecta a concentração de BTEX na fase gasosa e que servirá de critério para se lhes atribuir o tipo de isotérmica a que pertencem. O termo exponencial pode ser avaliado através do declive da recta que se obtém por representação gráfica do logaritmo da concentração adsorvida de BTEX em função do logaritmo da concentração de BTEX na fase gasosa.

$$\log|\text{BTEX}|_{\text{ads}} = f\left(\log|\text{BTEX}|_{\text{vap}}\right) \quad (9.1)$$

A obtenção de um declive unitário é indicativo de uma isotérmica linear ou de Langmuir e valores inferiores à unidade conduzem a um outro tipo de isotérmica, nomeadamente a de Freundlich. Neste caso os valores mais comuns estão compreendidos no intervalo 0,75 e 0,95.

A Figura 9.39 permite definir o tipo de comportamento dos BTEX com a areia de Fontainebleau seca para concentrações bastante baixas relativamente à concentração de monocamada (simulação realizada nos reactores). Recorde-se que, neste caso, foi assumida a formação de uma pseudo-camada (vd. Figuras 9.20 a 9.23).

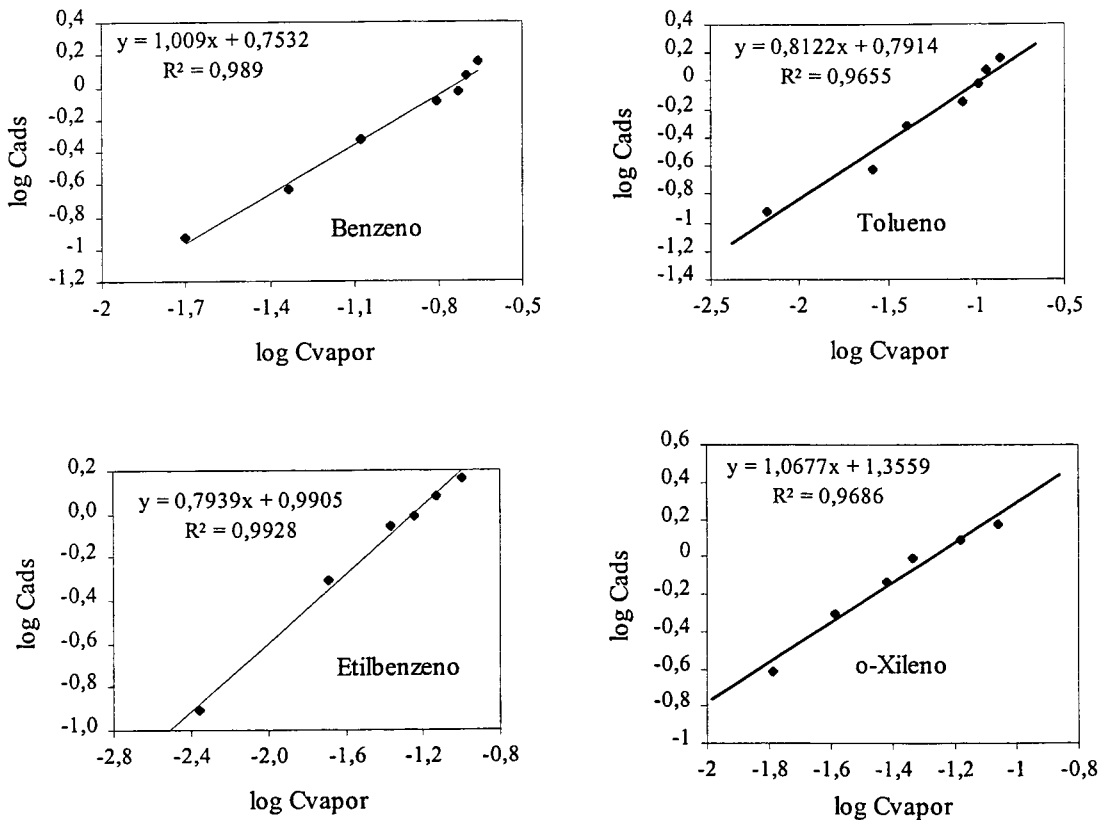


Figura 9.39 – Representação logarítmica das isotérmicas de BTEX em areia seca. Ensaio realizados em reactores.

Nesta figura o benzeno e o o-xileno aparentam adaptar-se a um modelo linear que poderá evoluir quer para o modelo de Freundlich como de Langmuir, à medida que a concentração for aumentando. Por sua vez, o tolueno e o etilbenzeno parecem adaptar-se ao modelo de Freundlich, mesmo para muito baixas concentrações.

Nos casos em que o declive da recta da representação log-log é superior à unidade ($n > 1$), a interpretação das isotérmicas é mais complexa. Alguns autores consideram tratar-se de uma variante da isotérmica do modelo de Freundlich (consultar Boulding, 1995). Porém, o termo exponencial superior à unidade pode também ser atribuído a aumentos inesperados da

concentração adsorvida, em consequência da ocorrência de processos químicos ou físicos na superfície das partículas do solo ou nas suas cavidades interiores. Estes processos estão identificados com (i) a condensação capilar das espécies químicas na microestrutura do solo, (ii) a adsorção da espécie química por efeito de Donnan e (iii) os arranjos estruturais da espécie adsorvida na superfície das partículas do solo que levam à ocorrência de transições de fase ou de processos catalíticos. Como facilmente se depreenderá, os processos acabados de referir são favorecidos pelos solos com superfícies porosas e quimicamente activas, o que não acontece com a superfície da areia de Fontainebleau. Por conseguinte, não devem ser evocados para interpretar as isotérmicas para a areia com termo exponencial superior à unidade, como acontece com as isotérmicas do etilbenzeno e do o-xileno em areia seca e que se encontram representadas na Figura 9.40 sob a forma de uma representação log-log.

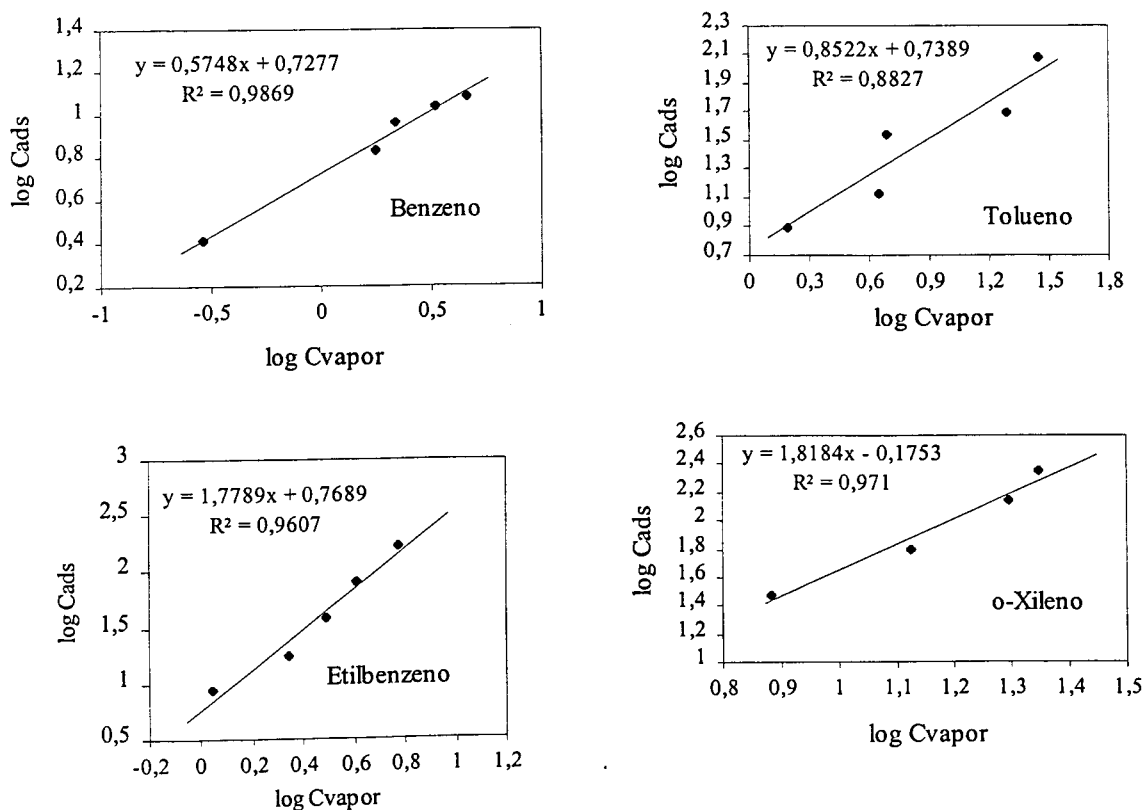


Figura 9.40 – Representação logarítmica das isotérmicas de BTEX em areia seca. Ensaios realizados em *vials* encapsulados.

A comparação dos valores do termo exponencial das isotérmicas de BTEX obtidas em zonas distintas de concentração total de BTEX (reactor e *vials*) revela que a adsorção do benzeno e do

tolueno é descrita por uma isotérmica diferente da que descreve a adsorção do etilbenzeno e do o-xileno. Quando a concentração total é baixa, a adsorção do benzeno é descrita por uma isotérmica do tipo linear ou de Langmuir, pelo que a interacção entre as moléculas de benzeno e a superfície da areia é bastante mais forte do que a interacção das moléculas de benzeno entre si. À medida que a concentração total do benzeno vai aumentando, a interacção das moléculas de benzeno com a superfície vai enfraquecendo mais rapidamente do que a interacção entre as próprias moléculas de benzeno, o que favorece a permanência deste na fase gasosa e, em contrapartida, desfavorece a sua adsorção. Este comportamento reflecte-se na isotérmica através da diminuição do termo exponencial, pelo que se pode concluir que a adsorção do benzeno é governada por uma isotérmica linear na zona de concentração total baixa, seguida de uma isotérmica com características fundamentalmente de Freundlich.

Para o etilbenzeno e o o-xileno verifica-se o contrário. O carácter hidrofóbico destes dois aromáticos é superior ao do benzeno, pelo que é de esperar uma interacção menor entre estes compostos e a superfície da areia, que é fundamentalmente hidrofílica, do que a que se verifica para o benzeno. Na zona de concentração total baixa prevê-se que a interacção das moléculas de etilbenzeno e de o-xileno com a areia seja fraca e de intensidade próxima da interacção mútua das suas moléculas na fase gasosa. Nesta situação, o balanço energético não favorece a adsorção plena do etilbenzeno e do o-xileno à superfície da areia, pelo que a isotérmica deverá ser do tipo de Freundlich com termo exponencial inferior à unidade, como acontece experimentalmente para o etilbenzeno. No caso do o-xileno, verifica-se experimentalmente que o termo exponencial é próximo da unidade na zona de concentração total baixa, o que parece contrariar a interpretação anterior. No entanto, não se pode excluir a hipótese de o erro experimental associado aos ensaios analíticos poder ser responsável pela aproximação à unidade do termo exponencial, uma vez que o seu valor esperado está compreendido entre 0,75 e 0,95, como anteriormente referido.

Mantendo válida a interpretação anterior, o aumento da concentração total do etilbenzeno e do o-xileno levaria a que os dois aromáticos se concentrassem maioritariamente na fase gasosa, o que provoca maior instabilidade à fase gasosa e um aumento da energia de interacção das moléculas entre si. Consequentemente, o balanço energético passa a favorecer a adsorção destes compostos à superfície da areia, fazendo com que as isotérmicas apresentem valores superiores à unidade para o termo exponencial, tal como acontece experimentalmente com o etilbenzeno e o o-xileno para a zona de concentração total elevada.

A adsorção do tolueno apresenta um comportamento intermédio entre os dois comportamentos que foram discutidos anteriormente. O seu carácter hidrofóbico não é suficientemente baixo para lhe atribuir, por um lado, uma isotérmica linear na zona de concentração total baixa, como acontece para o benzeno, mas também não é suficientemente elevado para favorecer a adsorção quando a sua concentração total é elevada, como acontece com o etilbenzeno e o o-xileno. Neste caso, a isotérmica de adsorção permanece praticamente inalterável no domínio usado de concentração total, sendo caracterizada por uma isotérmica do tipo Freundlich.

Atendendo ao que antecede, a pseudo-camada assinalada nas isotérmicas dos ensaios em reactor, que se evidencia sobretudo na isotérmica do benzeno, é interpretada como sendo o resultado da transição entre os dois tipos de comportamento que governam a adsorção do benzeno com o aumento da sua concentração total. Poder-se-ia também atribuir a pseudo-camada à formação da monocamada adsorvida que é prevista pela isotérmica do tipo de Langmuir, dado que esta isotérmica, tal como se referiu anteriormente, assemelha-se a uma isotérmica linear na zona de concentração total baixa. Esta dúvida pode ser esclarecida através da comparação da superfície específica da areia determinada por N_2 , com a que é determinada através da concentração adsorvida na pseudo-camada. A comparação estendeu-se também à região das isotérmicas do tolueno, etilbenzeno e o-xileno que, pela sua configuração de patamar e por se encontrarem na vizinhança da região onde se observa o aumento abrupto de concentração adsorvida, poderia eventualmente identificar-se com a formação de uma monocamada da espécie adsorvida.

Conforme apresentado no Capítulo 8, a superfície específica da areia varia entre 0,17 e 0,26 $m^2 \cdot g^{-1}$, assumindo-se o valor médio de 0,22 $m^2 \cdot g^{-1}$ como valor representativo da referida área.

A partir da área ocupada por cada molécula adsorvida à superfície da areia é possível estimar a área total ocupada pelas espécies químicas na pseudo-camada ou na eventual monocamada. Para este fim, poder-se-á utilizar a equação proposta por Pennell *et al.* (1992) para definir a área ocupada por uma molécula adsorvida

$$A_{\text{molécula}} = 1,09 \left(\frac{M}{\rho N} \right)^{2/3} \quad (9.2)$$

onde $A_{\text{molécula}}$ é a área da secção da molécula (nm^2), M é a massa molar do composto ($g \cdot mol^{-1}$), ρ é a massa volúmica do composto líquido ($kg \cdot L^{-1}$) e N é o número de Avogadro (mol^{-1}).

Para os BTEX, os valores de $A_{\text{molécula}}$ são, respectivamente, de 0,304, 0,342, 0,376 e 0,373 nm^2 .

Por sua vez, a área total de superfície das partículas dos solos necessária para garantir uma cobertura em forma de monocamada, A_{sup} , quando a concentração adsorvida é $\Gamma_{\text{máx}}$, pode ser determinada a partir da seguinte equação:

$$A_{\text{sup}} = \frac{\Gamma_{\text{máx}} \times 10^{-6} A_{\text{molécula}} N}{M} \quad (9.3)$$

Na Tabela 9.5 encontram-se registados os valores de $A_{\text{molécula}}$ obtidos a partir da Equação (9.2) para as diferentes espécies químicas, bem como os valores de A_{sup} obtidos a partir da Equação (9.3) para as situações de pseudo-camada e de eventual monocamada.

Tabela 9.5 – Comparação da área de superfície da areia de Fontainebleau com a área de ocupação da pseudo-camada e da eventual monocamada

Compostos	Pseudo-camada ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{sup} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Monocamada ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{sup} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$A_{\text{molécula}}$ (nm^2)	$A_{\text{sup}} N_2$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Benzeno	0,85	0,0020	14	0,033	0,304	0,22
Tolueno	0,6	0,0013	120	0,268	0,342	0,22
Etilbenzeno	0,9	0,0019	220	0,469	0,376	0,22
o-Xileno	1,1	0,0023	300	0,635	0,373	0,22

Desta tabela pode concluir-se que a pseudo-camada não corresponde de modo algum à formação de uma monocamada, estando o valor obtido para cada composto bastante abaixo da área de superfície definida pelo N_2 . Confirma-se, então, que a pseudo-camada traduz uma zona de transição entre uma isotérmica predominantemente linear para uma isotérmica predominantemente de Freundlich.

Quanto aos valores obtidos para a eventual monocamada, a sua interpretação sugere que de todas as zonas com configuração de patamar que foram inicialmente identificadas como eventuais zonas de formação de uma monocamada, apenas se confirma a que foi atribuída ao tolueno. Para o etilbenzeno e o o-xileno, verifica-se que as zonas das eventuais monocamadas correspondem a situações de mais do que uma camada. A do etilbenzeno é próxima de uma bicamada, enquanto a do o-xileno está perto de uma tricamada.

No caso dos ensaios com areia a 5% de teor em água, a classificação das isotérmicas a partir da representação log-log não fornece grande informação, visto o número de pontos utilizados em cada composto ter sido muito baixo (cf. Figura 9.41). No entanto, os valores do termo exponencial para a isotérmica do tolueno e do etilbenzeno são inferiores à unidade, razão pela qual as isotérmicas são classificadas como de Freundlich.

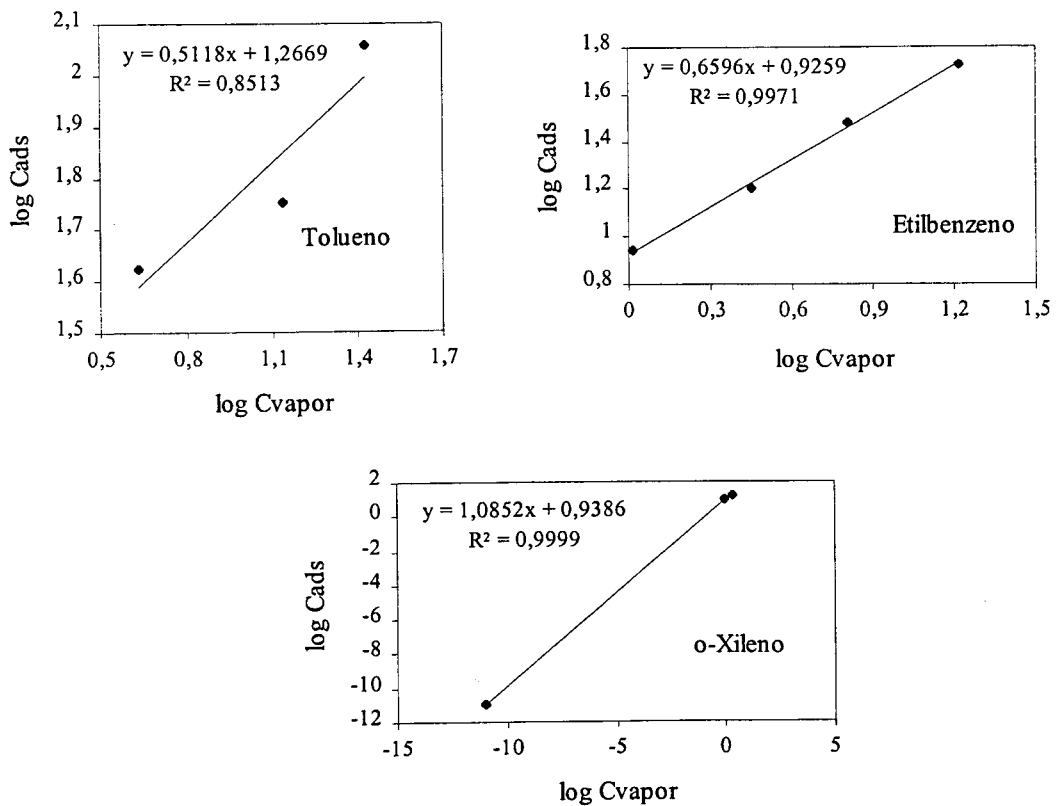


Figura 9.41 – Representação logarítmica das isotérmicas de TEX em areia a 5% de teor em água. Ensaios realizados em *vials* encapsulados.

Os resultados dos ensaios com areia a 15% de teor em água (cf. Figura 9.42) confirmam os resultados obtidos para a areia com 5% de teor água, com excepção do tolueno que apresenta uma isotérmica muito próxima da linear na zona de concentração total mais baixa. Este comportamento contraria o comportamento observado nos ensaios com 5% de água. A causa para o diferente comportamento poderá estar relacionada com o facto da água em ambos os ensaios cobrir extensões diferentes da superfície da areia, permitindo que a contribuição da interacção directa entre a superfície e a fase gasosa para a adsorção total tenha pesos distintos com o teor em água. Em situações em que a superfície está totalmente coberta, a adsorção é assegurada pela interacção entre a superfície da areia e a fase aquosa, cuja concentração em TEX

é assegurada pelo termo de distribuição de Henry e pela própria solubilidade em água, o que garante que a concentração de TEX em água seja sempre bastante diluída. Estas condições favorecem, como já se referiu anteriormente, a adsorção descrita pela isotérmica linear.

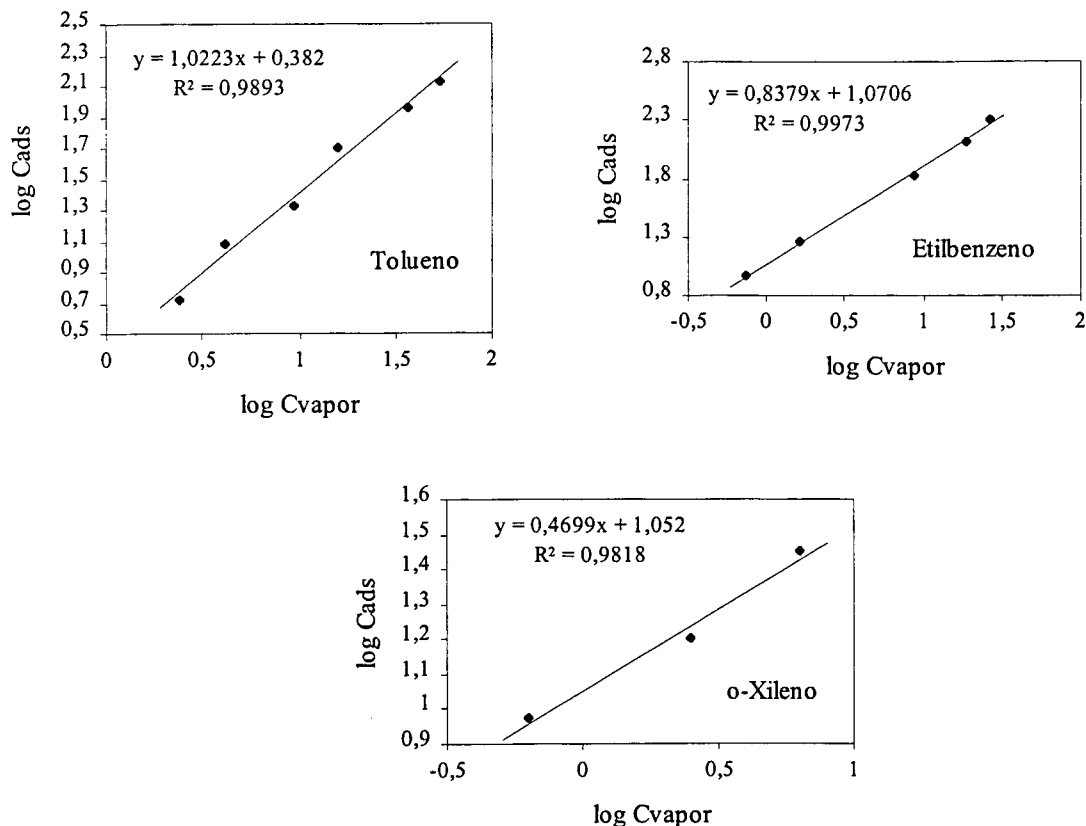


Figura 9.42 – Representação logarítmica das isotérmicas do TEX em areia com 15% de teor em água. Ensaio realizado em *vials* encapsulados.

Desta forma torna-se imprescindível calcular o número de camadas de água que revestem as partículas de areia, para saber até que ponto é que a água do solo poderá inviabilizar o contacto directo. Com base em informações recolhidas em Ong *et al.* (1992)³¹, calcularam-se, para as presentes condições, 798 camadas de moléculas de água para a areia a 5% e 2395 camadas de moléculas de água para a areia a 15%.

³¹ $M_{\text{água monocamada}} = \frac{A_{\text{sup N}_2} M_{\text{água}}}{A_{\text{mol água}} N}$

Admitindo que acima de oito camadas de água as partículas minerais ficam completamente revestidas de água (em composições minerais homogêneas), a adsorção directa dos compostos no estado gasoso pode ser desprezável (Ong e Lion, 1991b) e qualquer interacção entre os contaminantes e os minerais terá que passar primeiro pela sua solubilização em água, seguida da sua difusão até à superfície das partículas do solo. Por esta razão, os compostos com maior constante de Henry e maior solubilidade acabam por aparecer em maior concentração na água, e por sua vez, têm maior possibilidade de interacção com a fase sólida, conforme mostra a Figura 9.43. Este resultado não explica o diferente comportamento da isotérmica do tolueno com o teor em água, mas confirma a apreciação global dos resultados feita na secção anterior quando se afirmou que, nestas condições experimentais, a água assume funções de nivelador de comportamento de adsorção de TEX. Convém apenas salientar que alguns valores utilizados para o benzeno na Figura 9.43 foram extrapolados.

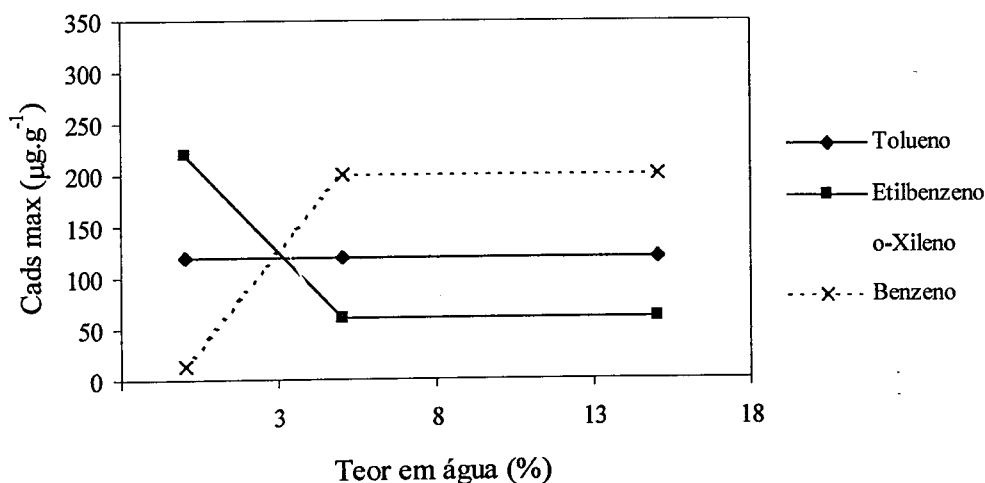


Figura 9.43 – Influência do teor em água na areia de Fontainebleau na concentração adsorvida correspondente à zona da isotérmica com características de patamar e que antecede o aumento brusco da concentração adsorvida.

A Figura 9.43 permite ainda observar que a afinidade de BTEX para adsorver ao solo seco, quando a concentração total não é suficientemente baixa, varia segundo a sequência:

$$\text{Benzeno} < \text{Tolueno} < \text{Etilbenzeno} < \text{o-Xileno}$$

Enquanto para o solo com teor em água $\geq 5\%$ a afinidade para a adsorção segue a ordem inversa:

$$\text{o-Xileno} < \text{Etilbenzeno} < \text{Tolueno} < \text{Benzeno}$$

Uma vez que os ensaios de adsorção na presença de água foram realizados em condições experimentais que não permitiram alcançar a situação de saturação para qualquer um dos compostos ensaiados, a sequência da afinidade de BTEX para adsorver à areia de Fontainebleau na presença de água deverá ser explicada pelo carácter hidrofóbico dos componentes de BTEX. Na Figura 9.44 encontra-se representada a influência do carácter hidrofóbico de BTEX, quantificado pela constante de distribuição octanol-água, na concentração adsorvida correspondente à zona da isotérmica com características de patamar e que antecede o aumento brusco da concentração adsorvida.

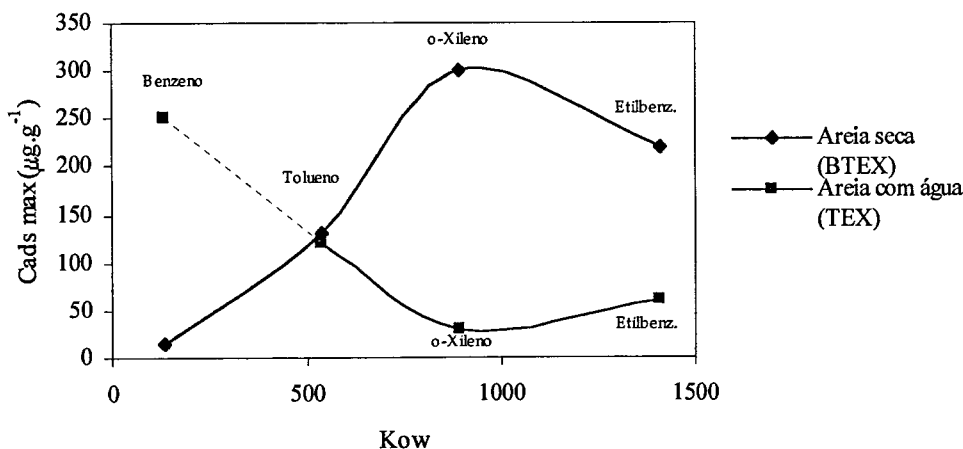


Figura 9.44 – Influência do carácter hidrofóbico de BTEX na concentração adsorvida correspondente à zona da isotérmica com características de patamar e que antecede o aumento brusco da concentração adsorvida, para a areia de Fontainebleau seca e com teor em água $\geq 5\%$.

A observação da Figura 9.44 confirma a análise de sistematização dos resultados apresentados na secção anterior e está de acordo com a previsão teórica baseada no carácter hidrofóbico e hidrofílico de BTEX e da superfície da areia. Da sua análise é possível inferir que quanto maior for o carácter hidrofóbico da espécie química, menor é a sua capacidade de adsorção à superfície da areia de Fontainebleau, que, recorde-se, tem carácter hidrofílico. Este efeito deixa de ser distinguido quando o carácter hidrofóbico da espécie química é bastante elevado, permitindo apenas que a adsorção se faça em quantidades muito baixas, tal como acontece com o etilbenzeno e o o-xileno.

9.5 – SOLO RESIDUAL DO GRANITO

As simulações efectuadas com solo residual do granito realizaram-se em dois sistemas diferentes. Um dos sistemas consistiu na utilização de frascos de 250 mL, com válvulas *mininert*, onde se procedeu à adição sucessiva de quantidades crescentes de contaminante sobre a mesma amostra de solo. O outro sistema era constituído por sequências de vários *vials*. Cada *vial* continha uma amostra diferente do mesmo solo, que era contaminada uma única vez, com apenas um dos constituintes de BTEX. Em cada sequência de *vials*, a massa de amostra de solo permaneceu constante, enquanto a quantidade de contaminante aumentava de *vial* para *vial*. Ambos os sistemas proporcionaram equilíbrios de adsorção isentos do efeito de competição dos diferentes constituintes de BTEX, porque os ensaios foram realizados separadamente para cada um dos compostos (vd. Tabela 9.1).

Tal como nos sistemas anteriores simulou-se a contaminação em condições de aridez e na presença de diferentes teores em água. Numa das simulações foi utilizado solo seco a 110°C, com o intuito apenas de se conhecer a capacidade máxima de adsorção do solo, pois tais características de desidratação não se encontram na natureza e conferem aos solos comportamentos muito diferentes dos naturais.

Este solo foi caracterizado do ponto de vista químico, mineralógico, físico, geotécnico e microbiológico no Sub-capítulo 8.3.

9.5.1 – Ensaios Realizados em Frascos

O solo utilizado nestes ensaios foi seco a uma temperatura máxima de 40°C e posteriormente foi passado no peneiro nº 12 da série ASTM, rejeitando-se a fracção retida. Na fracção a estudar foi determinado o teor em água. O solo manteve-se sempre em contacto com o ar até ser introduzido nos frascos. No entanto, houve parte do solo que foi seco em estufa à temperatura de 110°C, durante 48 horas e que posteriormente foi mantido num excicador até ser utilizado.

Para a simulação foram utilizados oito frascos. Três onde foram colocados cerca de 20 g de solo e que foram dopados com TEX em quantidades definidas. Um quarto onde se colocou cerca de 20 g de solo seco a 110°C e que foi dopado com benzeno em quantidades definidas e outros quatro frascos que permaneceram sem solo, mas onde foram feitas exactamente as mesmas

operações de dopagem dos frascos que continham BTEX, servindo como frascos de controlo dos restantes ensaios. Todos os frascos foram armazenados nas mesmas condições e sofreram as mesmas acções de agitação ocasional. Dado que este tipo de ensaios decorreu num período do ano em que a temperatura média do ar era inferior a 20°C, o período de estabilização de cada ensaio decorreu no interior da estufa do sistema de contaminação, onde a temperatura foi controlada termostaticamente por uma fonte de calor, de forma a garantir uma temperatura ambiente constante de 20±2°C.

9.5.1.1 – Características das fases no interior dos frascos

Os frascos foram pesados e a sua capacidade aferida. Em cada um deles introduziu-se cerca de 20 g de solo com um teor em água conhecido. Sempre que a quantidade de água no solo era inferior à pretendida, procedia-se à adição de pequenas quantidades de água ao solo até perfazer o teor em água a que os ensaios eram realizados (4%) (cf. Tabela 9.1). Para o benzeno, depois de introduzido o solo seco, o respectivo frasco ficou imediatamente pronto a ser utilizado.

Para cada um dos frascos foram determinados os volumes ocupados pela fase sólida, pela fase aquosa, em caso disso, e pela fase gasosa.

Estes volumes foram calculados da seguinte forma:

- a partir do conhecimento da densidade específica das partículas sólidas pode chegar-se ao seu peso específico ($G = \gamma_s / \gamma_{\text{água}}$);
- com base neste peso específico e conhecendo a massa do material sólido, obtém-se o volume ocupado por esse material ($\gamma_s = W_s / V_s$);
- conhecendo a quantidade de água existente no solo, a partir da determinação do teor em água, chega-se ao volume de água e à sua respectiva massa ($W_{\text{água}} = W_t / (1/w + 1)$);
- a diferença entre o volume total e a soma dos volumes das partículas sólidas e da água dá o volume ocupado pelo ar ($V_{\text{ar}} = V_t - (V_s + V_{\text{água}})$).

9.5.1.2 – Contaminação e condições dos frascos

Cada frasco foi sujeito a um conjunto de injecções de apenas um contaminante de BTEX. O conjunto de injecções foi igual para os frascos preparados com solo e para os que permaneceram

vazios. As quantidades de contaminante injectadas em cada um dos frascos, por cada patamar, depois de decorrido o período de estabilização, estão expostas na Tabela 9.6.

Tabela 9.6 – Quantidades de BTEX injectadas nos ensaios realizados com frascos munidos de válvulas *mininert*

Patamar	Solo seco a 110°C Benzeno (μL)	T_t (dias)	Solo w = 4% Tolueno (μL)	T_t (dias)	Solo w = 4% Etilbenzeno (μL)	T_t (dias)	Solo w = 4% o-Xileno (μL)	T_t (dias)
1	10	7	5	21,8	5	20,9	5	20,9
2	10	14	3	43,9	3	42,9	3	43,8
3	10	21	1,5	57,1	1,5	57,1	1,5	57,1
4	10	28	0,75	62,9	0,75	64,9	0,75	64,9
5	10	35	2	72,8	2	72,9	2	72,9
6	10	42	---	---	---	---	---	---
7	10	49	---	---	---	---	---	---

T_t – tempo total para cada patamar (tempo de equilíbrio)

Os contaminantes foram introduzidos nos frascos através das válvulas *mininert* na posição aberta e por intermédio de uma seringa. Os dois septos da válvula eram trespassando de cada vez que era introduzida a agulha nos frascos, quer fosse para injectar contaminante, quer fosse para recolher a amostra de gás da fase de vapor para posterior ensaio cromatográfico. As seringas utilizadas na contaminação foram as utilizadas na preparação das soluções padrão em metanol (vd. Figuras 7.10 e 7.11) enquanto que as seringas para gases foram usadas nas recolhas das amostras da fase gasosa. Estas últimas seringas, já várias vezes mencionadas, são apresentadas na Figura 9.45, onde se vêem também os frascos com e sem solo.

Após cada injeção de contaminante aguardou-se o período de tempo necessário para se atingir o equilíbrio da sua distribuição pelas diferentes fases presentes em cada um dos ensaios realizados. A posição de equilíbrio era considerada alcançada sempre que a concentração do contaminante na fase gasosa permanecia constante a menos de um erro inferior a 5%.



Figura 9.45 – Ensaio em frascos de 250 mL e seringas para gases com válvula de segurança.

9.5.1.3 – Resultados obtidos

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios em frascos de 250 mL são constituídos pelas concentrações de BTEX na fase gasosa ao fim de diferentes tempos de residência do contaminante em contacto com o solo. No sentido de evitar a abertura da válvula *mininert* demasiadas vezes, dado que a sua manipulação favorece a eventual perda de contaminante da fase gasosa, a monitorização cromatográfica de BTEX privilegiou os tempos de residência longos em detrimento dos tempos mais curtos ou não tão longos. Esta medida teve como consequência a obtenção de resultados experimentais que se distribuíram fundamentalmente pelas zonas de equilíbrio que se estabeleceram no interior dos diferentes frascos.

Quando as concentrações de contaminante na fase gasosa satisfaziam o critério de equilíbrio estabelecido anteriormente na Sub-secção 9.5.1.2, assumia-se que a posição de equilíbrio tinha sido atingida. A concentração do contaminante na fase gasosa para a condição de equilíbrio foi, então, calculada através da média das concentrações que satisfaziam o critério de equilíbrio. A partir da concentração do contaminante na fase gasosa e da constante de distribuição de Henry

do contaminante entre a água e a fase gasosa foi possível calcular a concentração de contaminante adsorvido pelo solo residual do granito, por simples aplicação de um balanço de massa do contaminante no interior do frasco. Este cálculo é em tudo idêntico ao referido na Subsecção 9.4.1.4.

Com estes dados foram traçados gráficos de concentração adsorvida de BTEX em função da correspondente concentração na fase gasosa, que são esquematizados nas Figuras 9.46 a 9.48, para o solo com 4% de teor em água e na Figura 9.49 para solo seco a 110°C.

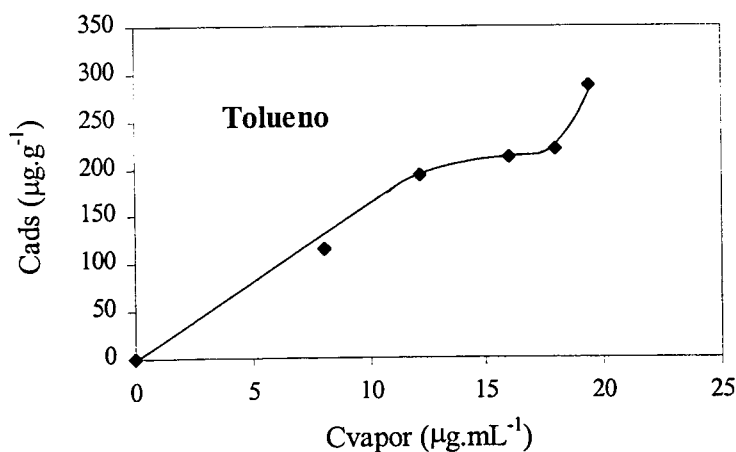


Figura 9.46 – Isotérmica de adsorção do tolueno para o solo residual do granito com 4% de teor em água. Simulação em frascos.

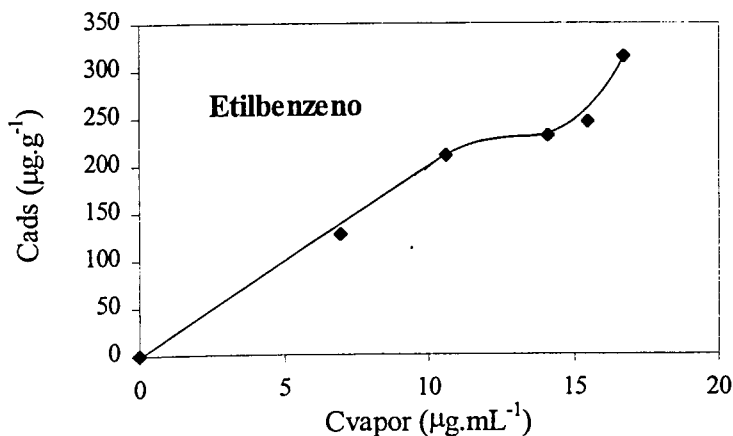


Figura 9.47 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno para o solo residual do granito com 4% de teor em água. Simulação em frascos.

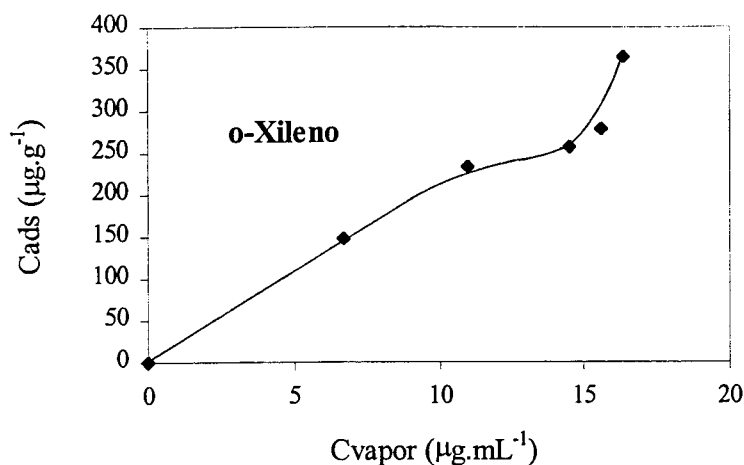


Figura 9.48 – Isotérmica de adsorção do o-xileno para o solo residual do granito com 4% de teor em água. Simulação em frascos.

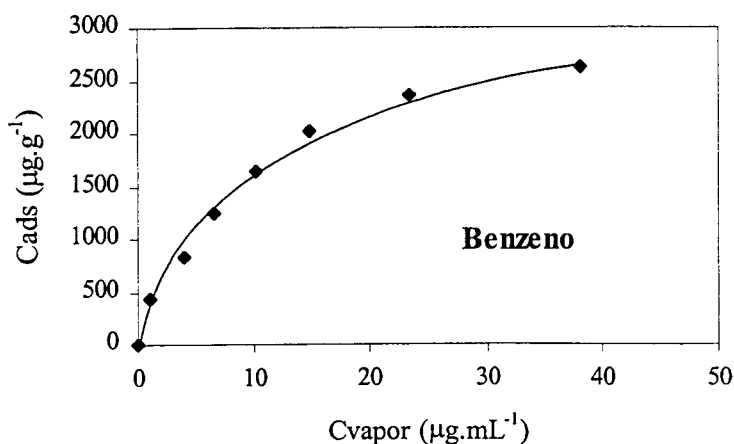


Figura 9.49 – Isotérmica de adsorção do benzeno para o solo residual do granito seco a 110°C . Simulação em frascos.

As isotérmicas de adsorção de TEX para o solo residual do granito com 4% de teor em água são todas semelhantes entre si e apresentam invariavelmente um comportamento linear na região de baixas concentrações. O comportamento linear é caracterizado por uma taxa de variação de concentração adsorvida de TEX de 16, 20 e $22 \mu\text{g.mL}^{-1}$, respectivamente. À medida que a concentração de TEX no equilíbrio aumenta, o comportamento linear dá lugar a um patamar de dimensão reduzida, seguido do aumento abrupto da concentração adsorvida de TEX. O patamar ocorre para valores de concentração adsorvida de TEX de 215, 245 e $270 \mu\text{g.g}^{-1}$,

respectivamente. O aumento abrupto da concentração adsorvida verifica-se para concentrações de TEX na fase gasosa de 18,0, 15,8 e 15,3 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectivamente.

Por sua vez, a isotérmica da adsorção do benzeno em solo residual seco a 110°C é caracterizada, de uma maneira geral, por apresentar índices elevados de adsorção comparativamente com o que se verificou com a adsorção de TEX ao solo com 4% de teor em água. Para concentrações baixas de benzeno na fase gasosa verifica-se uma grande tendência para este contaminante adsorver ao solo. À medida que a concentração na fase gasosa vai aumentando, a taxa de adsorção vai diminuindo gradualmente até se anular, o que leva a concentração adsorvida a sofrer aumentos cada vez menores e a tender assintoticamente para um valor superior limite, que, uma vez alcançado, se identifica com um patamar. Por extrapolação da isotérmica, admite-se que a concentração adsorvida de benzeno no patamar seria 2800 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, a que corresponde uma concentração de benzeno na fase gasosa superior a 50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ou a 0,14, quando expressa em termos de P/P_0 .

9.5.2 – Ensaio Realizados em *Vials*

A simulação da contaminação do solo granular do granito por BTEX em *vials* foi realizada de modo semelhante à efectuada para a areia de Fontainebleau, que se encontra descrita na Secção 9.4.2 e na Sub-secção 9.4.2.1. De salientar apenas que os ensaios foram realizados com solo seco à temperatura máxima de 40°C, o que lhe conferiu um teor em água de 0,57%, e com solo com 14% de teor em água. A contaminação de solo por BTEX foi realizada em separado para cada um dos compostos, tal como tinha sido efectuado para a areia, utilizando-se para o efeito uma sequência de 10 *vials* por contaminante e por cada teor de água ensaiado, o que totalizou a execução de cerca de 70 ensaios (cf. Tabela 9.7). Na Tabela 9.7 encontram-se sistematizadas as quantidades de BTEX injectadas em cada *vial* das diferentes sequências ensaiadas. As condições em que permaneceram os *vials* até ao momento da recolha da amostra gasosa e respectiva análise foram semelhantes às impostas anteriormente nos ensaios com a areia de Fontainebleau e que se encontram descritas na Sub-secção 9.4.2.2.

Tabela 9.7 – Quantidade de BTEX injectada nos *vials* nas diferentes simulações

Compostos	Solo residual do granito seco w = 0,57%	Solo residual do granito w = 14%	Compostos	Solo residual do granito seco w = 0,57%	Solo residual do granito w = 14%
	Volume de contaminante (μL)	Volume de contaminante (μL)		Volume de contaminante (μL)	Volume de contaminante (μL)
Benzeno	---	0,1	Etilbenzeno	0,125	0,1
	---	0,2		0,25	0,2
	---	0,3		0,5	0,3
	---	0,4		1	0,4
	---	0,6		2	0,5
	---	1		3	1
	---	2		6	2
	---	4		8	4
	---	8		10	8
	---	20		15	20
Tolueno	0,125	0,5	O-Xileno	0,5	0,1
	0,25	1		1	0,2
	0,5	2		2	0,3
	1	3		3	0,4
	2	4,5		4	0,5
	3	6		6	1
	6	8		8	2
	8	10		10	4
	10	12		15	8
	15	14		20	10

9.5.2.1 – Resultados obtidos para o solo residual do granito seco

Os resultados experimentais provenientes das simulações em *vials* da contaminação do solo residual do granito por BTEX são constituídos pela concentração desses compostos na fase gasosa em condições de equilíbrio. A referida concentração foi obtida através da análise cromatográfica de uma amostra da fase gasosa, recolhida no interior de cada *vial* decorrido o período de tempo necessário para se atingir o equilíbrio de distribuição do contaminante pelas fases presentes no interior de cada *vial*.

Uma vez conhecida a concentração do contaminante na fase gasosa, as correspondentes concentrações nas fases adsorvida e aquosa foram calculadas a partir de um balanço de massa do

contaminante e da constante de distribuição de Henry do contaminante entre as fases gasosa e aquosa. Para o efeito, foi necessário ter em conta a quantidade de contaminante injectada, o volume ocupado pelo solo, o volume de água no solo e o volume de ar intersticial.

Do tratamento dos resultados obteve-se a informação que é apresentada nas Figuras 9.50 a 9.52, onde estão representadas graficamente as concentrações de TEX na fase adsorvida em função das respectivas concentrações na fase gasosa.

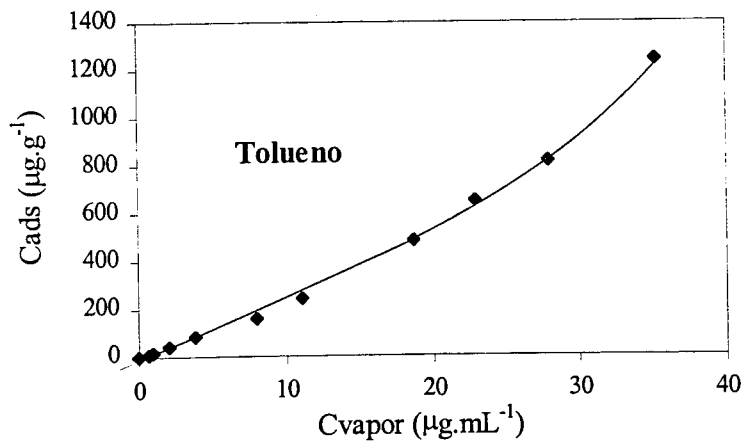


Figura 9.50 – Isotérmica de adsorção do tolueno no solo residual do granito seco. Simulação em *vials*.

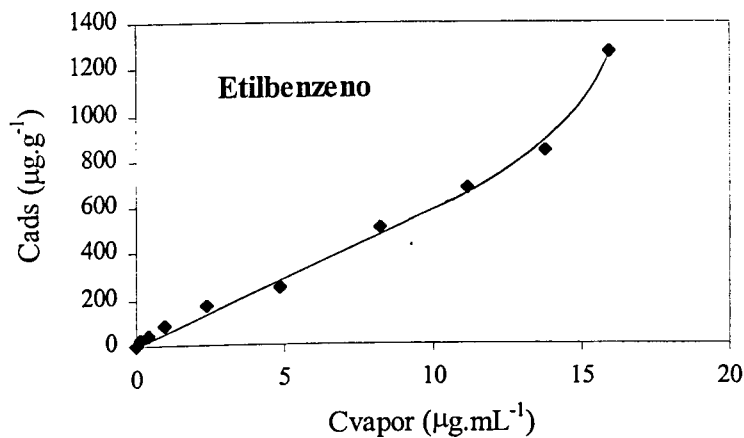


Figura 9.51 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno no solo residual do granito seco. Simulação em *vials*.

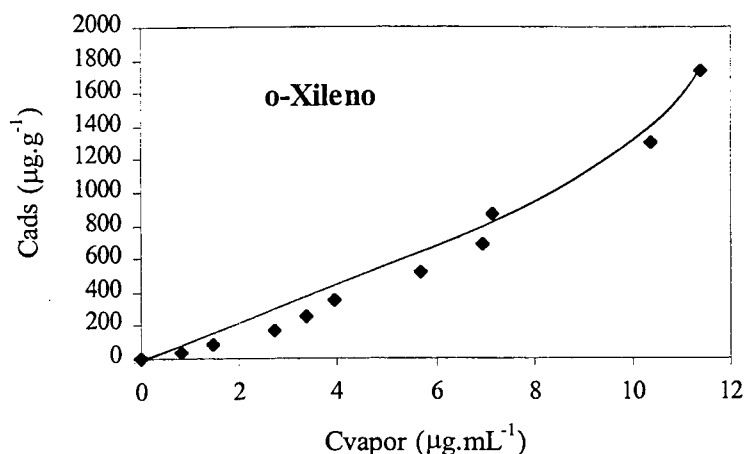


Figura 9.52 – Isotérmica de adsorção do o-xileno no solo residual do granito seco. Simulação em vials.

As isotérmicas de adsorção de TEX no solo residual do granito seco apresentam, de uma maneira geral, um comportamento semelhante para os três contaminantes. Tal como se verificou anteriormente nos ensaios com 4% de teor em água, também para o solo seco se constata que a concentração adsorvida de TEX aumenta linearmente com a correspondente concentração na fase gasosa quando a concentração total de BTEX é baixa. Nesta zona de concentrações, a taxa de aumento da concentração adsorvida é de 30, 62 e 89 mL.g⁻¹ para o tolueno, o etilbenzeno e o o-xileno, respectivamente.

Com o aumento da concentração total de TEX, o comportamento linear deixa de ser observado, dando lugar a um comportamento curvilíneo que traduz o favorecimento da adsorção dos contaminantes no solo, sem se observar a existência de qualquer patamar. A quebra do comportamento linear ocorre para concentrações distintas de contaminante na fase gasosa, diminuindo do tolueno para o o-xileno: 30, 15 e 10,5 µg.mL⁻¹ a que correspondem, respectivamente, valores de P/P_0 de 0,35, 0,4 e 0,33. A estas concentrações na fase gasosa correspondem concentrações adsorvidas de TEX de 800, 825 e 975 µg.g⁻¹. É necessário aqui recordar que o solo considerado seco tinha um teor em água de 0,57%.

9.5.2.2 – Resultados obtidos para o solo residual do granito com 14% de teor em água

Na presente situação pretendeu-se simular um solo com 14% de teor em água. As execuções foram, em quase tudo, iguais às do solo seco, com a excepção de se ter adicionado quantidades determinadas de água ao solo de teor em água conhecido, para perfazer o teor pretendido.

As concentrações de BTEX na fase gasosa em condições de equilíbrio foram obtidas experimentalmente de modo semelhante ao descrito para a simulação com solo seco. Tendo-se verificado o mesmo com a determinação da concentração adsorvida de BTEX em cada *vial*, que foi obtida a partir do algoritmo de cálculo usado nos ensaios com solo seco. Os resultados das simulações permitiram estabelecer as isotérmicas de adsorção de BTEX para o solo do granito com teor em água de 14% e que são apresentadas nas Figuras 9.52 a 9.55.

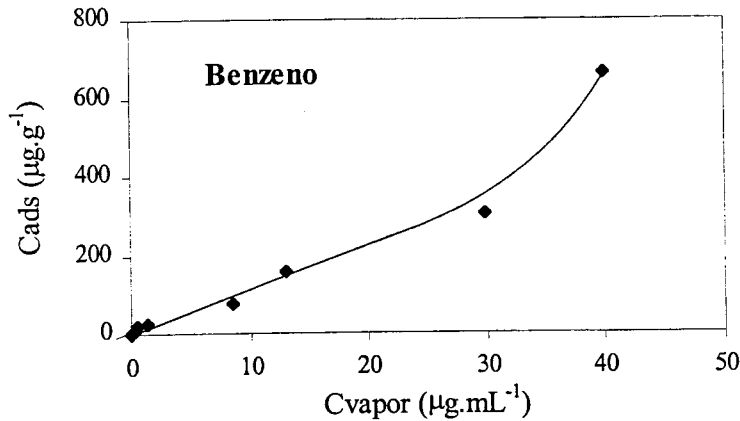


Figura 9.53 – Isotérmica de adsorção do benzeno para o solo residual do granito com 14 % de teor em água. Simulação em *vials*.

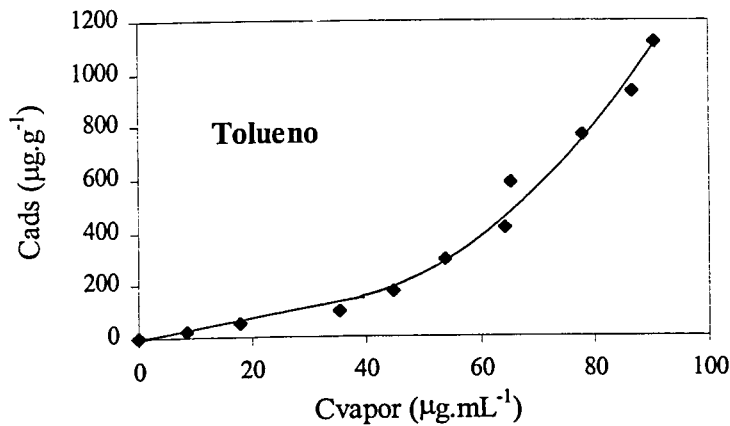


Figura 9.54 – Isotérmica de adsorção do tolueno para o solo residual do granito com 14% de teor em água. Simulação em *vials*.

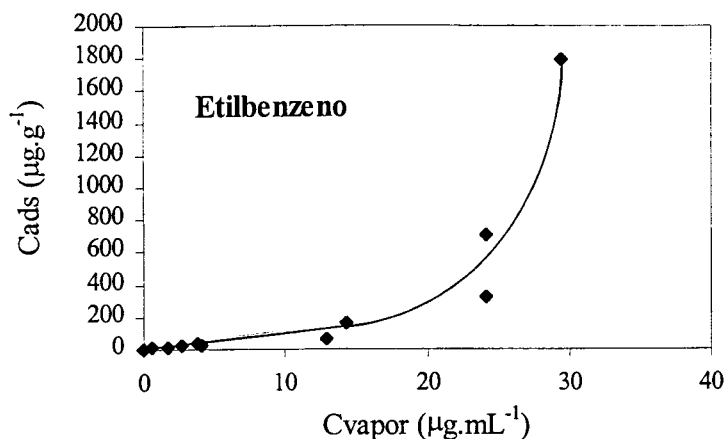


Figura 9.55 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno para o solo residual do granito com 14% de teor em água. Simulação em *vials*.

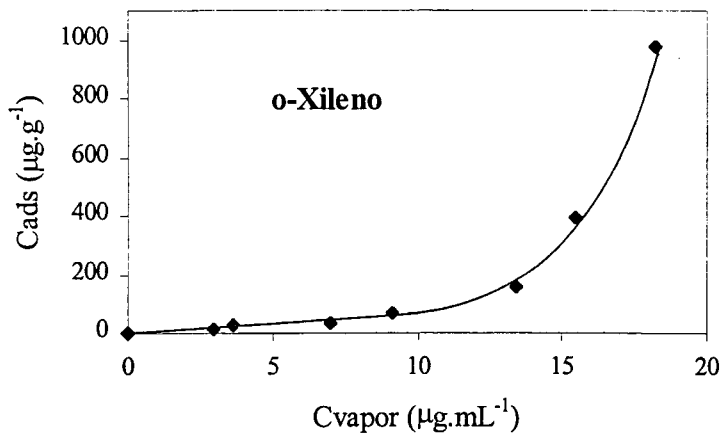


Figura 9.56 – Isotérmica de adsorção do o-xileno para o solo residual do granito com 14% de teor em água. Simulação em *vials*.

Tal como já aconteceu com as simulações de contaminação do solo residual do granito seco e com 4% de teor em água, em que as isotérmicas eram semelhantes entre si, para as mesmas condições de simulação, também as isotérmicas de adsorção de BTEX para o solo com 14% de teor em água apresentam um comportamento indiferenciado. Para concentrações totais baixas de BTEX, as isotérmicas de adsorção continuam a ser descritas por um comportamento linear, mas a taxa de variação de concentração adsorvida é agora bastante menor do que a taxa correspondente observada nas simulações com solo seco ou com solo com teor em água de 4%, cujos valores para os componentes de BTEX são, respectivamente, 11, 4, 8 e 12 mL.g⁻¹. Contudo, as isotérmicas do benzeno e do tolueno têm um crescimento mais suave do que as do etilbenzeno e do o-xileno, além destas últimas apresentam concavidades mais acentuadas.

Com o aumento da concentração total de BTEX observa-se, uma vez mais, a perda do comportamento linear das isotérmicas de adsorção, que é provocada pelo aumento acentuado da concentração adsorvida de BTEX. A quebra da linearidade acontece para concentrações de BTEX na fase gasosa de 30, 46, 15 e 13 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ou de 0,15, 0,40, 0,40 e 0,40 quando expressa sob a forma de P/P_0 , a que corresponde uma concentração adsorvida de 320, 200, 100 e 80 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Contrariamente ao que foi observado nos ensaios com solo com 4% de teor em água, as isotérmicas de adsorção de BTEX nas condições de 14% de teor em água não evidenciam a existência de qualquer patamar no intervalo das quantidades totais de BTEX ensaiadas.

9.5.3 – Interpretação dos Resultados em Termos de Isotérmicas de Adsorção

Com exceção da adsorção do benzeno no solo residual do granito seco a 110°C, em que a isotérmica revela uma forte tendência para que o benzeno seja adsorvido na superfície das partículas deste solo, todas as restantes simulações de contaminação revelam uma tendência moderada ou fraca para que os compostos de BTEX sejam adsorvidos neste tipo de solo, em especial quando o teor em água é igual ou superior a 4%.

A isotérmica de adsorção do benzeno no solo residual do granito seco a 110°C comporta-se como uma isotérmica do tipo Freundlich com um coeficiente exponencial inferior à unidade, tal como pode ser constatado através da representação logarítmica da isotérmica que se ilustra na Figura 9.57.

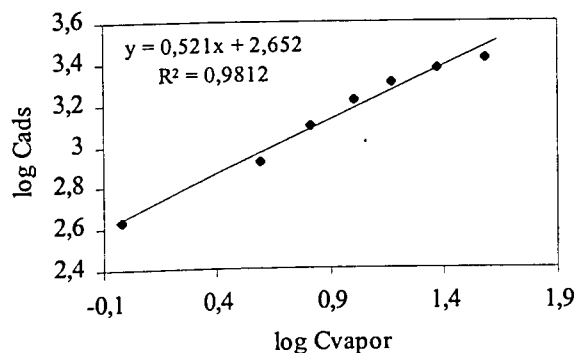


Figura 9.57 – Representação logarítmica da isotérmica de adsorção do benzeno no solo residual do granito seco a 110°C.

Nestas condições de simulação, o aumento da concentração adsorvida é fundamentalmente controlado pela interação do contaminante entre si na superfície das partículas do solo, o que faz com que a energia dos locais de adsorção aumente e, por consequência, provoque a diminuição da taxa de adsorção com o aumento da concentração adsorvida. Este comportamento leva a que a concentração adsorvida tenda assintoticamente para um valor limite superior, tal como se verifica experimentalmente. Em situações de adsorção descritas pela isotérmica de Langmuir, o limite de adsorção é atribuído à formação de uma monocamada adsorvida de contaminante. No presente caso e dado que a adsorção é descrita por uma isotérmica de Freundlich, o limite superior não deverá corresponder à formação da monocamada porque as características energéticas neste tipo de isotérmica favorecem a formação de mais do que uma camada adsorvida. No entanto, poder-se-á verificar se o limite superior de adsorção corresponde à formação de uma monocamada adsorvida de benzeno através da comparação do valor tabelado da área superficial do solo com o valor da superfície específica que o solo deveria apresentar para que o limite superior de adsorção se identifique com uma monocamada. Este último valor é obtido através do algoritmo de cálculo já usado na interpretação das isotérmicas de adsorção da areia de Fontainebleau que é definido pelas Equações (9.2) e (9.3). A Tabela 9.8 permite comparar esses dois valores.

Tabela 9.8 – Comparação da área de superfície tabelada para o solo residual do granito com a área ocupada pelo limite superior de adsorção de benzeno num arranjo de monocamada

	Limite superior de adsorção ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{sup} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$A_{\text{molécula}}$ (nm^2)	$A_{\text{sup}}\cdot\text{N}_2$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Benzeno	2800	6,6	0,304	2,8

Da análise desta tabela conclui-se que o limite superior de adsorção do benzeno nas partículas do solo residual do granito seco a 110°C corresponde a mais do que uma camada adsorvida.

Quanto ao solo seco a 40°C e estabilizado ao ar, o que lhe conferiu um teor em água de 0,57%, as isotérmicas de adsorção de TEX conferem-lhe uma capacidade moderada para adsorver compostos orgânicos voláteis. O comportamento linear das suas isotérmicas, observado para concentrações totais baixas de contaminante, é indicativo de que o solo não apresenta uma forte afinidade para adsorver este tipo de contaminantes. Esta conclusão é corroborada com o

comportamento das isotérmicas para concentrações totais mais elevadas, onde se observa um aumento acentuado da concentração adsorvida e que é explicada, tal como aconteceu para a areia de Fontainebleau, pela instabilidade dos contaminantes na fase gasosa provocada pelo aumento da sua concentração e não por alteração da afinidade do solo para adsorver este tipo de compostos. Mediante este comportamento, as isotérmicas de adsorção deverão ser descritas por um modelo de Freundlich com um coeficiente exponencial superior à unidade, tal como também é preconizado por Boulding (1995). A confirmação desta conclusão é obtida através da representação logarítmica das isotérmicas que se encontram ilustradas na Figura 9.58.

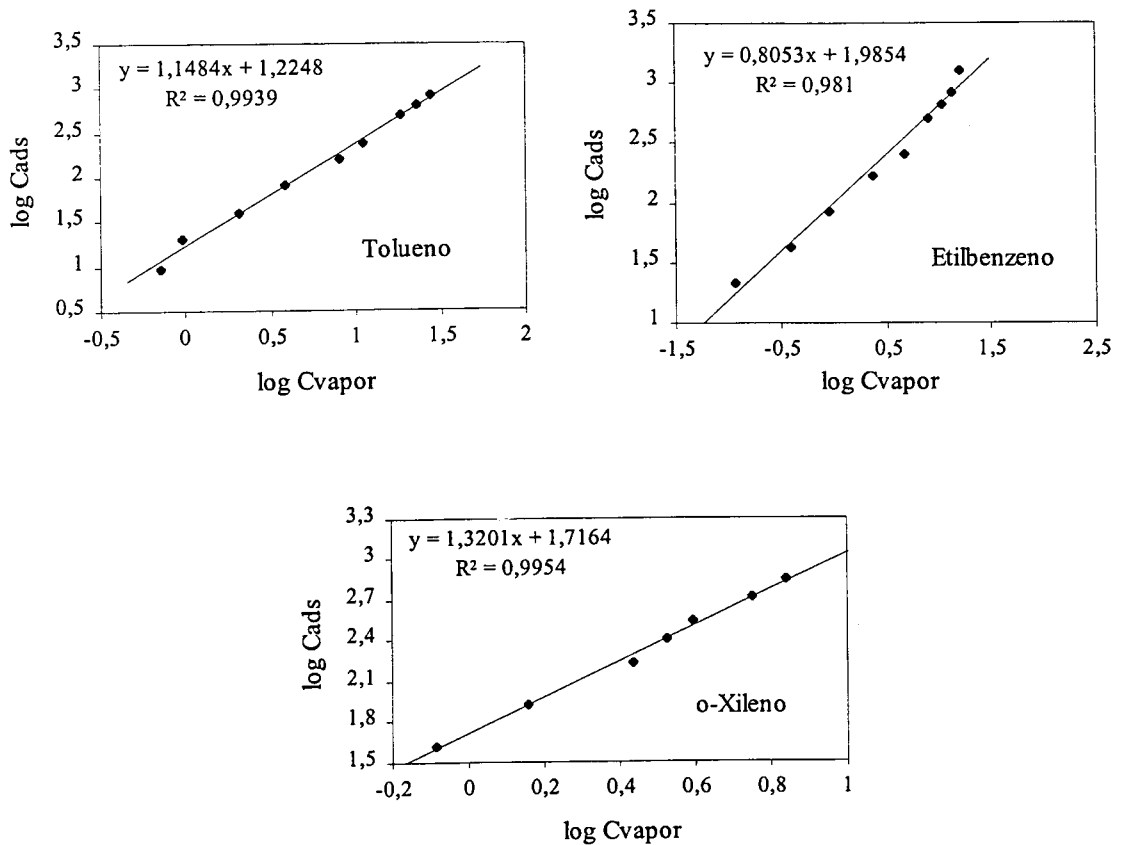


Figura 9.58 – Representação logarítmica das isotérmicas de adsorção de TEX no solo residual de granito seco.

Apesar das isotérmicas de adsorção dos diferentes contaminantes para o solo seco apresentarem comportamentos muito semelhantes entre si, não só na forma como também na concentração adsorvida em que se observa a quebra de linearidade em que para os TEX está compreendida entre 800 e 925 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, verifica-se que a taxa de aumento de linearidade da concentração depende de forma significativa do contaminante, aumentando do tolueno para o o-xileno, o que permite

concluir que a afinidade do solo seco para adsorver os compostos de TEX obedece à seguinte sequência:



Mesmo sabendo que o aumento acentuado da concentração adsorvida, após a quebra do comportamento linear das isotérmicas, é provocado por um efeito de concentração de contaminante na fase gasosa e que não deverá estar relacionado com a concentração adsorvida, é importante estimar a área de superfície ocupada pela adsorção dos contaminantes na região em que as isotérmicas perdem a linearidade, para posterior comparação com outros ensaios realizados noutras condições experimentais. Na Tabela 9.9 encontram-se registadas as áreas de superfície ocupadas pelos contaminantes na região de quebra de linearidade das isotérmicas de adsorção de TEX.

Tabela 9.9 – Área de superfície das partículas do solo residual do granito seco ocupada por TEX na região da quebra de linearidade das isotérmicas de adsorção

	Concentração adsorvida ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{sup} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$A_{\text{molécula}}$ (nm^2)	$A_{\text{sup N}_2}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Tolueno	800	1,8	0,342	2,8
Etilbenzeno	825	1,8	0,376	2,8
o-Xileno	975	2,1	0,373	2,8

A análise a esta tabela permite concluir que o aumento acentuado da concentração adsorvida, que é observada depois da quebra da linearidade da isotérmica, ocorre para graus de cobertura de superfície compreendidos entre 65 e 75%, o que é um indicativo de que a monocamada ainda não tinha sido atingida. Porém, esta conclusão deve ser admitida com algumas reservas, uma vez que a pequena quantidade de água que se encontra presente no solo pode diminuir a área disponível para a adsorção dos contaminantes e fazer com que a monocamada de contaminante seja atingida para graus de cobertura inferiores a 100%. É necessário salientar que a diversidade de minerais no solo permite que uns retenham muito maior quantidade de água do que outros, existindo a hipótese de permanecerem zonas que não se encontrem revestidas e desta forma a adsorção dos contaminantes poderá ocorrer directamente sem ter que passar pelo processo de dissolução parcial da fase gasosa na fase aquosa e posterior acomodação na superfície das partículas. Utilizando o cálculo de Ong *et al.* (1992), conforme foi efectuado para a areia, o

número de camadas de água foi determinado para o solo seco, tendo-se chegado ao valor de 7 camadas de água para distribuição uniforme.

Os ensaios de simulação com 4% de teor em água revelam uma diminuição acentuada da capacidade do solo para adsorver os composto de TEX. À semelhança do que aconteceu com a areia de Fontainebleau, a água dificulta de novo a adsorção dos contaminantes no solo residual do granito. Apesar das isotérmicas revelarem a presença de um patamar entre as zonas de comportamento linear e de aumento acentuado da adsorção, o que não tinha acontecido com o solo seco, não invalida que estas isotérmicas sejam ainda interpretadas de modo semelhante à interpretação dada anteriormente para as isotérmicas do solo seco. Está-se em crer que em situações de adsorção de natureza fundamentalmente física, a presença da água vai sobretudo diminuir a afinidade e os locais de adsorção dos contaminantes orgânicos no solo. Nesta perspectiva, é esperado que a taxa de aumento linear da concentração adsorvida diminua com o aumento da quantidade de água, tal como se verifica experimentalmente. No entanto, se a diminuição dos locais de adsorção for tal que a taxa de aumento linear da concentração adsorvida possa garantir por si só o seu total preenchimento antes de se atingir a concentração crítica de contaminante na fase gasosa que provoque o aumento brusco da adsorção, ter-se-á que se observar necessariamente nas isotérmicas o aparecimento de um patamar entre as zonas de comportamento linear e de aumento brusco da concentração adsorvida.

A presença de água no solo residual do granito veio também reforçar as semelhanças de comportamento entre as isotérmicas de adsorção dos diferentes contaminantes. Para além da forma e da concentração adsorvida em que se observa a quebra da linearidade, que para os compostos de TEX está compreendida entre 215 e 270 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, também a taxa de aumento linear da concentração adsorvida passou a comportar-se de modo semelhante para todos os contaminantes, variando desde 16 a 22 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Este resultado indicia que o solo se encontra totalmente coberto por camadas de água, o que está de acordo com as 50 camadas de água que se prevê estar na superfície das partículas do solo em situação de distribuição uniforme.

Poder-se-á, então, concluir que as isotérmicas de adsorção de TEX no solo residual do granito com 4% de teor em água não evidenciam qualquer comportamento que indicie a natureza distinta dos contaminantes, o que se fica a dever ao poder nivelador que a água introduz a este estudo de adsorção e que já tinha sido salientado nos estudos de adsorção com areia de Fontainebleau.

A área de superfície ocupada pelos contaminantes na zona do patamar encontra-se registada na Tabela 9.10.

Tabela 9.10 – Área de superfície das partículas do solo residual do granito com 4% de teor em água ocupada por TEX na zona de patamar das isotérmicas de adsorção

	Concentração adsorvida ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{sup} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$A_{\text{molécula}}$ (nm^2)	$A_{\text{sup N}_2}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Tolueno	215	0,48	0,342	2,8
Etilbenzeno	245	0,52	0,376	2,8
o-Xileno	270	0,57	0,373	2,8

A análise dos resultados da tabela anterior permite concluir que a capacidade máxima do solo para adsorver os compostos de TEX na zona do patamar é, respectivamente, de apenas 17, 19 e 21% da área total da superfície das partículas do solo.

Contrariamente ao comportamento das isotérmicas de adsorção para a situação de 4% de teor em água, as isotérmicas de adsorção de BTEX no solo com 14% de teor em água não evidenciam qualquer patamar na transição entre a zona de comportamento linear e a de aumento brusco da concentração adsorvida. Tal não era de esperar que acontecesse, mas deve-se ao facto da taxa de aumento linear da concentração adsorvida ser tão pequena nestas condições experimentais que o patamar se confunde com a zona do referido aumento linear. Deste modo, a interpretação das isotérmicas de adsorção de BTEX ao solo com 14% de teor em água é semelhante à que foi dada para as isotérmicas obtidas para 4% de teor em água.

Salienta-se apenas que o número de camadas de água calculadas em redor da superfície das partículas de solo é de 176, para a situação de distribuição uniforme, e que os parâmetros das isotérmicas, nomeadamente a taxa de aumento linear da concentração adsorvida e a concentração de adsorção na zona da quebra da linearidade, diminuem relativamente aos correspondentes valores obtidos para 4% de teor em água, embora esta diminuição seja bastante inferior à que se observou na transição do solo seco para solo com 4% de teor em água.

Na Tabela 9.11 encontra-se registada a área de superfície ocupada por BTEX na região da quebra de linearidade das isotérmicas de adsorção.

Tabela 9.11 – Área de superfície das partículas do solo residual do granito com 14% de teor em água ocupada pelo BTEX na zona de quebra da linearidade das isotérmicas de adsorção

	Concentração adsorvida ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{sup} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$A_{\text{molécula}}$ (nm^2)	$A_{\text{sup N}_2}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Benzeno	320	0,75	0,304	2,8
Tolueno	200	0,45	0,342	2,8
Etilbenzeno	100	0,21	0,376	2,8
o-Xileno	80	0,17	0,373	2,8

Os valores da área de superfície ocupada por BTEX na zona de quebra da linearidade das isotérmicas mostram que a afinidade do solo para adsorver BTEX é bastante fraca, permitindo que os compostos de BTEX sejam adsorvidos até que o grau de cobertura atinja respectivamente o valor máximo de 27, 16, 8 e 6% da área total da superfície das partículas do solo, contrariamente ao que se tinha verificado para o solo seco e com teor em água de 4%.

A influência do teor de água nos parâmetros das isotérmicas de adsorção de TEX encontra-se sistematizada nas Figuras 9.59 e 9.60, onde é notório o decréscimo da afinidade do solo residual do granito com esse teor, bem como o poder nivelador da água. Na Figura 9.60, um dos valores para o benzeno foi extrapolado.

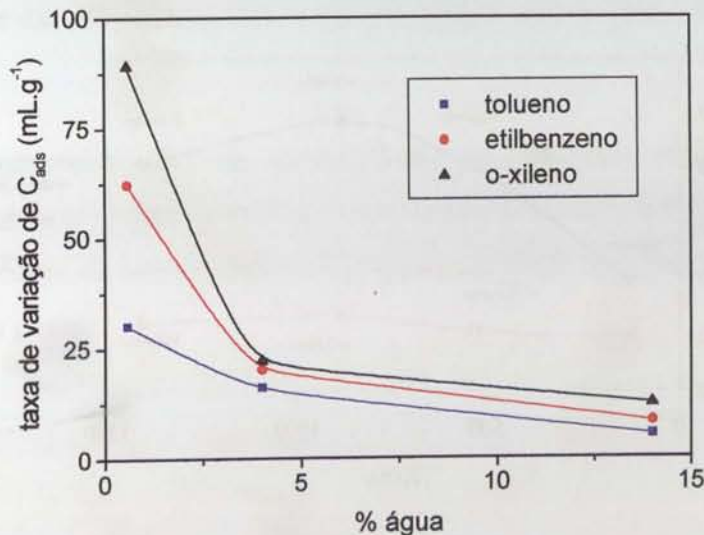


Figura 9.59 – Influência do teor em água na taxa de variação linear da concentração adsorvida de TEX no solo residual do granito.

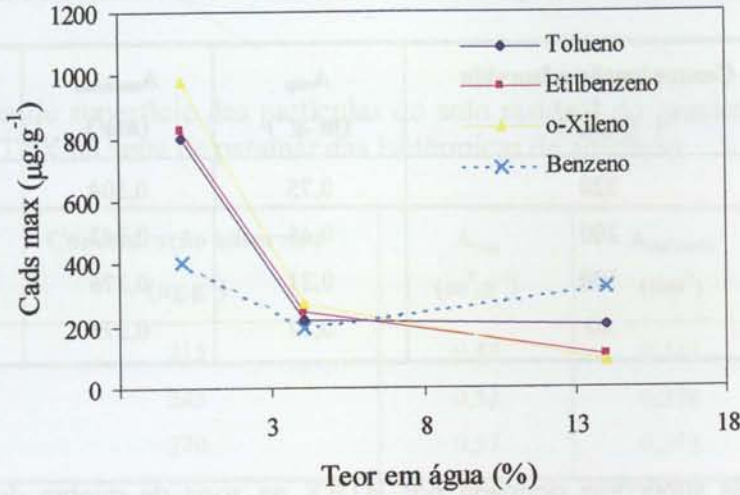


Figura 9.60 – Influência do teor de água na concentração adsorvida de BTEX no solo residual do granito na zona da quebra do comportamento linear das isotérmicas.

A Figura 9.60 evidencia também que o aumento do teor de água no solo provoca uma inversão da sua afinidade para adsorver os contaminantes como referido atrás, relativamente à que foi referida para um teor em água de 0,57%. Este comportamento foi já observado nos ensaios de contaminação com areia de Fontainebleau, pelo que a sua interpretação é certamente a mesma. Recorde-se que a referida interpretação foi feita com base no carácter hidrofóbico de BTEX. Na Figura 9.61 encontra-se ilustrada a influência do carácter hidrofóbico dos compostos de BTEX na concentração adsorvida correspondente à zona da quebra da linearidade das isotérmicas.

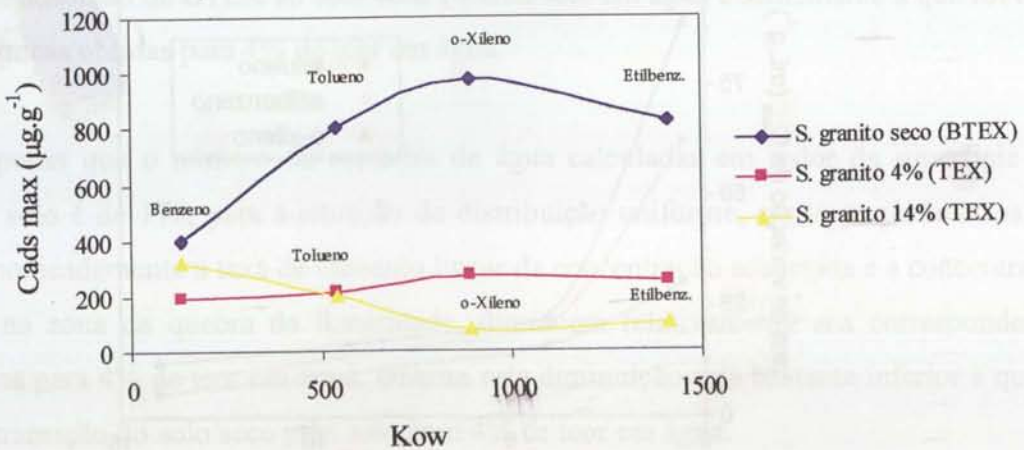


Figura 9.61 – Influência do carácter hidrofóbico de BTEX na concentração adsorvida correspondente à zona de quebra da linearidade das isotérmicas do solo residual do granito.

Nesta figura observa-se claramente que quanto maior for o carácter hidrofóbico do contaminante menor é a sua capacidade para adsorver ao solo residual do granito à medida que o teor de água aumenta.

Por último, é de realçar também que para o etilbenzeno e o o-xileno verifica-se que o aumento brusco da concentração adsorvida acontece sistematicamente para concentrações próximas de contaminante na fase gasosa, independentemente do teor em água que o solo possa conter, tal como se pode constatar através da Figura 9.62.

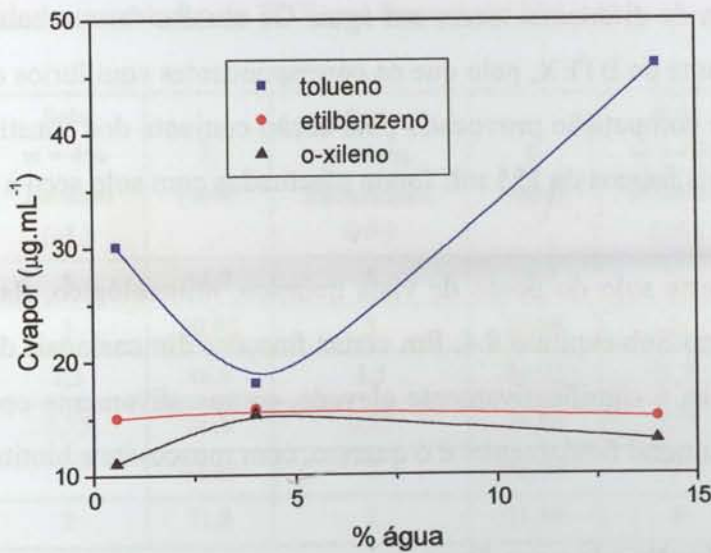


Figura 9.62 – Dependência da concentração de TEX na fase gasosa, correspondente à zona de quebra da linearidade das isotérmicas, com o teor de água no solo residual do granito.

Apesar deste comportamento não ser acompanhado pelo tolueno, não pode deixar de ser evidenciado como um factor experimental que vem confirmar a interpretação dada anteriormente de que o aumento brusco da concentração adsorvida é atribuído unicamente à concentração do contaminante na fase gasosa.

9.6 – SOLO RESIDUAL DO XISTO

À semelhança das simulações efectuadas para o solo residual do granito, as simulações com o solo residual do xisto decorreram em dois sistemas diferentes. Um dos sistemas baseou-se em ensaios com contaminação cumulativa, realizados em frascos de 250 mL, com válvulas *mininert*. Enquanto o segundo sistema foi constituído por *vials* de 20 mL e por frascos de 125 mL, munidos de cápsula de rosca com septos, onde decorreram ensaios de contaminação simples, isto é não cumulativos.

A simulação de contaminação do solo residual do xisto por BTEX decorreu em condições de aridez e na presença de diferentes teores em água. Os ensaios foram realizados separadamente para cada contaminante de BTEX, pelo que os correspondentes equilíbrios de adsorção não estão sujeitos ao efeito da competição provocado pela acção conjunta dos constituintes de BTEX. Os ensaios realizados nos frascos de 125 mL foram efectuados com solo seco a 110°C.

As características deste solo do ponto de vista químico, mineralógico, físico e microbiológico foram apresentadas no Sub-capítulo 8.4. Em certas fracções dimensionais das partículas do solo, a superfície específica é significativamente elevada, comparativamente com os outros tipos de solos estudados. O mineral fundamental é o quartzo, com moscovite e biotite, feldspato e argila.

9.6.1 – Ensaios Realizados em Frascos

O solo residual do xisto sofreu um tratamento, antes de ser utilizado nos ensaios de contaminação, semelhante ao que foi descrito para o solo residual do granito e que se encontra descrito na Secção 9.5.1.

A simulação da contaminação deste solo por BTEX decorreu simultaneamente com a simulação do solo residual do granito. Por essa razão, os frascos de controlo que serviram para verificar a evolução da perda de contaminante nos ensaios cumulativos foram os mesmos para as duas simulações. Saliente-se que neste controlo havia o problema da mistura da substância com o ar do frasco, dado que os gases dos constituintes de BTEX são mais densos do que o ar e, por outro lado, bastava existir uma pequena heterogeneidade na distribuição da temperatura dentro da estufa, com temperatura controlada, para que se verificasse condensação na face oposta à da fonte de calor, uma vez que a temperatura fora deste meio era naturalmente mais baixa.

Determinaram-se igualmente os volumes ocupados pela fase sólida, pela fase aquosa e pela fase gasosa, conforme referido na Sub-secção 9.5.1.1.

9.6.1.1 – Contaminação e condições de estabilização

Em cada frasco com solo com 4% de teor em água foi utilizado apenas um dos contaminantes TEX e a contaminação foi realizada de modo cumulativo e segundo o procedimento descrito na Sub-secção 9.5.1.2. As quantidades de contaminantes injectados são apresentadas na Tabela 9.12.

Tabela 9.12 – Quantidades injectadas de TEX nos frascos de 250 mL

Patamar	Solo w = 4% Tolueno (μL)	T_t (dias)	Solo w = 4% Etilbenzeno (μL)	T_t (dias)	Solo w = 4% o-Xileno (μL)	T_t (dias)
1	5	14,7	5	14,8	5	15
2	3	20,92	3	20,86	3	21,78
3	1,5	46,9	1,5	46,93	1,5	46,88
4	0,75	56,8	0,75	56,94	0,75	56,85
5	2	62,83	2	62,81	2	62,84
6	2	71,8	2	71,93	2	71,96

T_t – tempo total para cada patamar

9.6.1.2 – Resultados obtidos

Os resultados experimentais obtidos para as diferentes simulações e respectivos ensaios são constituídos pelas concentrações dos compostos BTEX na fase gasosa ao fim de vários tempos de residência do contaminante em contacto com o solo e pela acumulação das quantidades utilizadas (cf. Tabela 9.7).

De forma idêntica ao que se passou com as simulações realizadas em frascos de 250 mL para o solo residual do granito, a monitorização da concentração dos contaminantes na fase gasosa foi fundamentalmente dirigida para tempos de residência suficientemente longos, de modo a privilegiar as zonas de equilíbrio de distribuição do contaminante pelas várias fases. Uma vez

satisfeito o critério de equilíbrio para cada adição de contaminante e que se encontra referido na Sub-secção 9.5.1.2, calcularam-se as concentrações do equilíbrio de contaminante na fase gasosa e na fase adsorvida de acordo com o que foi efectuado para o solo residual do granito (Sub-secção 9.5.1.3).

Com os valores destas concentrações traçaram-se as isotérmicas de adsorção de TEX no solo residual do xisto com 4% de teor em água e que se encontram ilustradas nas Figuras 9.63 a 9.65.

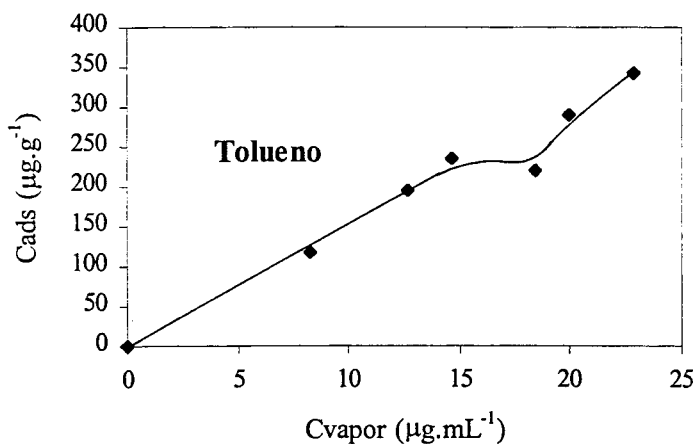


Figura 9.63 – Isotérmica de adsorção do tolueno no solo residual do xisto com 4% de teor em água. Simulação em frascos de 250 mL.

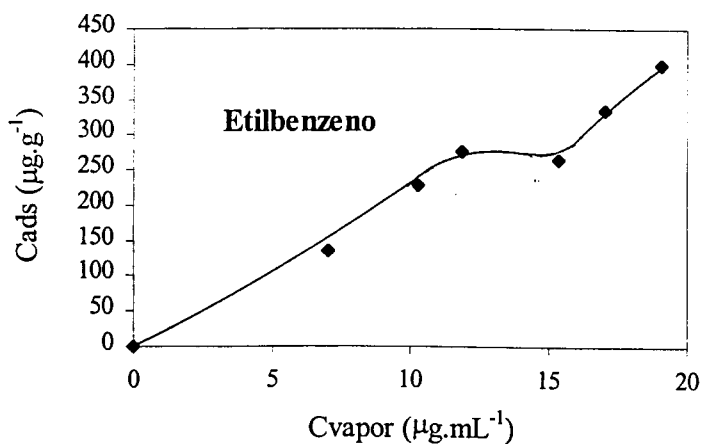


Figura 9.64 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno no solo residual do xisto com 4% de teor em água. Simulação em frascos de 250 mL.

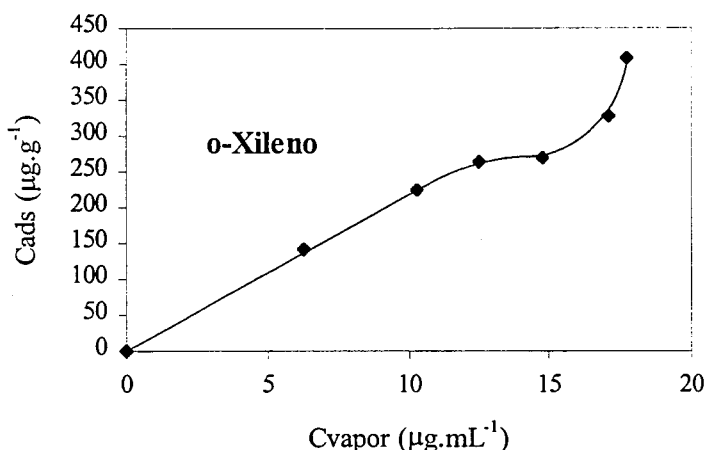


Figura 9.65 – Isotérmica de adsorção do o-xileno no solo residual do xisto com 4% de teor em água. Simulação em frascos de 250 mL.

As isotérmicas de adsorção dos compostos de TEX no solo residual do xisto com 4% de teor em água são semelhantes entre si e igualmente semelhantes com as correspondentes isotérmicas de adsorção para o solo residual do granito com 4% de teor em água. As isotérmicas apresentam de novo um comportamento linear na região de concentrações totais baixas, seguido de um patamar que se estende até se observar um aumento brusco da concentração adsorvida. O comportamento linear é caracterizado por uma taxa de aumento de concentração adsorvida de TEX de 16, 22 e 22 mL.g⁻¹, respectivamente. Enquanto o patamar surge para concentrações adsorvidas de TEX de 230, 250 e 275 µg.g⁻¹, respectivamente. Por sua vez, o aumento abrupto da concentração adsorvida ocorre para concentrações de TEX na fase gasosa de 18, 16 e 15 µg.mL⁻¹, a que correspondem valores de 0,18, 0,39 e 0,43 quando expressos sob a forma de P/P₀, respectivamente.

9.6.2 – Ensaios Realizados em *Vials* e Frascos de 125 mL

A simulação da contaminação do solo residual do xisto por BTEX realizada em *vials* e em frascos de 125 mL e todo o procedimento experimental que lhe está associado encontram-se descritos na Secção 9.4.2 e Sub-secção 9.4.2.1. No presente caso, o sistema de contaminação em *vials* foi usado nos ensaios realizados com solo seco à temperatura máxima de 40°C, o que lhe conferiu um teor em água de 0,67%, e com solo com 14% de teor em água. Como já se tinha referido anteriormente, a contaminação em frascos de 125 mL foi realizada apenas para o benzeno e para o solo seco a 110°C, cuja massa utilizada foi de 5 g.

Com os ensaios de solo seco a 40°C pretendeu-se simular o solo residual do xisto em condições de aridez, o que se traduz por uma maior individualização das diferentes partículas minerais que ficam assim com maior superfície para reter o contaminante devido à menor competição com as moléculas de água.

Na Tabela 9.13 encontram-se registadas as quantidades injectadas de BTEX em cada *vial* e de benzeno em cada frasco de 125 mL, tendo sido realizados 88 ensaios (alguns ensaios foram repetidos).

Tabela 9.13 – Quantidades injectadas de BTEX nos *vials* e de benzeno nos frascos de 125 mL para as diferentes simulações de contaminação ensaiadas.

Compostos	Solo residual do xisto seco	Solo residual do xisto w = 14%	Compostos	Solo residual do xisto seco	Solo residual do xisto w = 14%
	Volume de contaminante (µL)	Volume de contaminante (µL)		Volume de contaminante (µL)	Volume de contaminante (µL)
Benzeno 110°C	3	0,1	Etilbenzeno (0,67%)	0,125	0,1
	9	0,2		0,25	0,2
	18	0,3		0,5	0,3
	27	0,4		1	0,4
	36	0,6		2	0,5
	45	1		3	1
	54	2		6	2
	---	4		8	4
	---	8		10	8
	---	20		15	20
Tolueno (0,67%)	0,125	0,5	O-Xileno (0,67%)	0,5	0,1
	0,25	1		1	0,2
	0,5	2		2	0,3
	1	3		3	0,4
	2	4,5		4	0,5
	3	6		6	1
	6	8		8	2
	8	10		10	4
	10	12		15	8
	15	14		20	10

9.6.2.1 – Resultados obtidos para o solo residual do xisto seco

Os resultados obtidos experimentalmente para as diferentes simulações, como tem sido referido ao longo deste capítulo, são constituídos pelas concentrações de BTEX na fase gasosa dos *vials* e pela concentração do benzeno na fase gasosa dos frascos de 125 mL, ao fim do tempo considerado necessário para que se atingisse o equilíbrio de distribuição do contaminante pelas diferentes fases presentes no interior dos *vials* ou dos frascos. Estes resultados sofreram um tratamento muito semelhante ao que foi mencionado na Sub-secção 9.5.2.1 de modo a obter-se a concentração adsorvida de cada contaminante no solo.

A informação final é sintetizada na representação gráfica dos pares de valores da concentração de equilíbrio do contaminante nas fases adsorvida e gasosa (vd. Figura 9.66 a 9.69).

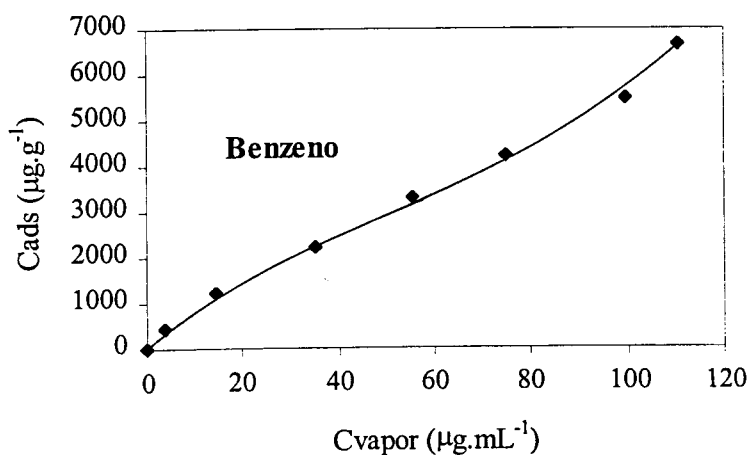


Figura 9.66 – Isotérmica de adsorção do benzeno no solo residual do xisto seco a 110°C. Simulação não cumulativa realizada em frascos de 125 mL.

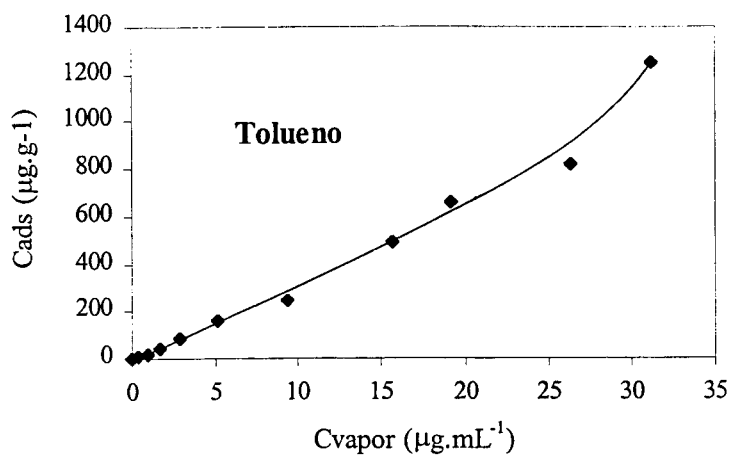


Figura 9.67 – Isotérmica de adsorção do tolueno no solo residual do xisto seco. Simulação em vials.

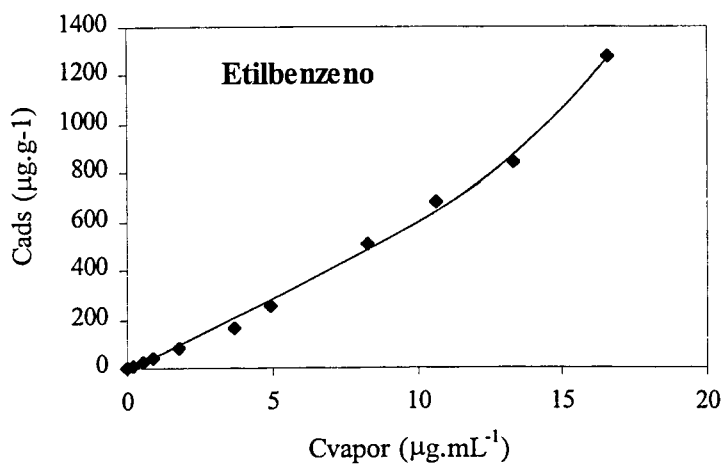


Figura 9.68 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno no solo residual do xisto seco. Simulação em vials.

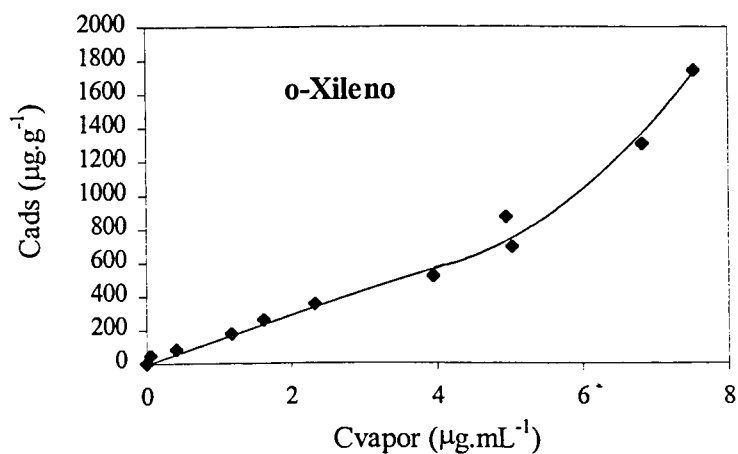


Figura 9.69 – Isotérmica de adsorção do o-xileno no solo residual do xisto seco. Simulação em vials.

A isotérmica de adsorção do benzeno para o solo residual do xisto seco a 110°C é caracterizada por exibir uma capacidade elevada de adsorção do benzeno, equiparada à que foi observada para o solo residual do granito nas mesmas condições experimentais. A isotérmica começa por evidenciar uma grande tendência para adsorver o benzeno até a concentração deste contaminante na fase gasosa atingir o valor de cerca de 20 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Acima deste valor e ao contrário do que se observou para o solo residual do granito, em que a isotérmica passou a tender assintoticamente para um limite superior de adsorção, a concentração adsorvida do benzeno deixa de aumentar de forma acentuada para passar a aumentar de forma linear com a sua concentração na fase gasosa. Este comportamento mantém-se inalterável até que a concentração do benzeno na fase gasosa alcance o valor de cerca de 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. A partir desta concentração na fase gasosa, a concentração adsorvida volta de novo a sofrer incrementos acentuados. A concentração adsorvida de benzeno é de 1490 e de 5435 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no início e no fim do comportamento linear, respectivamente. Enquanto a taxa de aumento linear da concentração adsorvida é de 50 mL.g^{-1} .

As isotérmicas de adsorção de TEX no solo residual do xisto seco a 40°C continuam a apresentar o mesmo comportamento para os três contaminantes. Evidenciam também um comportamento semelhante ao que foi observado para as isotérmicas de adsorção referentes ao solo residual do granito seco nas mesmas condições experimentais. Assim, estas isotérmicas não mostram qualquer patamar e exibem um comportamento linear na zona de concentrações baixas de TEX, sendo interrompido pelo aumento acentuado da concentração adsorvida.

A taxa de aumento linear da concentração adsorvida de TEX é de 31, 63 e 136 mL.g^{-1} , respectivamente. A perda do comportamento linear ocorre novamente para concentrações de TEX na fase gasosa que diminuem do tolueno para o o-xileno: 27, 14 e 5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ou 0,25, 0,35 e 0,20, quando expressos sob a forma de P/P_0 , respectivamente. Nesta zona das isotérmicas as concentrações adsorvidas de TEX são, respectivamente, de 815, 830 e 860 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

9.6.2.2 – Resultados obtidos para o solo residual do xisto com 14% de teor em água

Depois dos resultados experimentais desta simulação terem sido submetidos ao tratamento mencionado na Secção 9.4.1, foi possível obter as isotérmicas de adsorção de BTEX no solo residual do xisto com 14% de teor em água, cujas representações gráficas encontram-se ilustradas nas Figuras 9.70 a 9.73. De salientar que a maioria dos ensaios de contaminação

referentes ao benzeno e etilbenzeno foram inutilizados em consequência do mau funcionamento da seringa usada na execução do procedimento experimental.

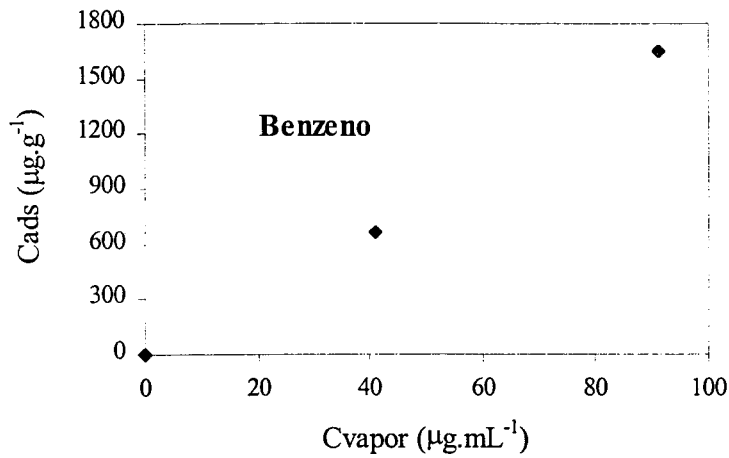


Figura 9.70 – Isotérmica de adsorção do benzeno no solo residual do xisto com 14% de teor em água. Simulação em *vials*.

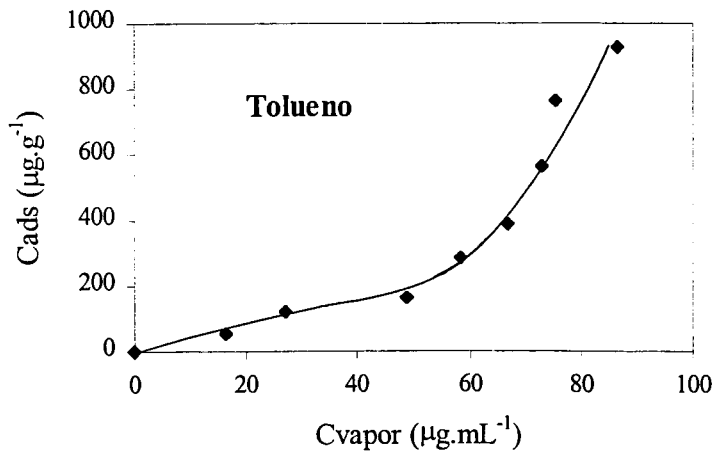


Figura 9.71 – Isotérmica de adsorção do tolueno no solo residual do xisto com 14% de teor em água. Simulação em *vials*.

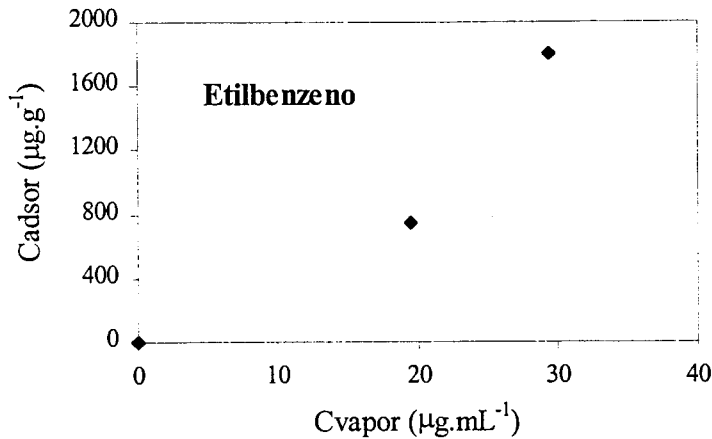


Figura 9.72 – Isotérmica de adsorção do etilbenzeno no solo residual do xisto com 14% de teor em água. Simulação em *vials*.

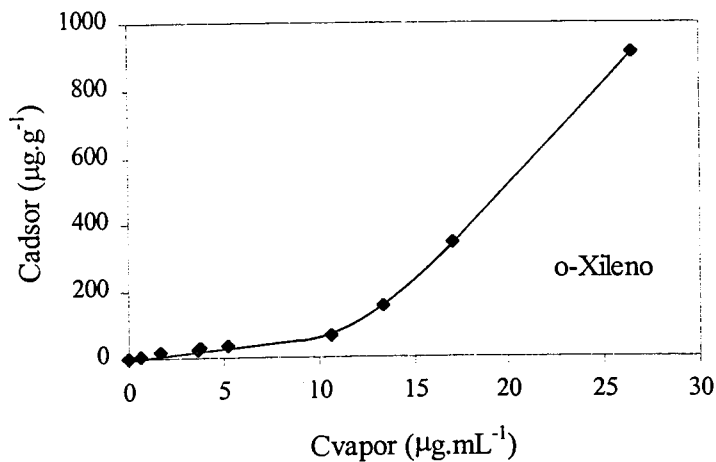


Figura 9.73 – Isotérmica de adsorção do o-xileno no solo residual do xisto com 14% de teor em água. Simulação em *vials*.

O comportamento das isotérmicas de adsorção de TX no solo residual do xisto com 14% de teor em água apresenta o comportamento esperado e que se tem vindo a descrever não só para este solo, como também para o solo residual do granito. Para concentrações totais baixas de TX, as isotérmicas de adsorção continuam a ser descritas por um comportamento linear, mas em que o coeficiente linear é mais baixo do que o registado nas simulações com menor teor em água. Nestas isotérmicas observa-se taxas de aumento linear de concentração adsorvida de TX de 4 e 8 mL.g⁻¹, respectivamente. A perda do comportamento linear para as mesmas isotérmicas acontece para concentrações de TX na fase gasosa de 54 e 11 µg.mL⁻¹ ou de 0,5 e 0,4, quando expressas sob a forma de P/P₀, respectivamente. As concentrações adsorvidas de TX correspondentes a esta situação são de 220 e 65 µg.g⁻¹, respectivamente.

9.6.3 – Interpretação dos Resultados em Termos de Isotérmicas de Adsorção

Tal como já tinha acontecido com o solo residual do granito, as simulações de contaminação do solo residual do xisto por BTEX evidenciaram uma tendência moderada ou fraca para este tipo de solo adsorver os contaminantes ensaiados, sobretudo quando o teor de água é igual ou superior a 4%. A única exceção a este comportamento ocorre com o solo residual do xisto seco a 110°C, em que a isotérmica mostra uma elevada afinidade deste solo para adsorver o benzeno.

Para o solo seco a 110°C, o aumento da concentração adsorvida é fundamentalmente controlado pela interacção do contaminante entre si na superfície do solo. Nesta simulação dá-se um aumento gradual da concentração adsorvida até próximo dos 5435 $\mu\text{g.g}^{-1}$. A partir desta concentração adsorvida a curva sobe bruscamente (vd. Figura 9.66). Esta isotérmica tem um comportamento típico de uma isotérmica de Freundlich com um coeficiente exponencial inferior à unidade, tal como pode ser constatado através da representação logarítmica da isotérmica que se encontra ilustrada na Figura 9.74.

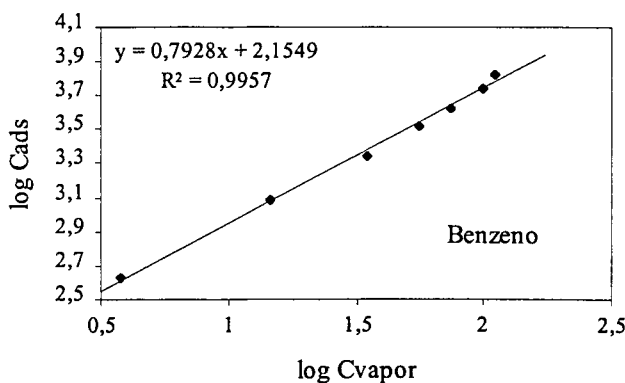


Figura 9.74 – Representação logarítmica da isotérmica de adsorção do benzeno ao solo residual do xisto seco a 110 °C.

Este tipo de isotérmica informa que as características energéticas dos locais de adsorção favorecem a formação de multicamadas. Perante esta situação existe alguma dificuldade em distinguir se a concentração adsorvida do limite de quebra da linearidade corresponde à formação de uma camada. Através da comparação do valor da área de superfície ocupada pela concentração de contaminante no limite superior com o valor da superfície específica obtida para o N_2 poder-se-á concluir se se identifica ou não a monocamada. A Tabela 9.14 permite comparar esses valores para a fase inicial e final da zona linear antes do aumento da curva.

Tabela 9.14 – Comparação da área de superfície tabelada para o solo residual do xisto com a área ocupada para a fase inicial e final da região linear de adsorção de benzeno num arranjo de monocamada

	Limite superior de adsorção ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{sup} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$A_{\text{molécula}}$ (nm^2)	$A_{\text{sup}} N_2$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Benzeno	1490 (fase inicial)	3,5	0,304	4,8
	5435 (fase final)	12,7		

Da análise desta tabela concluiu-se que no início da zona linear a adsorção de benzeno é cerca de 75% da área total disponível. A zona de transição entre as regiões de grande afinidade e de tendência moderada para adsorver o benzeno parece traduzir a passagem de uma cobertura fundamentalmente de monocamada para outra constituída por várias camadas ($\approx 2,5$).

As isotérmicas das restantes simulações de contaminação são muito semelhantes às do solo residual do granito quando os ensaios são realizados nas mesmas condições experimentais. Por esta razão, a interpretação das isotérmicas de TEX no solo residual do xisto seco a 40°C e com teor em água inferior a 14% é, nos seus aspectos principais, semelhante à que foi apresentada na Secção 9.5.3., conforme se refere nos próximos parágrafos.

Relativamente ao solo seco a 40°C e arrefecido ao ar (teor em água de 0,67%) as isotérmicas de adsorção de TEX conferem-lhe uma capacidade de adsorção moderada para adsorver os compostos. A concentração adsorvida em que se observa a perda de linearidade das curvas das isotérmicas está compreendida entre 815 e 860 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Neste solo verifica-se que a taxa de aumento de concentração adsorvida depende de forma significativa do contaminante, aumentando do tolueno para o o-xileno.

Tolueno < Etilbenzeno < o-Xileno

As estimativas da área de superfície ocupada pela adsorção dos contaminantes na região em que as isotérmicas perdem a linearidade, devido à importância que lhes foi atribuída na Secção 9.5.3, são apresentadas na Tabela 9.15.

Tabela 9.15 – Área de superfície das partículas do solo residual do xisto seco ocupada por TEX na região da quebra de linearidade das isotérmicas de adsorção

	Concentração adsorvida ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{sup} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$A_{\text{molécula}}$ (nm^2)	$A_{\text{sup}} N_2$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Tolueno	815	1,8	0,342	4,8
Etilbenzeno	830	1,8	0,376	4,8
o-Xileno	860	1,8	0,373	4,8

A análise da Tabela 9.15 permite concluir que o aumento acentuado da concentração adsorvida ocorre para graus de cobertura de aproximadamente 65%, para todos os compostos, o que é indicativo de que a área disponível na superfície está em parte coberta por água.

Tal como foi referido para o solo residual do granito, o solo residual do xisto é constituído por diversos minerais com diferente capacidade de reter as moléculas de água, existindo a possibilidade de permanecerem zonas que não estão revestidas. De acordo com o cálculo de Ong *et al.* (1992), conforme foi efectuado para a areia e para o solo residual do granito, o número de camadas de água determinadas para o solo seco é de 5 camadas de água, considerando a distribuição uniforme.

Quanto aos ensaios de simulação com 4% de teor em água verifica-se uma diminuição acentuada da capacidade do solo para adsorver os TEX. A presença de água no solo residual do xisto veio reforçar as semelhanças de comportamento entre as isotérmicas dos diferentes contaminantes. A quebra da linearidade das isotérmicas de TEX está compreendida entre 230 e 275 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e a taxa de aumento linear da concentração adsorvida passou a comportar-se de modo semelhante para todos os contaminantes, em especial para o etilbenzeno e o o-xileno, variando entre 16 e 22 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Este tipo de resultado indica que as partículas de solo já se encontram totalmente cobertas por camadas de água, conforme se verifica a partir do algoritmo referido anteriormente, em que se obtém 30 camadas de água, em situação de distribuição uniforme.

Neste solo com 4% de teor em água o poder nivelador da água faz com que não se evidenciem quaisquer comportamentos que indicie a natureza do contaminante. Nesta situação a área de superfície ocupada pelos TEX na zona de patamar é apresentada na Tabela 9.16.

Tabela 9.16 – Área de superfície das partículas do solo residual do xisto com 4% de teor em água ocupada por TEX na região de patamar das isotérmicas de adsorção

	Concentração adsorvida ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{sup} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$A_{\text{molécula}}$ (nm^2)	$A_{\text{sup N}_2}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Tolueno	230	0,51	0,342	4,8
Etilbenzeno	250	0,53	0,376	4,8
o-Xileno	275	0,58	0,373	4,8

A análise dos resultados da tabela anterior permite concluir que a capacidade máxima do solo para adsorver os TEX na zona de patamar é de 11 a 12% da área total da superfície do solo.

As isotérmicas de adsorção para o solo residual do xisto com 14% de teor em água não evidenciam qualquer patamar na transição entre a zona de comportamento linear e o aumento brusco da concentração adsorvida. Neste caso verifica-se que a quebra da linearidade diminui do tolueno para o o-xileno e com uma taxa de aumento de concentração adsorvida bastante inferior às das situações de solo seco e com 4% de teor em água e com aumento dos valores do tolueno para o o-xileno.

Tolueno > o-Xileno

Isto verifica-se porque os processos de adsorção passam a ocorrer na interface água/solo e após dissolução dos TX. O número de camadas de água calculadas para cobrir a superfície das partículas do solo é de 105, para a situação de distribuição uniforme.

Na Tabela 9.17 é apresentada a área de superfície ocupada por TX na região de quebra de linearidade das isotérmicas de adsorção.

Tabela 9.17 – Área de superfície das partículas do solo do xisto com 14% de teor em água ocupada por TX na região da quebra de linearidade das isotérmicas de adsorção

	Concentração adsorvida ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{sup} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$A_{\text{molécula}}$ (nm^2)	$A_{\text{sup N}_2}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Tolueno	300	0,67	0,342	4,8
o-Xileno	65	0,14	0,373	4,8

Estes valores mostram que a afinidade do solo para adsorver TX é bastante fraca, permitindo que os compostos adsorvam até que o grau de cobertura atinja respectivamente o valor máximo de 14 e 3% da área total da superfície do solo.

Como se pode verificar através da Figura 9.75, a sequência de afinidade para a adsorção de TEX no solo residual do xisto permanece inalterável, apesar da afinidade deste solo em adsorver o o-xileno ser superior à que se observou para o solo residual do granito. Continua-se a verificar que a referida afinidade decresce acentuadamente com o teor de água no solo, atingindo valores não só bastante baixos, como também semelhantes para todos os contaminantes.

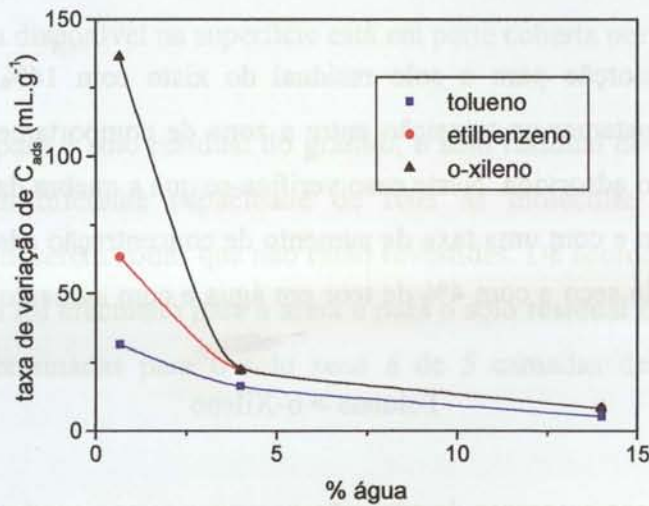


Figura 9.75 – Influência do teor de água na taxa de variação linear da concentração adsorvida de TEX no solo residual do xisto.

No que se refere às concentrações adsorvidas de TEX na zona de quebra da linearidade das isotérmicas, a situação continua a ser semelhante à verificada para o solo residual do granito, como pode ser observado através da Figura 9.76. Se para o caso se utilizarem os dados relativos ao benzeno e se extrapolarem alguns valores para este composto e para o etilbenzeno pode chegar-se à Figura 9.77.

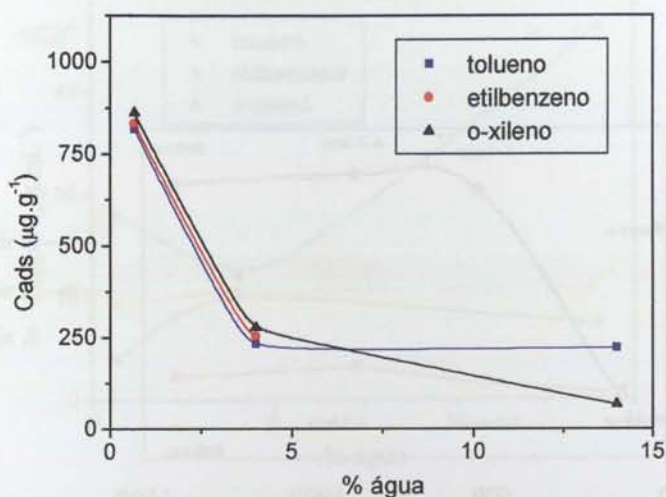


Figura 9.76 – Influência do teor de água na concentração adsorvida de TEX no solo residual do xisto na zona da quebra do comportamento linear das isotérmicas.

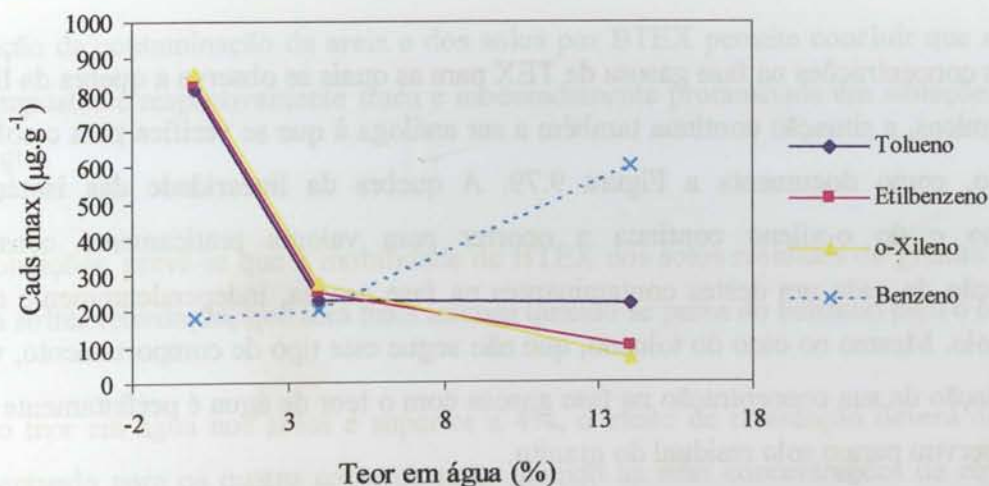


Figura 9.77 – Influência do teor de água na concentração adsorvida de BTEX no solo residual do xisto na zona da quebra do comportamento linear das isotérmicas.

As concentrações adsorvidas de TEX continuam próximas entre si e a decrescerem em conjunto de forma bastante acentuada com o aumento do teor de água no solo. Do mesmo modo, a particularidade da concentração adsorvida de tolueno permanecer praticamente constante para o teor de água superior a 4%, ao contrário do que acontece com o o-xileno, também continua a verificar-se. Este comportamento continua a ser explicado com base no carácter hidrofóbico dos

compostos de BTEX, cuja influência na concentração adsorvida encontra-se ilustrada na Figura 9.78.

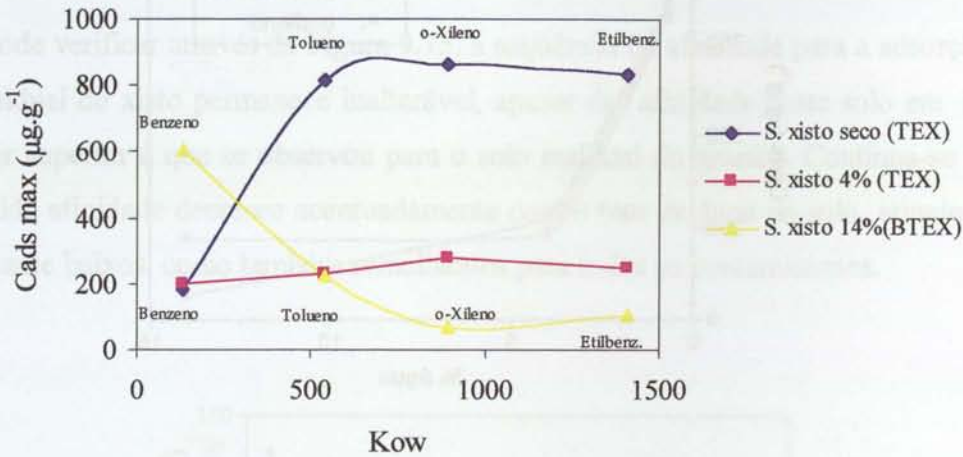


Figura 9.78 – Influência do carácter hidrofóbico de BTEX na concentração adsorvida correspondente à zona de quebra da linearidade das isotérmicas do solo residual do xisto (alguns dos valores do benzeno foram obtidos por estimativa).

Quanto às concentrações na fase gasosa de TEX para as quais se observa a quebra da linearidade das isotérmicas, a situação continua também a ser análoga à que se verifica para o solo residual do granito, como documenta a Figura 9.79. A quebra da linearidade das isotérmicas do etilbenzeno e do o-xileno continua a ocorrer para valores praticamente constantes de concentração de cada um destes contaminantes na fase gasosa, independentemente do teor de água no solo. Mesmo no caso do tolueno, que não segue este tipo de comportamento, verifica-se que a variação da sua concentração na fase gasosa com o teor de água é perfeitamente análoga à que se observou para o solo residual do granito.

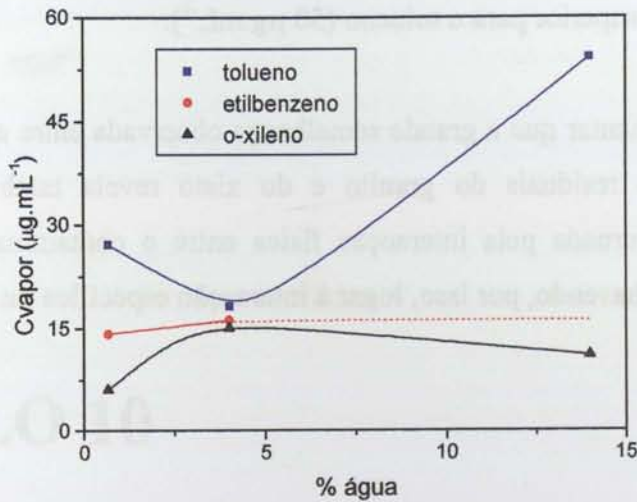


Figura 9.79 – Dependência da concentração de TEX na fase gasosa, correspondente à zona de quebra de linearidade das isotérmicas, com o teor de água no solo residual do xisto.

9.7 – CONCLUSÕES

A simulação da contaminação da areia e dos solos por BTEX permite concluir que a adsorção destes compostos é respectivamente fraca e moderadamente pronunciada em situações de baixo teor em água.

Nestas condições, prevê-se que a mobilidade de BTEX nos solos residuais do granito e do xisto venham a sofrer retardação, que será mais intensa quando se passa do benzeno para o o-xileno.

Quando o teor em água nos solos é superior a 4%, o efeito de retardação deverá diminuir de modo acentuado para os quatro contaminantes quando as suas concentrações de equilíbrio na fase gasosa são suficientemente baixas ($< 15 \mu\text{g.mL}^{-1}$), prevendo-se até que possa ocorrer uma inversão na sequência do efeito de retardação indicado anteriormente para a situação de baixo teor em água. Dado que a presença da água retira capacidade aos solos de adsorverem os constituintes de BTEX e o seu efeito é bastante mais pronunciado nos solos do que na areia, leva a que as capacidades de adsorção dos solos e da areia se aproximem mutuamente.

Todavia e por efeitos que se julgam estar relacionados com a instabilidade dos contaminantes na fase gasosa, admite-se que a retardação de BTEX possa aumentar bruscamente quando as suas

concentrações de equilíbrio na fase gasosa ultrapassam o valor crítico de $15 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Este valor poderá, no entanto, ser superior para o tolueno ($50 \mu\text{g.mL}^{-1}$).

Por último, deve-se salientar que a grande semelhança observada entre as isotérmicas de BTEX obtidas para os solos residuais do granito e do xisto revela também que a adsorção é fundamentalmente governada pela interacção física entre o contaminante e a superfície das partículas do solo, não havendo, por isso, lugar à interacção específica ou química entre ambos.

CAPÍTULO 10

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESCONTAMINAÇÃO DOS SOLOS

10.1 – INTRODUÇÃO

A simulação laboratorial do processo de descontaminação no decurso do trabalho experimental acabou por ser a tarefa última, apesar de inicialmente se ter planeado proceder à contaminação de um solo em reactor e em sequência proceder à sua descontaminação.

Devido aos problemas de fuga que ocorreram durante a contaminação de um dos reactores, como explicado no Capítulo 9, essa hipótese foi colocada de parte e teve que se proceder à reconstrução de provetes de areia de Fontainebleau, de solo residual do granito e de solo residual do xisto para realizar ensaios de descontaminação.

Esses provetes foram contaminados e aguardaram períodos variados antes de serem sujeitos a ensaio, tentando com isso representar o envelhecimento da contaminação. Porém, teria sido ideal se esse período pudesse ser ainda mais alargado, mas a morosidade dos ensaios inviabilizou que esse período pudesse ser ainda maior.

Nestes ensaios foi utilizado o sistema de contaminação/descontaminação na opção de circuito aberto e utilizou-se, essencialmente, a linha de ar comprimido ligada ao sistema geral do edifício como fonte de ventilação.

10.2 – CARACTERÍSTICAS DOS PROVETES

Os provetes foram construídos de acordo com os procedimentos descritos na Secção 9.2.1, tendo-se em conta a natureza do solo. Estes provetes ficaram com as características apresentadas nas Tabelas 10.1 e 10.2.

Tabela 10.1 – Características dos provetes reconstruídos para serem submetidos a ensaio

Solo	Massa de solo seco W (g)	Teor em água w (%)	Peso volúmico aparente γ_{ap} (kN.m ⁻³)	Coefficiente de permeabilidade k (m.s ⁻¹)	Porosidade n (%)	Índice de vazios e
Areia de Fontainebleau	3154	0	15,58	$3,6 \times 10^{-6}$	40,1	0,67
Areia de Fontainebleau	2619	5	14,00	$2,2 \times 10^{-5}$	48,7	0,51
Solo residual do granito	3992	3	17,69	$3,8 \times 10^{-7}$	35,6	0,55
Solo residual do granito	3648	13	20,11	$9,0 \times 10^{-8}$	33,5	0,50
Solo residual do xisto	3307	1,3	15,12	$7,8 \times 10^{-7}$	45,4	0,83
Solo residual do xisto	3505	5	16,18	$1,9 \times 10^{-6}$	43,5	0,77

Tabela 10.2 – Volumes ocupados pelas diferentes fracções nos provetes de solo

Solo	Volume de vazios V_v (cm ³)	Volume de ar V_{ar} (cm ³)	Volume de água $V_{água}$ (cm ³)	Volume de sólidos V_s (cm ³)
Areia de Fontainebleau w = 0%	795	795	0	1190
Areia de Fontainebleau w = 5%	938	807	131	989
Solo residual do granito w = 3%	812	692	120	1468
Solo residual do granito w = 13%	673	199	474	1337
Solo residual do xisto w = 1,3%	985	942	43	1189
Solo residual do xisto w = 5%	970	795	175	1261

10.3 – ENSAIOS REALIZADOS

Os ensaios realizados tiveram por objectivo remover por ventilação dos provetes os constituintes de BTEX nas diferentes fases e concluir quanto à eficiência deste processo para cada tipo de solo nas condições existentes. Os ensaios decorreram a uma temperatura constante de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, para a área dos reactores, enquanto o resto do sistema esteve a uma temperatura ligeiramente superior, para evitar a condensação dos compostos na tubagem.

Para cada tipo de solo foram reconstruídos dois provetes com teores em água e pesos volúmicos aparentes diferentes, assim como diferentes volumes das fases existentes, conforme já foi apresentado nas Tabelas 10.1 e 10.2.

Em cada reactor foram adicionados 10 mL de BTEX – 2,5 mL B + 2,5 mL T + 2,5 mL E + 2,5 mL X – a que correspondem, respectivamente, as quantidades de massa inicial de 2200, 2175, 2175 e 2200 mg. Esta mistura foi injectada junto à base da coluna, na zona de filtro. Esperou-se que esse volume volatilizasse, tendo-se aguardado entre a operação de dopagem e o início do ensaio de descontaminação de um mês e meio a três meses.

Os ensaios de descontaminação realizados encontram-se sistematizados na Tabela 10.3.



Tabela 10.3 – Ensaios de descontaminação realizados e respectivas condições

Ensaio de descontaminação	Contaminantes	Recolha (µL)	Tempo de equilíbrio (mês)	Duração do ensaio (dias)
Areia de Fontainebleau w = 0%	BTEX	500	1,5	48
Areia de Fontainebleau w = 5%	BTEX	500	2	29
Solo residual do granito w = 3%	BTEX	500	3	25
Solo residual do granito w = 13%	BTEX	500	2	28
Solo residual do xisto w = 1,3%	BTEX	500	1,5	21
Solo residual do xisto w = 5%	BTEX	500	2	25

Em cada ensaio pretendeu-se obter a máxima remoção dentro de um período de tempo compatível com um calendário apertado, o que acabou por ser o que na realidade se passa em geral com as situações concretas. Porém, tal facto fez com que se obtivesse mais rapidamente uma cauda de concentração dos contaminantes, possivelmente associada a uma desadsorção lenta. A fracção lábil foi removida mais rapidamente.

Os caudais impostos no início dos ensaios foram escolhidos com base na pouca sensibilidade que se possuía do funcionamento do sistema em circuito aberto e num problema de oscilação de pressão na linha de ar comprimido. Esta oscilação era sistemática e obedecia a um comportamento regular, provavelmente controlado pelo funcionamento de aparelhos que utilizavam essa linha de ar comprimido existente no edifício onde decorreram os ensaios, e à criação de caminhos no percurso poroso do provete.

As amostras de gás foram recolhidas a partir do início do ensaio, com espaçamentos no tempo que foram sendo cada vez maiores à medida que o ensaio avançava. Na fase inicial foram recolhidas amostras com a periodicidade que o processo analítico permitia, o que correspondia a cerca de 45 minutos.

Em cada amostra foram recolhidos 500 µL da fase gasosa efluente que era retida numa ampola (250 mL) e da qual se procedia à colheita com uma seringa de gases. Esta amostra recolhida era

imediatamente injectada no cromatógrafo e a partir do qual se obtinham os resultados correspondentes aos compostos BTEX.

10.4 – TRATAMENTO DOS RESULTADOS

Os resultados das análises cromatográficas foram convertidos em quantidades de massa de BTEX para os tempos correspondentes de ventilação, através das curvas de calibração elaboradas para o efeito, conforme descrito no Sub-capítulo 7.4.

A partir das Equações (4.3), (4.7) e (4.11) obtém-se a concentração de vapor relativa à quantidade de massa obtida. Neste cálculo é necessário ter em conta o volume de fracção injectada no cromatógrafo e extrapolar o resultado da análise para o volume total da ampola onde é feita a colheita.

Como será observado mais à frente, o caudal de ventilação durante os ensaios não foi constante, verificando-se oscilações, por vezes, muito acentuadas. Por este motivo teve que se obter a quantidade de BTEX extraída ao longo do tempo do período de ventilação. Desta forma, houve a necessidade de se trabalhar com volumes acumulados que foram obtidos a partir de

$$V = \int_0^t Q dt \quad (10.1)$$

onde:

V – volume acumulado no tempo [L^3]

Q – caudal de ventilação [$L^3 t^{-1}$]

t – tempo de ventilação [t]

A partir dos valores de concentração obtidos na fase gasosa e dos valores de volume de ventilação pode calcular-se a quantidade acumulada dos compostos de BTEX extraídos

$$q = \int_0^V C_v dV \quad (10.2)$$

em que:

q – quantidade de massa acumulada [M]

C_v – concentração de vapor [$M L^{-3}$]

V – volume acumulado [L^3]

Se se quiser obter os resultados em termos de eficiência de remoção então dever-se-á considerar

$$R = \frac{q}{q_0} 100 \quad (10.3)$$

em que:

R – eficiência de remoção (%)

q – quantidade de massa acumulada [M]

q_0 – quantidade de massa inicial [M]

A título exemplificativo é apresentado no Anexo III uma listagem dos resultados processados para a obtenção dos resultados finais, até à utilização das Equações (10.1) a (10.3). Os dados finais do tratamento realizado são apresentados neste capítulo sob a forma de gráficos.

10.5 – AREIA DE FONTAINEBLEAU

Para a areia de Fontainebleau foram realizados ensaios em provete de areia seca, com peso volúmico aparente de $15,58 \text{ kN.m}^{-3}$ e em provete de areia com 5% de teor em água, com peso volúmico aparente de $14,00 \text{ kN.m}^{-3}$.

10.5.1 – Areia de Fontainebleau Seca

O ensaio de ventilação realizado no provete de areia de Fontainebleau seca teve a particularidade de ter decorrido por dois períodos de tempo distintos, espaçados de cerca de um mês. No total o ensaio decorreu durante cerca de 48 dias, primeiro num período de 13 dias e depois num período de 35 dias. A dopagem aconteceu cerca de um mês e meio antes do início do ensaio.

O ensaio foi iniciado com um caudal de 100 mL.min^{-1} , com valores constantes no primeiro dia e mais baixos na manhã do segundo dia, voltando a ser estabelecido o valor de caudal inicial. Posteriormente verificaram-se algumas oscilações importantes conforme mostram as Figuras

10.1 e 10.2. O caudal de ar usado para ventilar o reaktor foi controlado através de uma microválvula que se encontrava à saída de um controlador de pressão, que tinha por missão reduzir a pressão da linha de ar comprimido existente no laboratório.

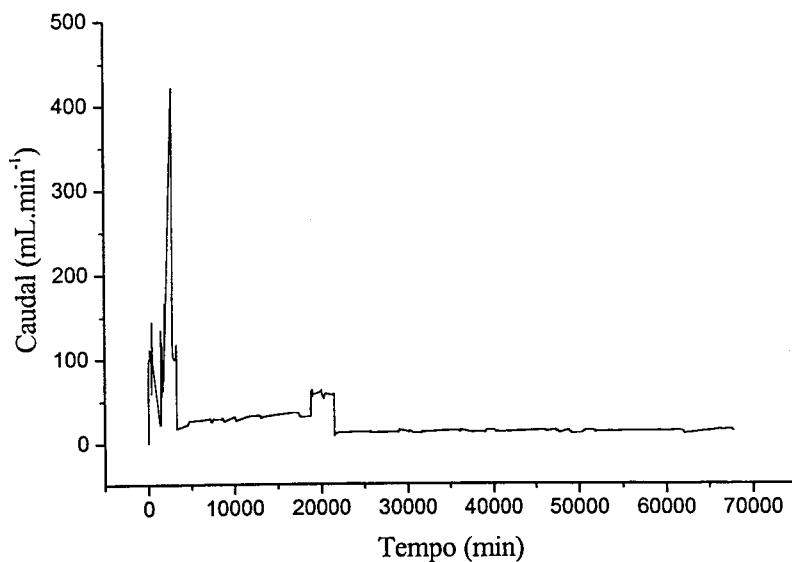


Figura 10.1 – Variação do caudal de ar durante o ensaio da areia de Fontainebleau seca.

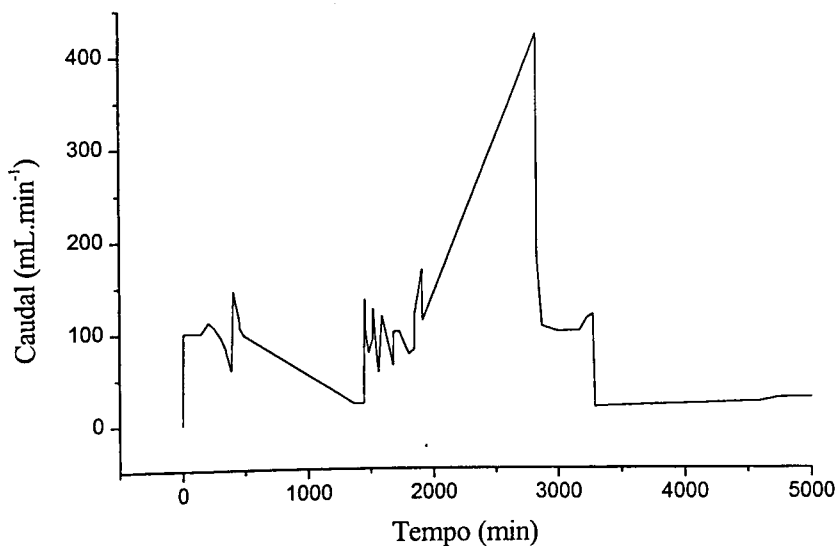


Figura 10.2 – Pormenor da variação do caudal nos dois primeiros dias de ensaio.

A partir das recolhas realizadas na ampola de amostragem do sistema e da conversão dos resultados obtidos pela análise cromatográfica, foi possível calcular os valores das quantidades de BTEX na fase gasosa. Posteriormente, obtiveram-se os correspondentes valores de concentração no vapor por aplicação das Equações (4.3), (4.7) e (4.11).

Pela integração do caudal de ventilação [Equação (10.1)] obteve-se, por sua vez, o volume acumulado. A partir destes dados foi possível representar a concentração de vapor em função do volume de ar com que o reactor foi ventilado (vd. Figuras 10.3 a 10.6).

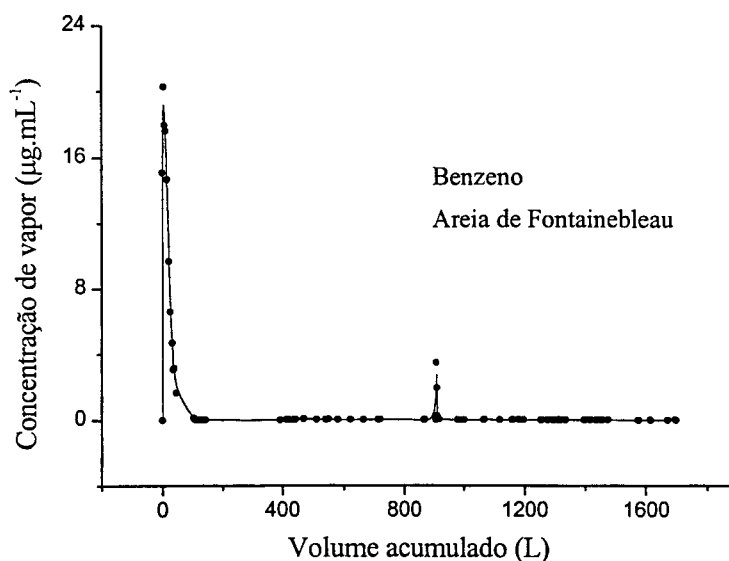


Figura 10.3 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau seca.

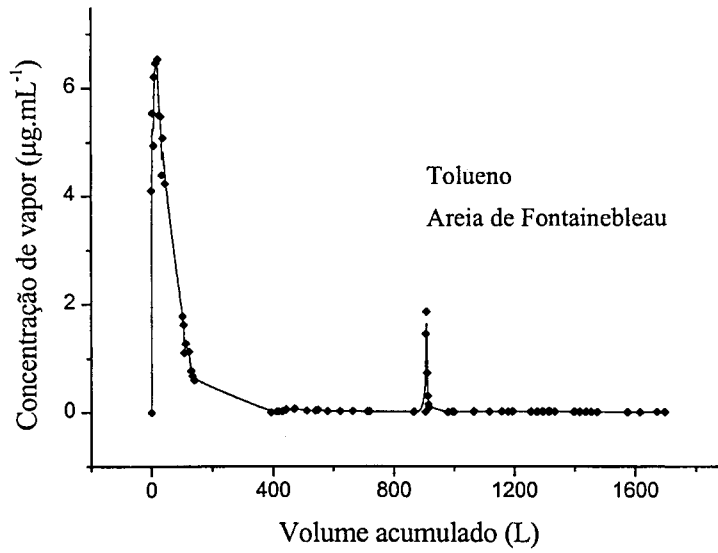


Figura 10.4 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau seca.

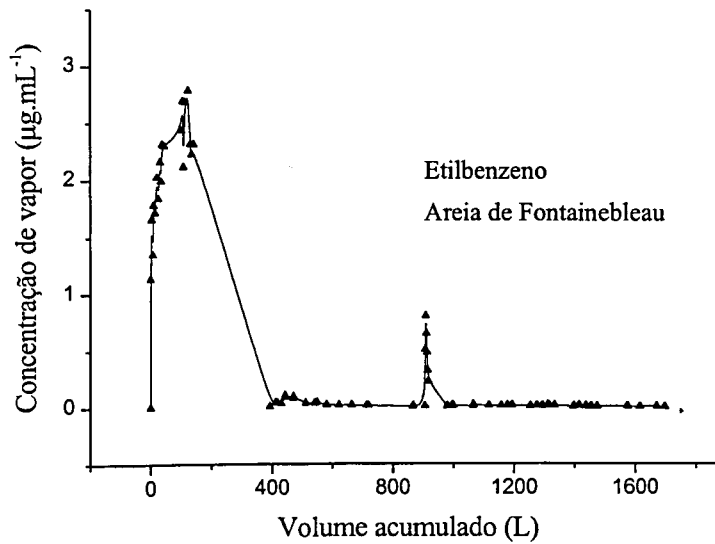


Figura 10.5 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau seca.

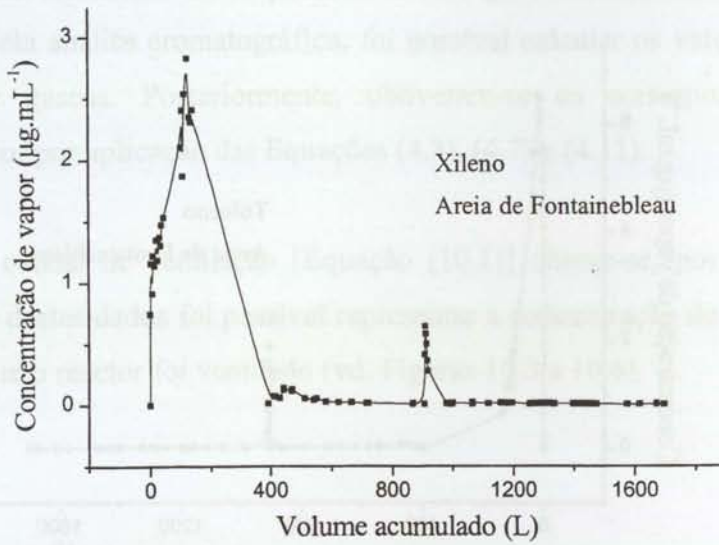


Figura 10.6 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau seca.

O início do segundo período de ensaio é bem visível nas figuras anteriores, particularmente para o etilbenzeno e para o o-xileno. Destas figuras pode-se recolher alguns dados importantes.

A concentração de vapor máxima, para cada um dos compostos BTEX, foi no caso do benzeno de $20,3 \text{ mg.L}^{-1}$, alcançada ao fim de 42 min de ensaio, após terem passado pela amostra $3,7 \text{ L}$ de ar. Para o tolueno foi de $6,5 \text{ mg.L}^{-1}$, atingida ao fim de 210 min, após terem passado pelo provete $20,9 \text{ L}$ de ar. Por sua vez, para o etilbenzeno e para o o-xileno, a concentração de vapor máxima foi de $2,8 \text{ mg.L}^{-1}$, obtida aos 1068 min, após $123,8 \text{ L}$ de ar terem passado pelo provete.

O benzeno atingiu a linha de remoção residual aos 100 L de volume de ar ventilado no provete. Para o tolueno assume-se que a atingiu perto dos 220 L , enquanto que o etilbenzeno e o o-xileno atingiram esta linha para o mesmo valor de 392 L .

Nas Figuras 10.7 e 10.8 é comparado o comportamento dos diferentes compostos, observando-se na Figura 10.8 que quando existe um decréscimo do composto mais volátil, o composto que a seguir àquele apresenta maior volatilidade sofre um ligeiro aumento. Passando-se o mesmo com os restantes (etilbenzeno e o-xileno), mas de forma menos nítida.

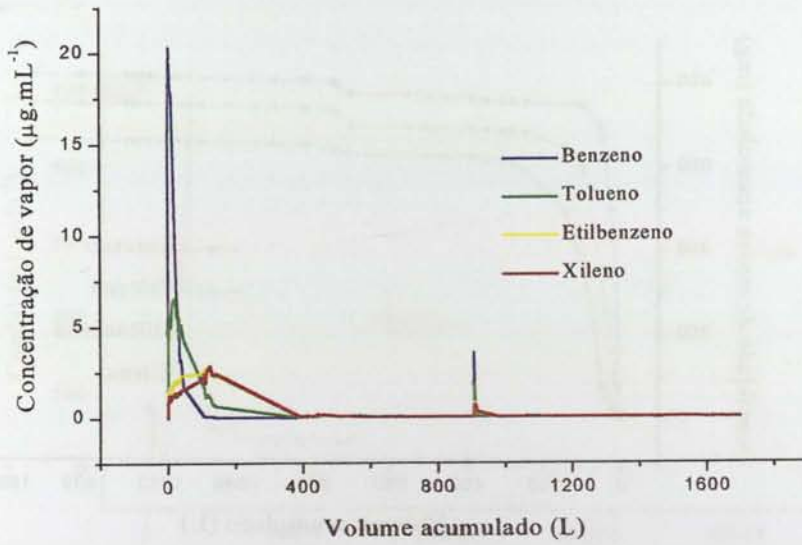


Figura 10.7 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume total de ar passado no provete de areia de Fontainebleau seca.

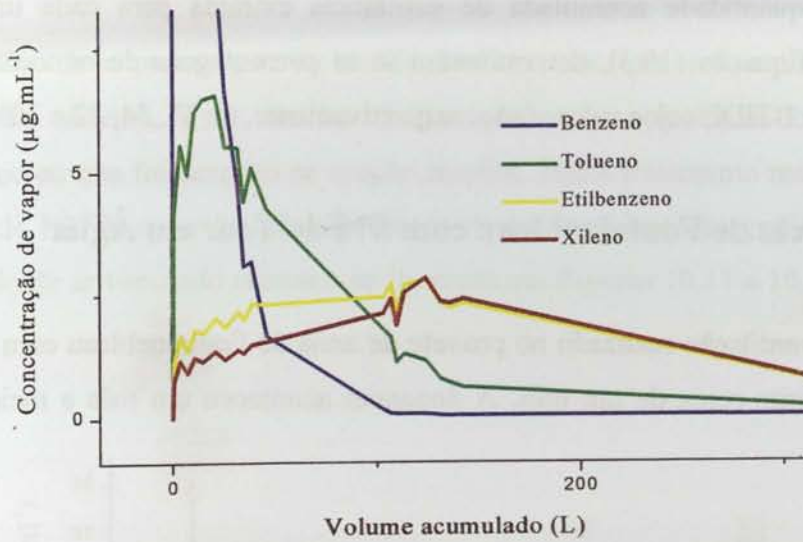


Figura 10.8 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de areia de Fontainebleau seca.

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES

Por aplicação da Equação (10.2) converteu-se a concentração de vapor de BTEX na fase gasosa em massa acumulada de BTEX removida. A quantidade acumulada de substância extraída em função do volume acumulado de ar ventilado é apresentada na Figura 10.9.

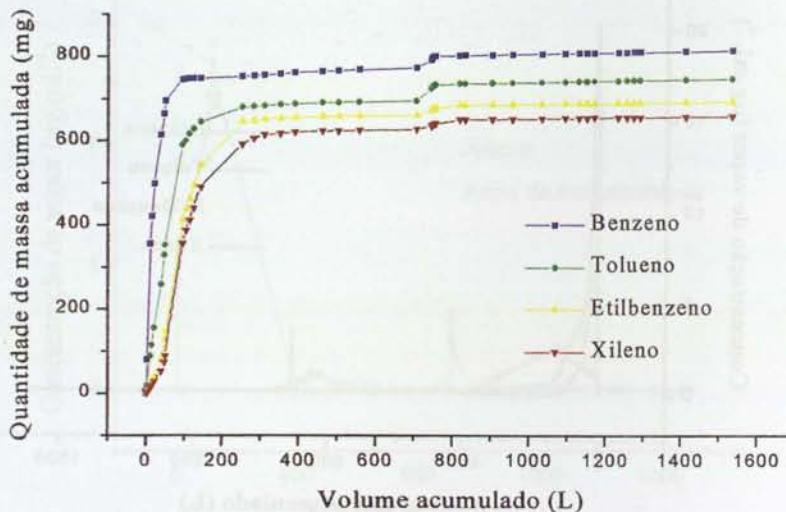


Figura 10.9 – Quantidade de massa acumulada removida do provete de areia de Fontainebleau seca em função do volume acumulado de ar ventilado.

A partir da quantidade acumulada de substância extraída para cada um dos compostos e atendendo à Equação (10.3), determinaram-se as percentagens de remoção para cada um dos compostos de BTEX, cujos valores são, respectivamente, de 37, 34, 32 e 30%.

10.5.2 – Areia de Fontainebleau com 5% de Teor em Água

O ensaio de ventilação realizado no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água decorreu durante cerca de um mês. A dopagem aconteceu um mês e meio antes do início do ensaio.

O ensaio foi iniciado com um caudal de cerca de $85 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, mas os valores foram decrescendo ao longo do primeiro dia. Durante o decurso do ensaio verificaram-se algumas variações de caudal, uma das quais bastante acentuada. A Figura 10.10 mostra a variação de caudal durante todo o ensaio. De forma idêntica ao ensaio realizado com areia seca, o caudal de ar usado para ventilar o reactor foi assegurado pela linha de ar comprimido do laboratório.

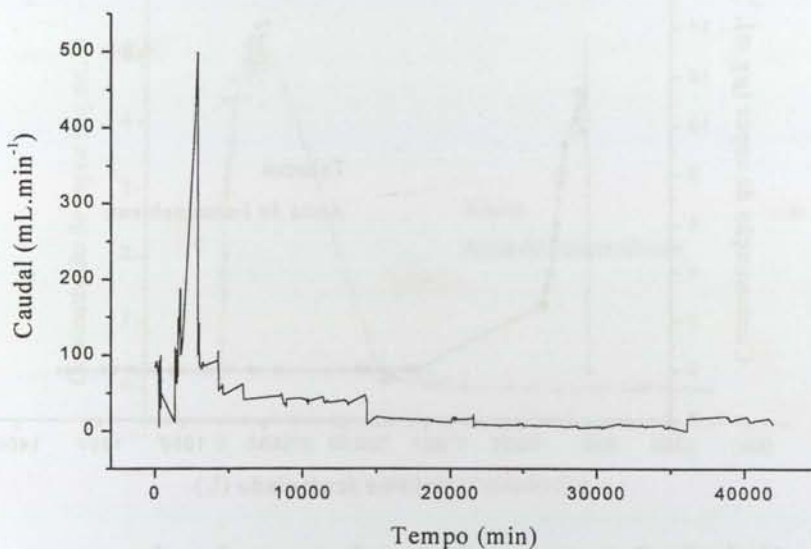


Figura 10.10 – Variação do caudal de ar durante o ensaio da areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.

A partir das recolhas de ar proveniente da ventilação do reactor, que eram realizadas na ampola de amostragem do sistema, e da análise cromatográfica, os resultados obtidos sofreram tratamento idêntico ao que foi descrito na secção anterior. Deste tratamento resultou a obtenção da concentração de BTEX no ar à saída do reactor. A sua representação gráfica em função do volume acumulado de ar ventilado encontra-se ilustrada nas Figuras 10.11 a 10.14 para cada um dos compostos.

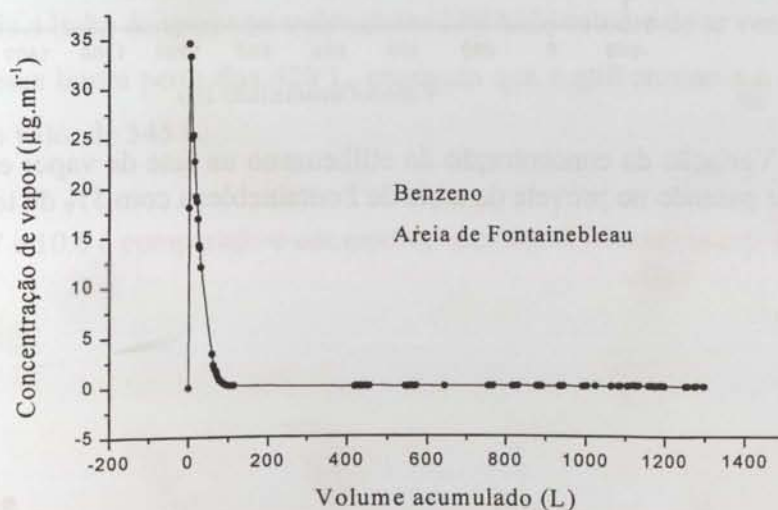


Figura 10.11 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.

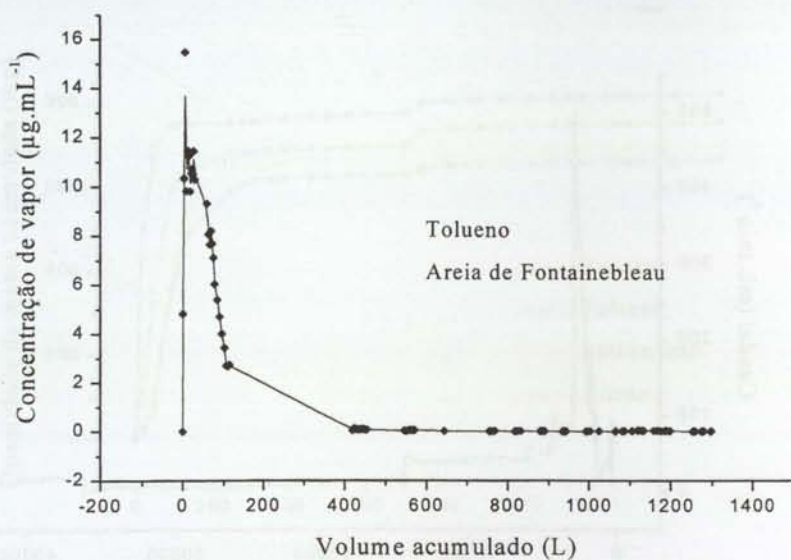


Figura 10.12 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.

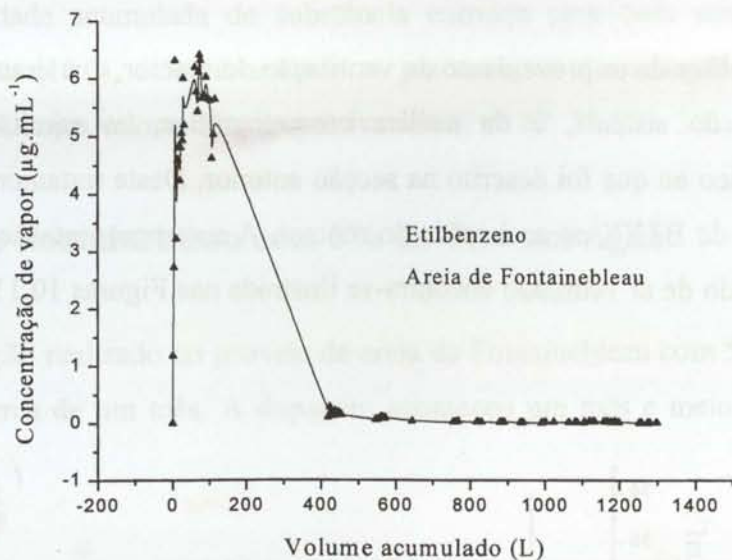


Figura 10.13 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.

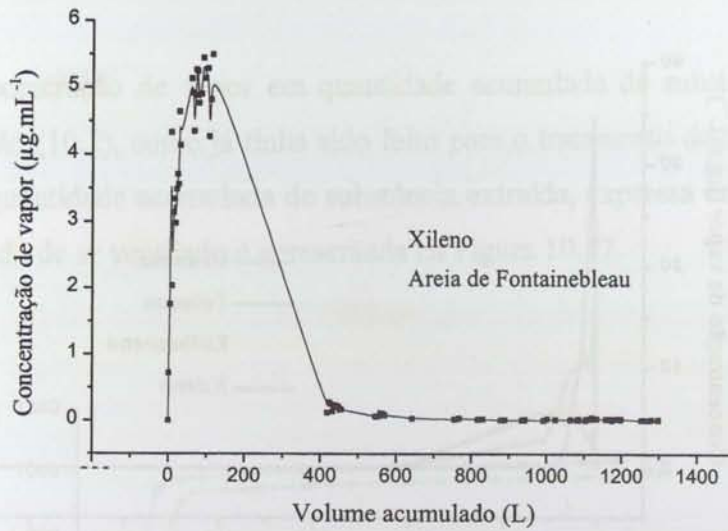


Figura 10.14 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.

Da observação das figuras anteriores é possível verificar que a máxima concentração de vapor, durante o ensaio, para cada um dos compostos BTEX, foi no caso do benzeno de $34,6 \text{ mg.L}^{-1}$, atingida ao fim de 45 min de ensaio, após terem passado pela amostra 3,8 L de ar. Para o tolueno foi de $15,5 \text{ mg.L}^{-1}$, obtida ao fim de 80 min, após terem passado pelo provete 6,9 L de ar. Por sua vez; para o etilbenzeno foi de $6,4 \text{ mg.L}^{-1}$, alcançada aos 1469 min, após 72,1 L de ar terem passado pelo provete. Enquanto que para o o-xileno foi de $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$, atingida aos 1809 min, após 114,5 L de ar terem passado pelo provete.

O benzeno atingiu a linha de remoção residual aos 100 L de volume de ar ventilado no provete, o tolueno atingiu esse limite perto dos 420 L, enquanto que o etilbenzeno e o o-xileno atingiram-no para o mesmo valor de 545 L.

Nas Figuras 10.7 e 10.8 é comparado o comportamento dos diferentes compostos.

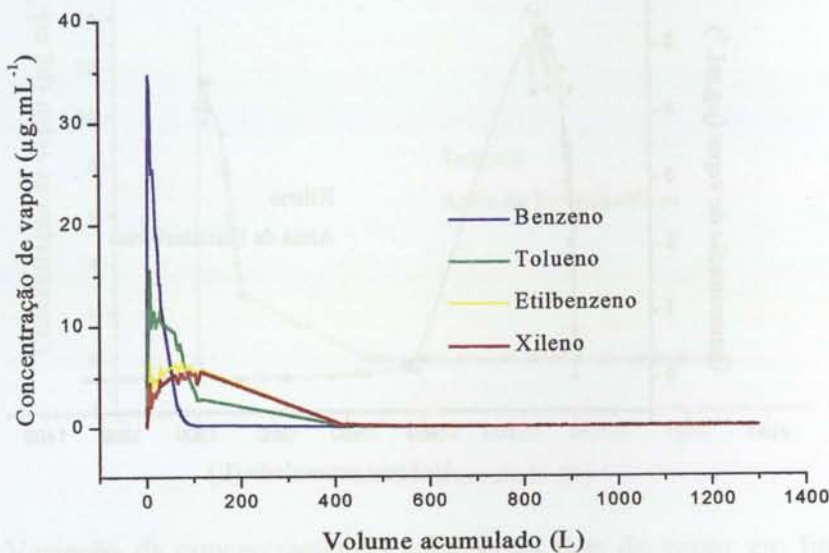


Figura 10.15 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume total de ar passado no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.

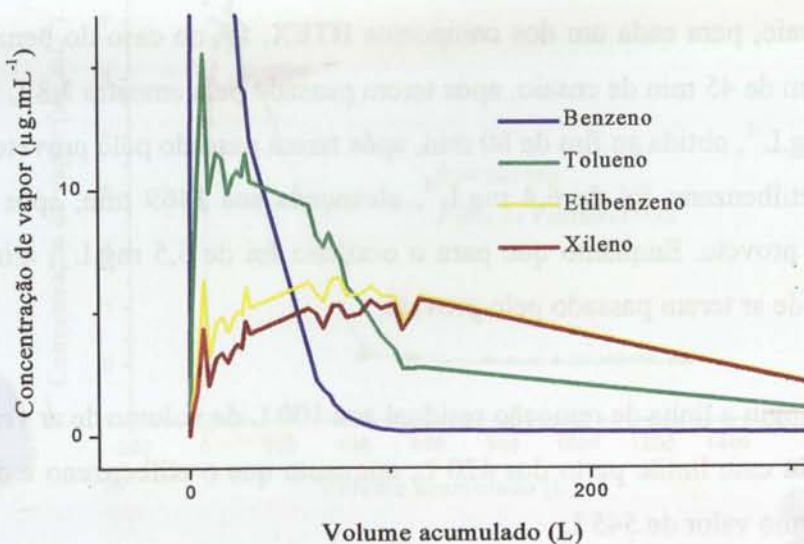


Figura 10.16 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água.

De acordo com as figuras anteriores verifica-se que os compostos acusam de forma idêntica, mas de maneira mais ou menos acentuada a oscilação do caudal passado no provete de solo no reactor. Verifica-se igualmente que depois de benzeno decrescer acentuadamente, o tolueno evidencia-se, até dar lugar ao etilbenzeno e ao o-xileno.

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES

Converteu-se a concentração de vapor em quantidade acumulada de substância removida por aplicação da Equação (10.2), como já tinha sido feito para o tratamento de resultados do ensaio com areia seca. A quantidade acumulada de substância extraída, expressa em massa, em função do volume acumulado de ar ventilado é apresentada na Figura 10.17.

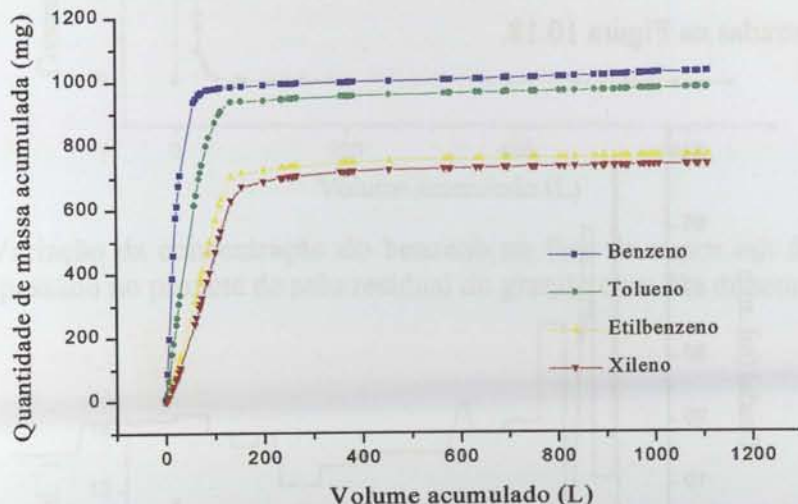


Figura 10.17 – Quantidade de massa acumulada removida do provete de areia de Fontainebleau com 5% de teor em água em função do volume acumulado de ar ventilado.

Convertendo a quantidade acumulada de substância extraída em percentagem de remoção, obtêm-se os valores de 47, 45, 35 e 33% para cada um dos compostos de BTEX, respectivamente.

10.6 – SOLO RESIDUAL DO GRANITO

Para o solo residual do granito foram realizados ensaios em provete de material com 3% de teor em água, com peso volúmico aparente de $17,69 \text{ kN.m}^{-3}$ e em provete de material com 13% de teor em água, com peso volúmico aparente de $20,11 \text{ kN.m}^{-3}$.

10.6.1 – Solo Residual do Granito com 3% de Teor em Água

O ensaio de ventilação realizado no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água decorreu durante 25 dias. A dopagem ocorreu cerca de três meses antes do início do ensaio.

A ventilação foi iniciada com um caudal de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, vindo a diminuir intencionalmente com o evoluir da descontaminação até atingir o valor de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O fluxo da ventilação sofreu, no entanto, as habituais oscilações de velocidade que foram já referidas anteriormente e que se encontram ilustradas na Figura 10.18.

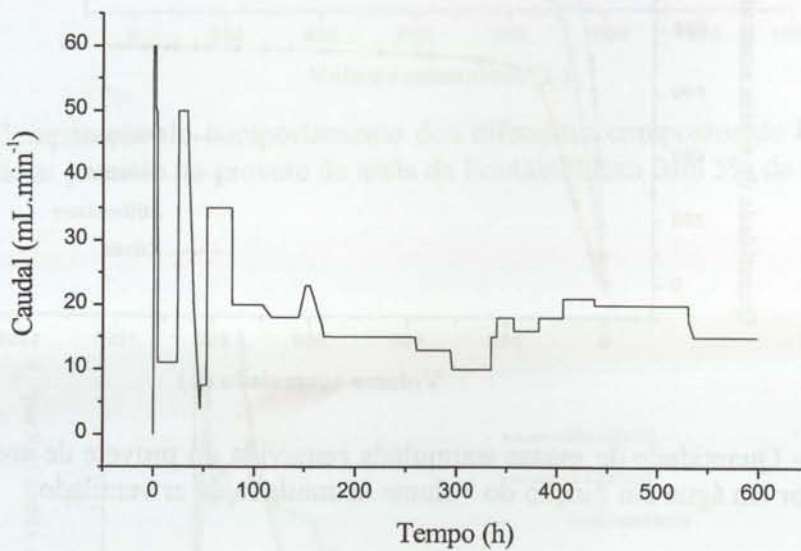


Figura 10.18 – Variação do caudal de ar durante o ensaio do solo residual do granito com 3% de teor em água.

Periodicamente foram recolhidas amostras de ar proveniente da ventilação do solo e que de imediato foram submetidas à análise cromatográfica para determinação das quantidades de BTEX presentes em cada uma dessas amostras. A partir destes resultados foi possível determinar a concentração de BTEX nas diferentes fracções de ar ventilado, cuja representação em função do volume acumulado está ilustrada nas Figuras 10.19 a 10.22.

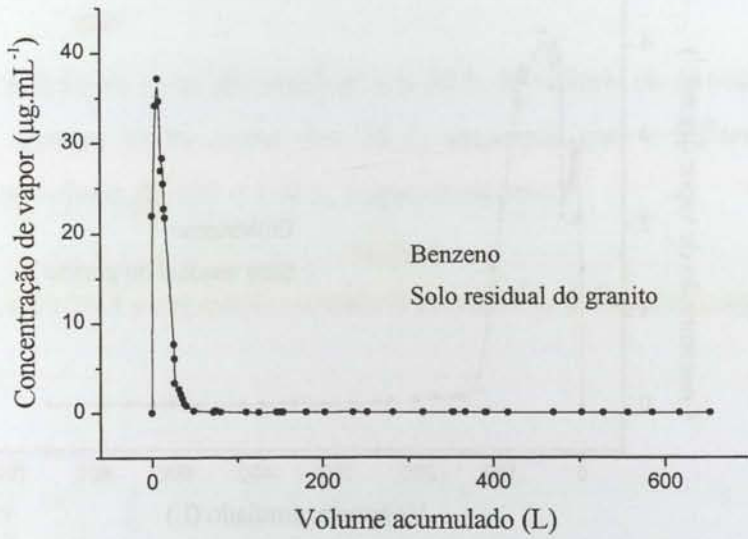


Figura 10.19 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.

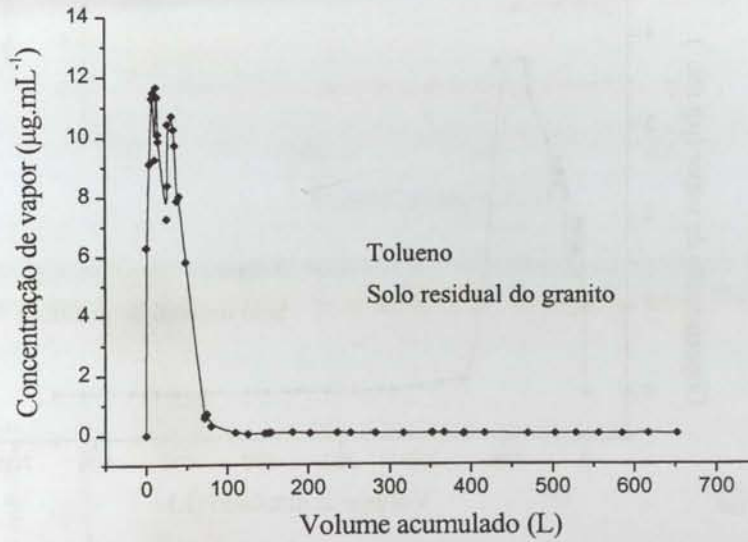


Figura 10.20 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.

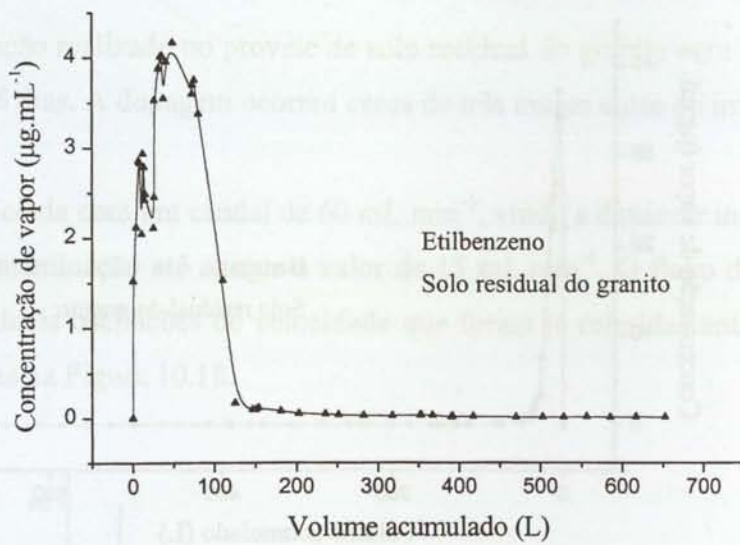


Figura 10.21 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume de ar acumulado passado no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.

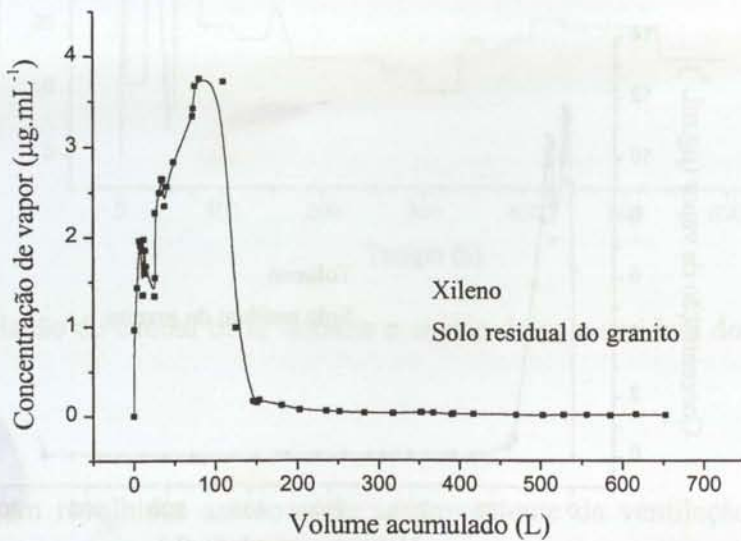


Figura 10.22 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.

Da análise das figuras anteriores é possível constatar que a concentração máxima de benzeno no vapor resultante da ventilação do solo foi de $37,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, atingida ao fim de 120 min de ensaio e após ter passado pela amostra 6,8 L de ar. No que diz respeito ao tolueno, a concentração máxima foi de $11,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, conseguida ao fim de 225 min e após ter passado pelo provete um volume de ar de 12,2 L. Para o etilbenzeno, a concentração máxima foi de $4,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obtida ao fim de 1905 min e após o volume de 48,8 L de ar ter passado pelo provete. A concentração

máxima do o-xileno foi de apenas $3,7 \text{ mg.L}^{-1}$, alcançada ao fim de 4170 min e após a passagem de 110,0 L de ar pelo provete.

O benzeno atingiu a linha de remoção residual aos 50 L de volume de ar ventilado no provete, o tolueno atingiu o mesmo limite perto dos 78 L, enquanto que o etilbenzeno e o o-xileno atingiram-no para os valores de 125 e 148 L, respectivamente.

Nas Figuras 10.23 e 10.24 é comparado o comportamento dos diferentes compostos.

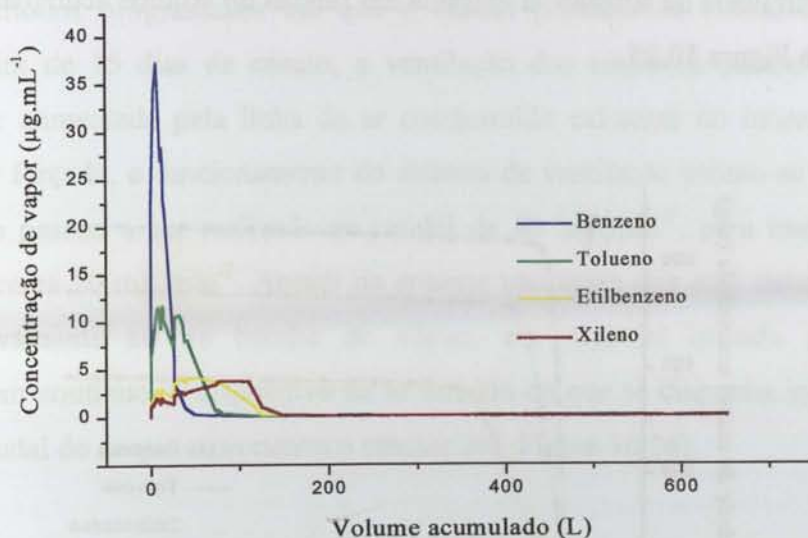


Figura 10.23 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume total de ar passado no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.

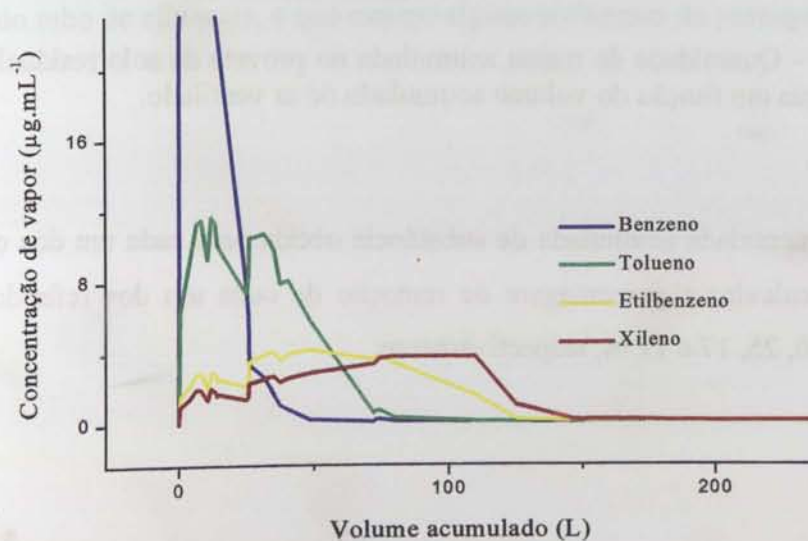


Figura 10.24 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água.

Da observação da figura anterior é notório o facto dos compostos menos voláteis sofrerem um incremento e passarem a dominar a fase gasosa à medida que se dá a descida da concentração na fase de vapor do composto mais volátil. Este facto é particularmente visível para o tolueno.

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES

A concentração de BTEX no vapor resultante da ventilação do solo foi convertida em quantidade acumulada de substância removida por integração das curvas representadas nas Figuras 10.19 a 10.22, como já tinha sido feito para o tratamento de resultados dos ensaios com a areia. A quantidade acumulada de substância extraída em função do volume acumulado de ar ventilado é apresentada na Figura 10.25.

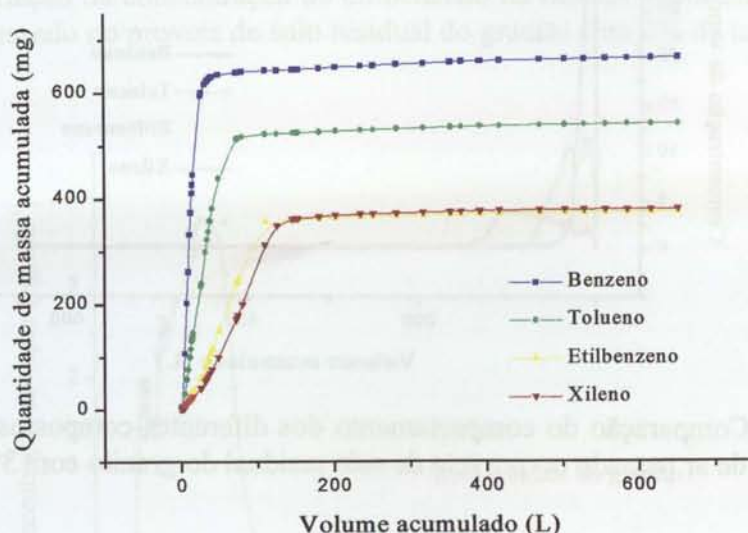


Figura 10.25 – Quantidade de massa acumulada no provete de solo residual do granito com 3% de teor em água em função do volume acumulado de ar ventilado.

A partir da quantidade acumulada de substância obtida para cada um dos compostos de BTEX foi possível calcular a percentagem de remoção de cada um dos referidos compostos, cujos valores são 30, 25, 17 e 17 %, respectivamente.

10.6.2 – Solo Residual do Granito com 13% de Teor em Água

O ensaio de ventilação realizado no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água decorreu durante 28 dias, tendo estado parado num período de 9 dias, que não foram contabilizados no número anterior. A dopagem ocorreu cerca de dois meses antes do início do ensaio.

O ensaio foi iniciado com um caudal de $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Inicialmente a linha funcionou com a modalidade de bomba de vácuo, de forma intermitente, e posteriormente passou a funcionar em contínuo por períodos programados em que o caudal permaneceu constante e igual a $175 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Ao fim de 15 dias de ensaio, a ventilação dos reactores passou a funcionar em contínuo e a ser alimentada pela linha de ar comprimido existente no laboratório. Com este dispositivo de ar forçado, o funcionamento do sistema de ventilação tornou-se mais simples e a descontaminação passou a ser realizada ao caudal de $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, para mais tarde diminuir ainda mais, até cerca $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Apesar da enorme vantagem que este sistema de ventilação apresenta relativamente ao de bomba de vácuo, em especial quando se pretende um funcionamento em contínuo, o dispositivo de ar forçado de que se dispunha introduzia algumas oscilações no caudal do ar que atravessava o reactor (vd. Figura 10.26).

Dado que o solo continha 13 % de água, o ar de ventilação foi previamente saturado em água. O elevado teor de água criou também algumas dificuldades à execução da ventilação do reactor. Nomeadamente, verificou-se uma sucção da água do provete, levando à sua saída numa extensão pequena através do tubo de efluentes, o que causou alguns problemas de passagem do ar.

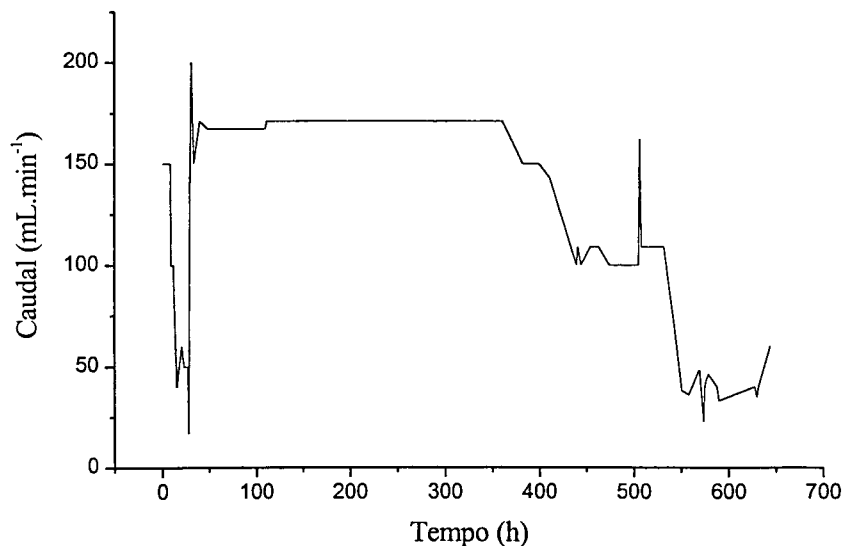


Figura 10.26 – Variação do caudal de ar durante o ensaio do solo residual do granito com 13% de teor em água.

A partir das recolhas realizadas na ampola de amostragem do ar resultante da ventilação do sistema e da posterior análise cromatográfica realizada para determinar a quantidade de BTEX presente na fase gasosa, determinaram-se as concentrações dos diferentes compostos de BTEX nas referidas fracções. A variação destas concentrações com o volume acumulado de ar ventilado encontra-se representada nas Figuras 10.27 a 10.30 para cada um dos constituintes de BTEX.

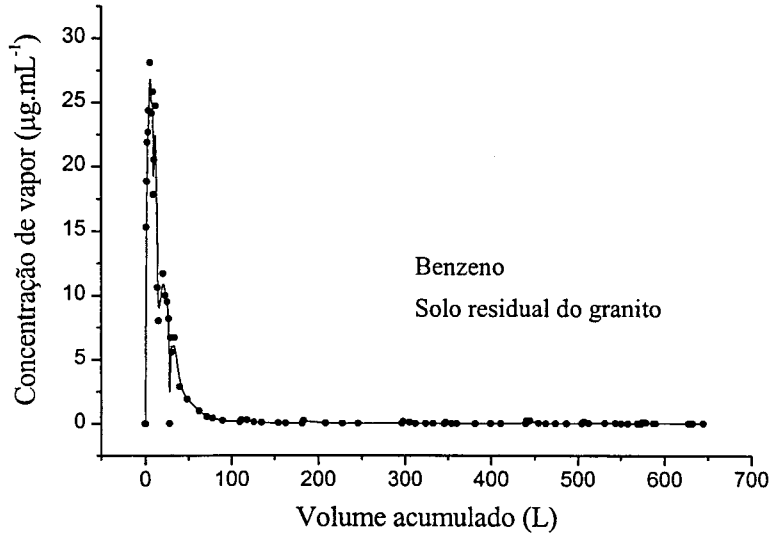


Figura 10.27 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.

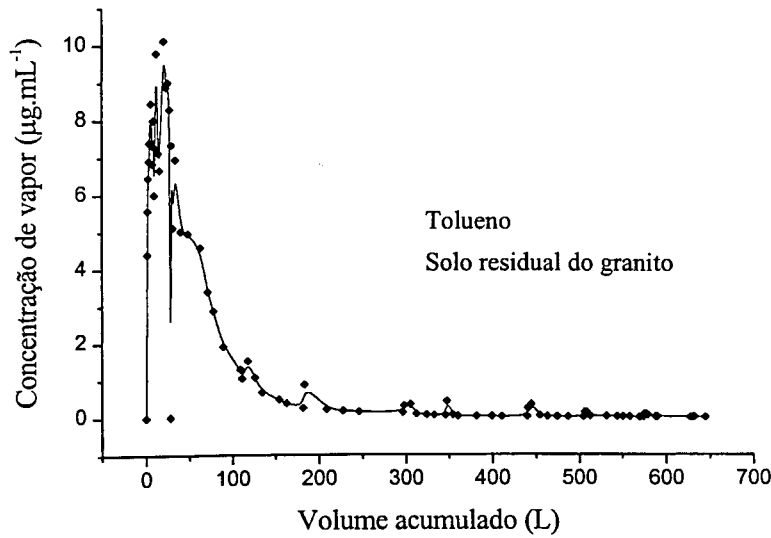


Figura 10.28 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.

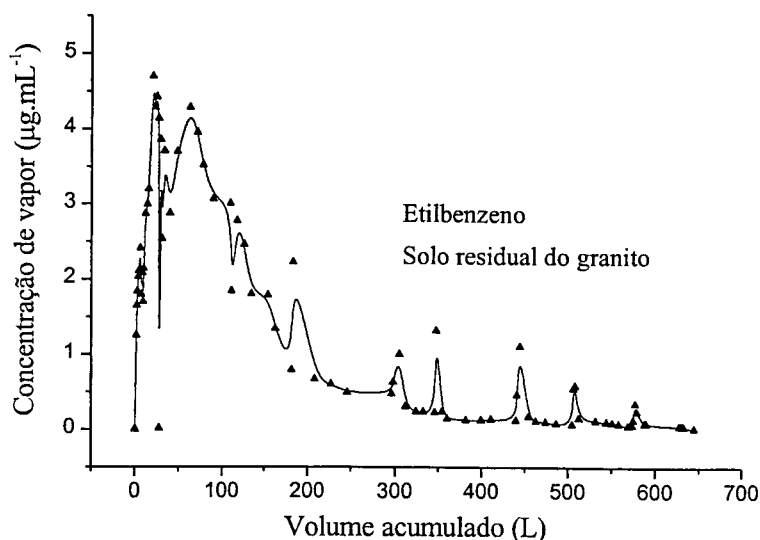


Figura 10.29 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.

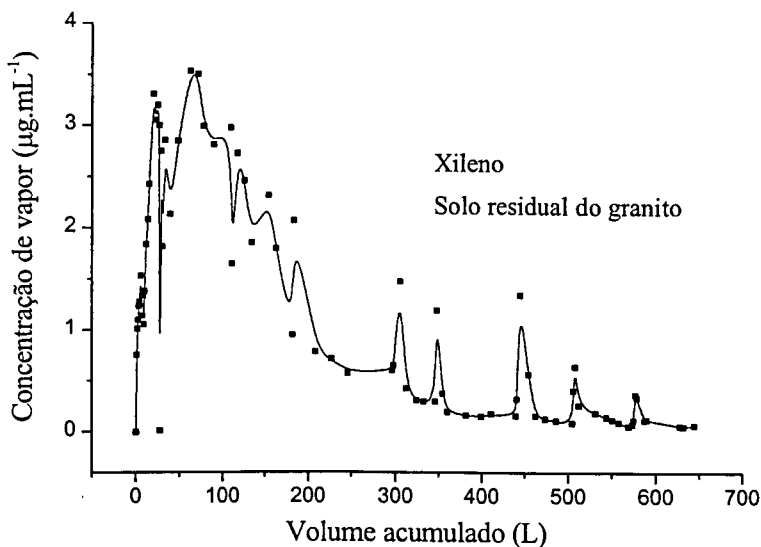


Figura 10.30 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.

As figuras anteriores permitem salientar que a concentração máxima de benzeno extraído no vapor resultante da ventilação do solo é de $24,8 \text{ mg.L}^{-1}$, tendo sido alcançada ao fim de 88 min de ensaio e após ter passado pela amostra 13,9 L de ar. Para o tolueno, a referida concentração foi de $10,1 \text{ mg.L}^{-1}$, atingida ao fim de 245 min e após ter passado pelo provete 20,4 L de ar. No caso do etilbenzeno foi de $4,7 \text{ mg.L}^{-1}$, obtida também ao fim do período de 245 min e após a

acumulação de um volume de ar de 20,4 L. A concentração máxima para o o-xileno foi de 3,5 mg.L^{-1} , atingida aos 634 min e após o solo ter sido ventilado por um volume de 62,5 L de ar.

O benzeno atingiu a linha de remoção residual aos 100 L de volume de ar ventilado no provete. O tolueno atingiu o mesmo limite aos 210 L, enquanto o etilbenzeno e o o-xileno alcançaram-no ao fim de 350 L de volume acumulado de ar ventilado.

Nas Figuras 10.31 e 10.32 é comparado o comportamento dos diferentes compostos.

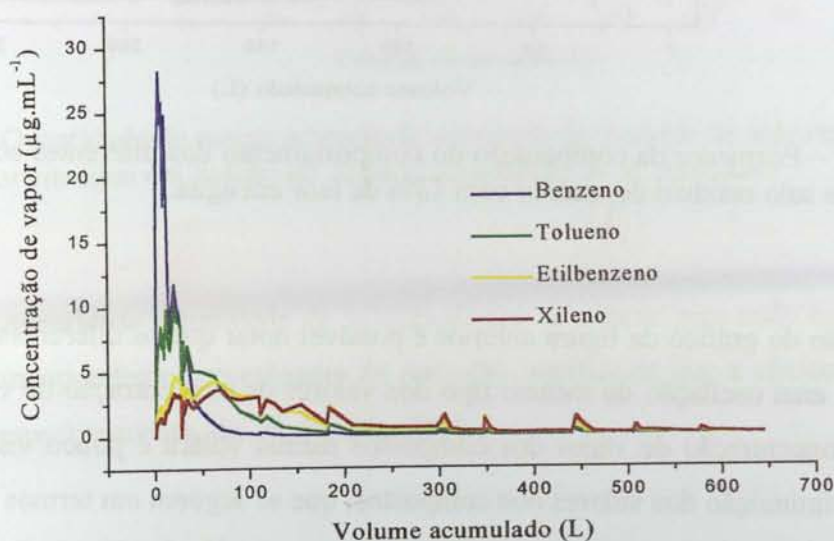


Figura 10.31 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.

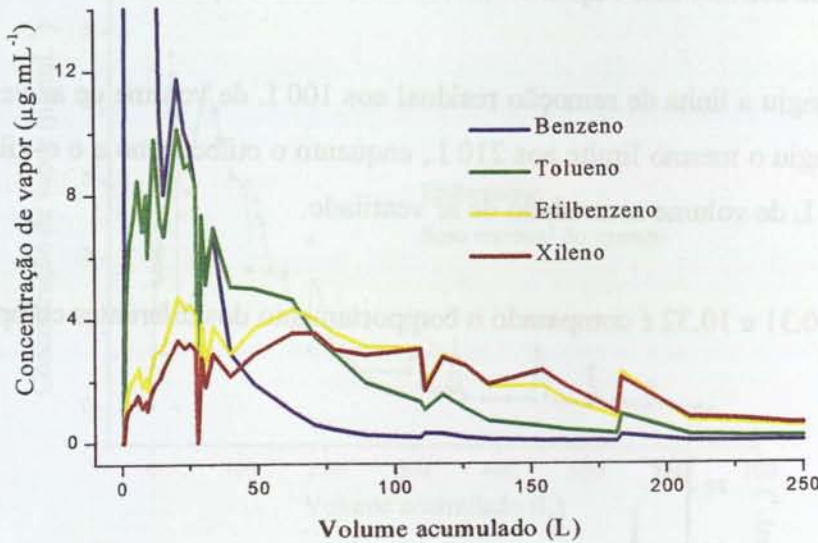


Figura 10.32 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de solo residual do granito com 13% de teor em água.

Da observação do gráfico da figura anterior é possível notar que os diferentes compostos sofrem em conjunto uma oscilação do mesmo tipo dos valores de concentração de vapor. A subida dos valores da concentração de vapor dos compostos menos volátil é pouco visível. Nota-se antes que não há diminuição dos valores dos compostos, que se seguem em termos de volatilidade, em relação aos que se vão esgotando, mas há antes uma tendência para a estabilização antes do decréscimo.

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES

Integraram-se os valores da concentração de vapor de BTEX no vapor extraído, tendo-se obtido a quantidade acumulada de substância removida, como já tinha sido feito para o tratamento dos resultados dos outros ensaios. A quantidade acumulada de substância de BTEX extraída, expressa em massa, em função do volume acumulado de ar ventilado é apresentada na Figura 10.32.

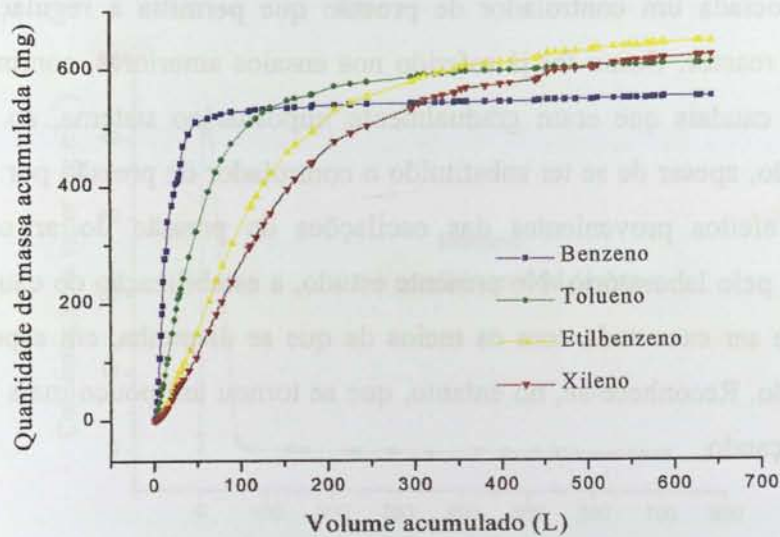


Figura 10.33 – Quantidade de massa acumulada removida do provete de solo residual do granito com 13% de teor em água em função do volume acumulado de ar ventilado.

Convertendo a quantidade acumulada de substância que se obteve para cada um dos compostos de BTEX na correspondente percentagem de remoção, verifica-se que a eficiência da extração de BTEX foi, respectivamente, de 25, 28, 30 e 29%.

10.7 – SOLO RESIDUAL DO XISTO

O solo residual do xisto foi ensaiado em provete de material com 1,3% de teor em água, com peso volúmico aparente de $15,12 \text{ kN.m}^{-3}$ e em provete de material com 5% de teor em água, com peso volúmico aparente de $16,18 \text{ kN.m}^{-3}$.

10.7.1 – Solo Residual do Xisto com 1,3% de Teor em Água

O ensaio de ventilação realizado no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água decorreu durante 20 dias. A dopagem tinha acontecido cerca de mês e meio antes do início do ensaio.

O ensaio foi iniciado com um caudal de 50 mL.min^{-1} , sendo reduzido gradualmente com o avanço da descontaminação até valores próximos de 10 mL.min^{-1} (vd. Figura 10.34). A

ventilação do provete foi assegurada pela linha de ar comprimido do laboratório, à qual se encontrava associada um controlador de pressão que permitia a regulação do caudal de ar introduzido no reactor. Como foi já referido nos ensaios anteriores, continuaram a verificar-se oscilações nos caudais que eram gradualmente impostos ao sistema, ao longo do tempo de descontaminação, apesar de se ter substituído o controlador de pressão por outro que permitisse minimizar os efeitos provenientes das oscilações de pressão do ar comprimido que era disponibilizada pelo laboratório. No presente estudo, a estabilização do caudal mostrou ser uma tarefa difícil de ser executada com os meios de que se dispunha, em especial no arranque da descontaminação. Reconhece-se, no entanto, que se tornou um pouco mais fácil à medida que o ensaio foi avançando.

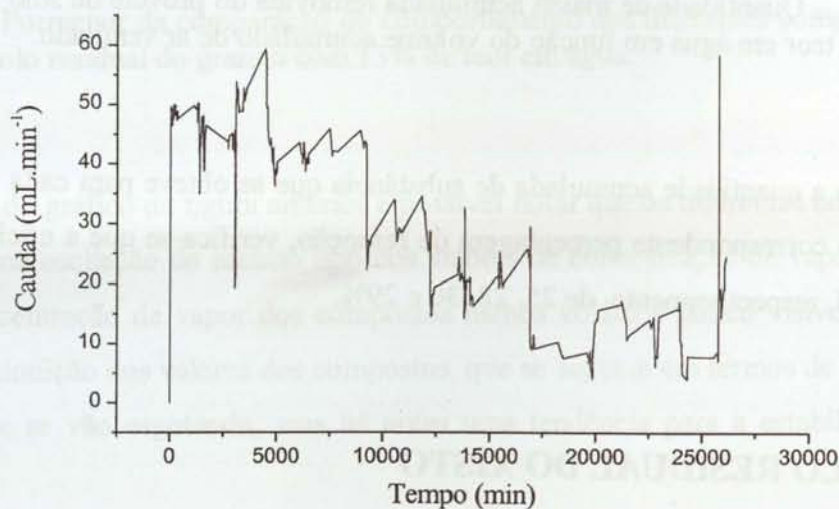


Figura 10.34 – Variação do caudal de ar durante o ensaio do solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.

As recolhas de ar ventilado foram realizadas na ampola de amostragem do sistema e de seguida foram submetidas à análise cromatográfica para quantificar o teor de BTEX extraído. Por tratamento conveniente destes resultados, foi possível determinar a concentração de BTEX nas fracções de vapor resultantes da ventilação do solo. A sua dependência com o volume acumulado de ar ventilado encontra-se representada nas Figuras 10.35 a 10.38 para cada um dos compostos de BTEX.

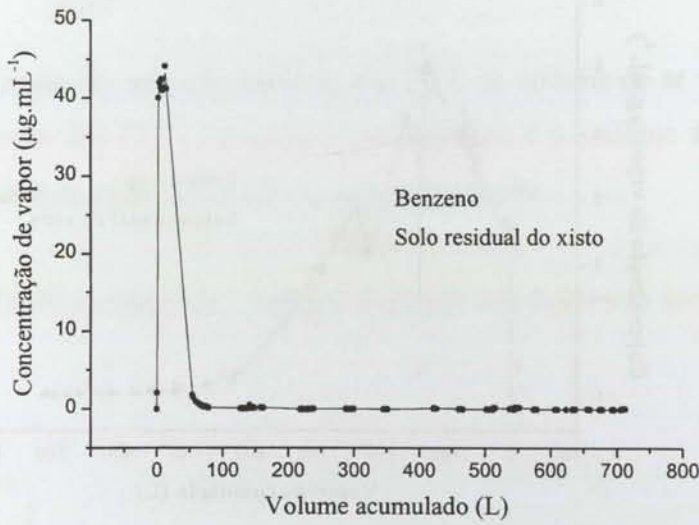


Figura 10.35 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.

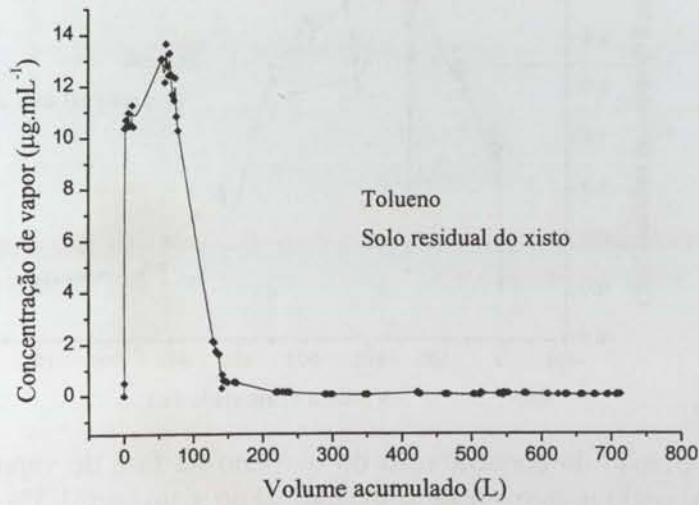


Figura 10.36 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.

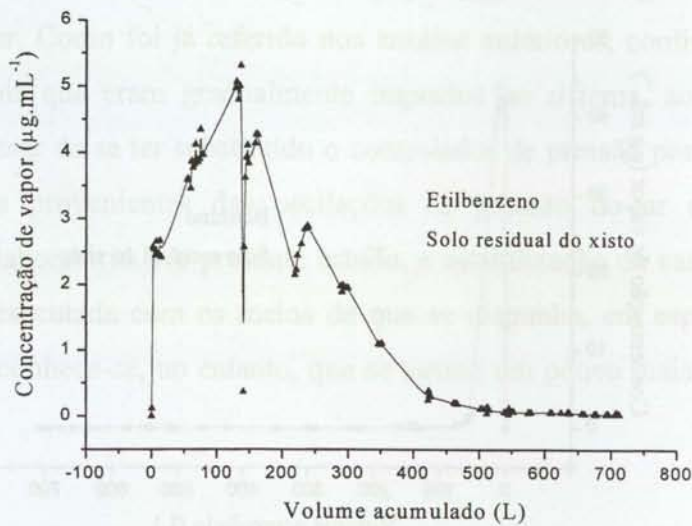


Figura 10.37 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.

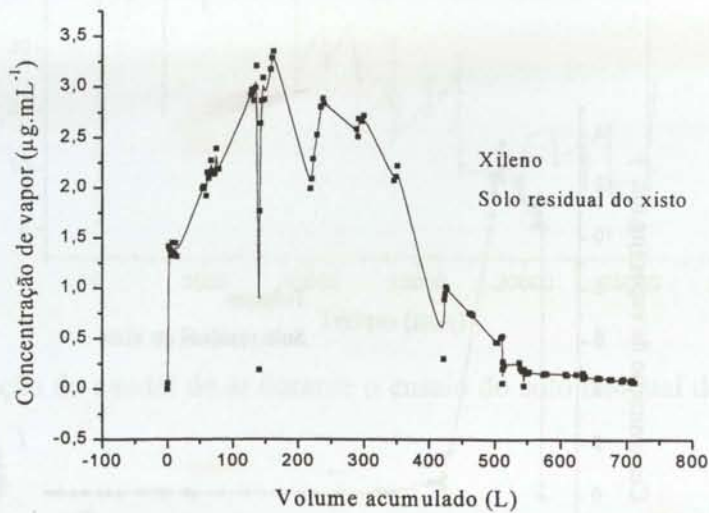


Figura 10.38 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.

As figuras anteriores permitem salientar que a concentração máxima de benzeno no vapor resultante da ventilação do solo é de $44,2 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo atingida ao fim de 259 min de ensaio e após ter passado pela amostra 13,4 L de ar. Por sua vez, a concentração máxima do tolueno é de $13,7 \text{ mg.L}^{-1}$, tendo sido alcançada ao fim de 1263 min, e após ter passado pelo provete 61,4 L de ar. Para o etilbenzeno, a concentração máxima decresce para o valor de $5,3 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo alcançada depois de decorrido o período de 2935 min e após 136,6 L de ar ter passado pelo

provete. Por fim, a concentração máxima do o-xileno é ainda mais baixa e igual a $3,4 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo conseguida aos 3489 min e após 162,5 L de ar ter passado pelo provete.

O benzeno atingiu o limite de remoção residual aos 72 L de volume de ar ventilado no provete. O tolueno atingiu-o perto dos 214 L, enquanto o etilbenzeno e o o-xileno alcançaram-no após a ventilação de um volume de ar de 427 e 516 L, respectivamente.

Nas Figuras 10.39 e 10.40 é comparado o comportamento dos diferentes compostos.

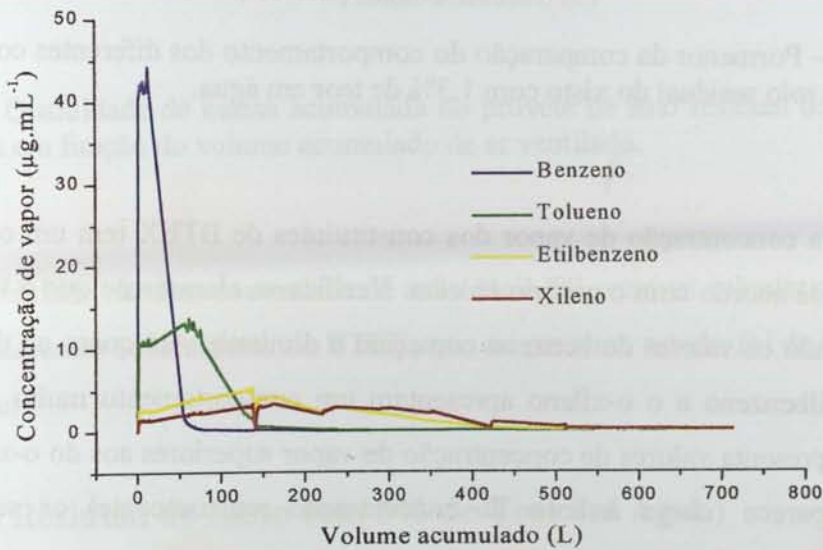


Figura 10.39 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.

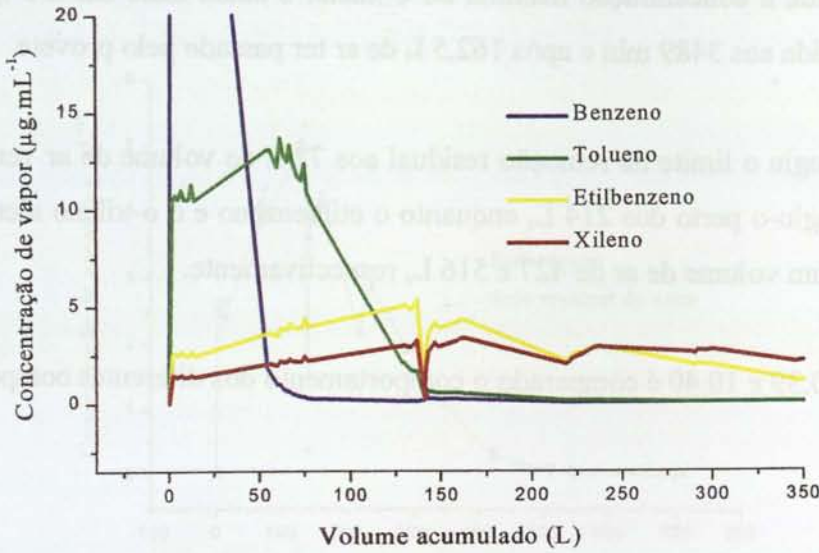


Figura 10.40 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de solo residual do xisto com 1,3% de teor em água.

Neste ensaio a concentração de vapor dos constituintes de BTEX tem um comportamento que está bastante de acordo com o critério teórico. Verifica-se claramente que o tolueno inicia o seu aumento quando os valores de benzeno começam a diminuir. Até quase ao desaparecimento do tolueno, o etilbenzeno e o o-xileno apresentam um comportamento muito semelhante, mas o etilbenzeno apresenta valores de concentração de vapor superiores aos do o-xileno. Só quando o tolueno desaparece (chega à linha de concentração remanescente) os valores do o-xileno ultrapassam os do etilbenzeno.

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES

As concentrações de BTEX no vapor extraído foram integradas para o volume de ar acumulado, no sentido de se obter a quantidade acumulada de substância removida, como já tinha sido feito no tratamento dos resultados dos ensaios anteriores. A quantidade acumulada de substância extraída, expressa em massa, em função do volume acumulado de ar ventilado é apresentada na Figura 10.41.

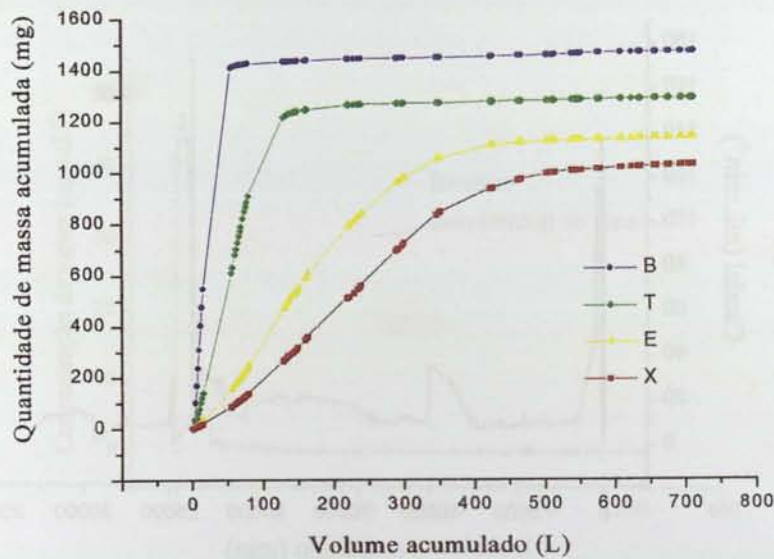


Figura 10.41 – Quantidade de massa acumulada no provete de solo residual de xisto com 1,3% de teor em água em função do volume acumulado de ar ventilado.

A partir da quantidade máxima acumulada de substância foi possível calcular a percentagem de remoção dos diferentes constituintes de BTEX, que no presente estudo foi de 67, 59,52 e 47%, respectivamente.

10.7.2 – Solo Residual do Xisto com 5% de Teor em Água

O ensaio de ventilação realizado no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água decorreu durante 25 dias, tendo estado parado 5,5 dias, não contabilizados nos dias de ensaio. A dopagem ocorreu cerca de dois meses antes do início do ensaio.

O ensaio foi iniciado com um caudal de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, decrescendo posteriormente para um valor médio de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (vd. Figura 10.42 e 10.43). A ventilação do solo foi assegurada pela linha de ar comprimido existente no laboratório.

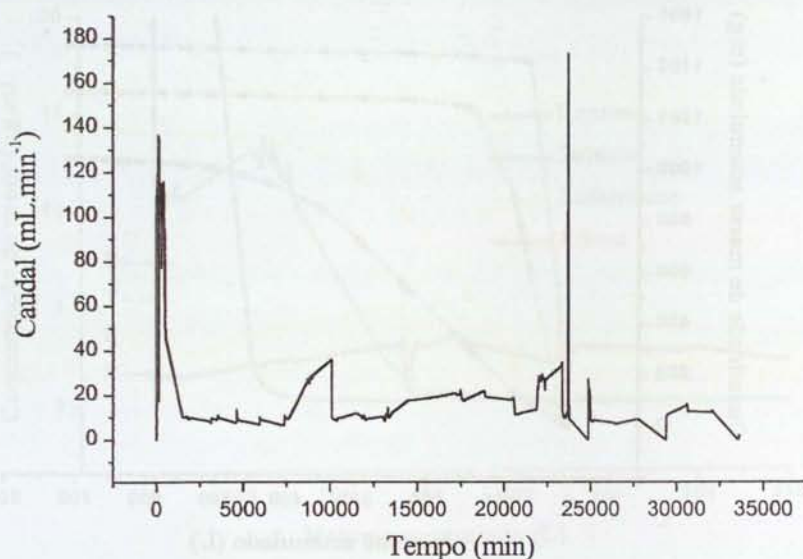


Figura 10.42 – Variação do caudal de ar durante o ensaio do solo residual do xisto com 5% de teor em água.

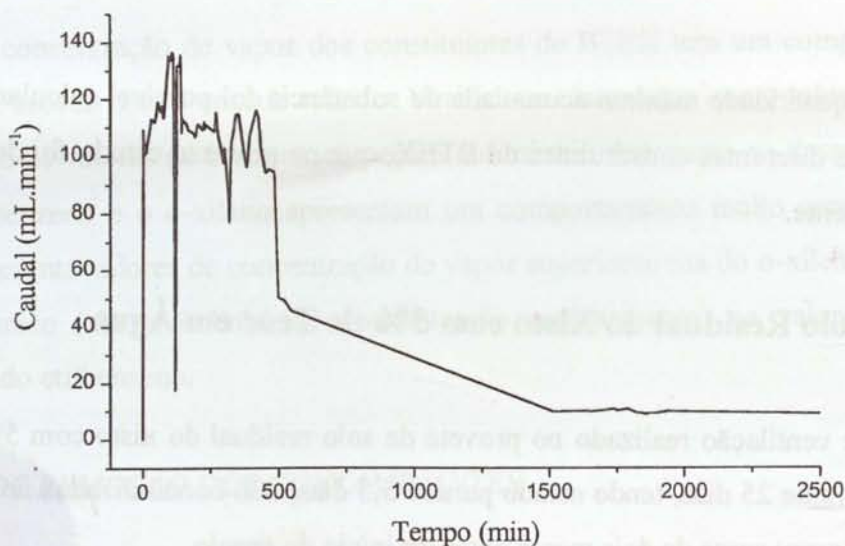


Figura 10.43 – Pormenor da variação do caudal de ar durante o ensaio do solo residual do xisto com 5% de teor em água.

A partir da análise cromatográfica das amostras de ar resultante da ventilação do solo e que foram recolhidas nas ampolas de amostragem do sistema foi possível determinar, tal como foi exemplificado anteriormente para outros ensaios, a concentração de BTEX ao longo do avanço da descontaminação. Nas Figuras 10.44 a 10.47 encontram-se representadas a variação da concentração de cada composto de BTEX em função do volume acumulado de ar ventilado.

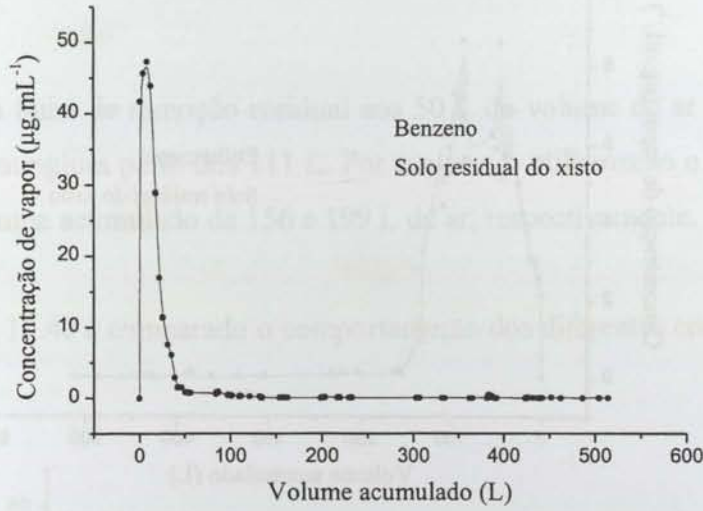


Figura 10.44 – Variação da concentração do benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.

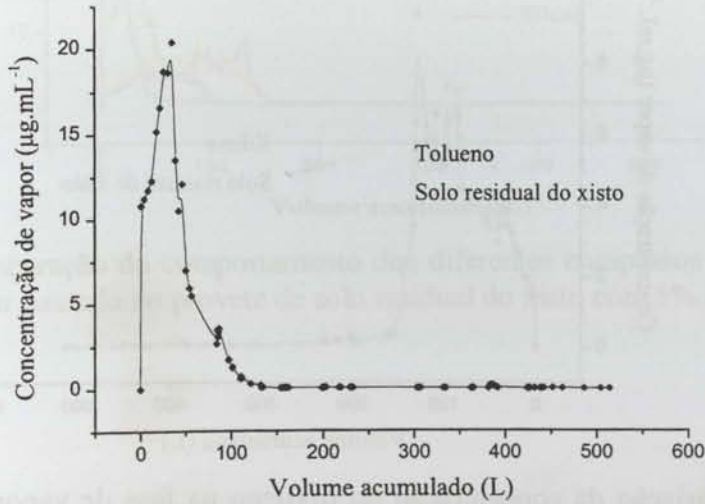


Figura 10.45 – Variação da concentração do tolueno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.

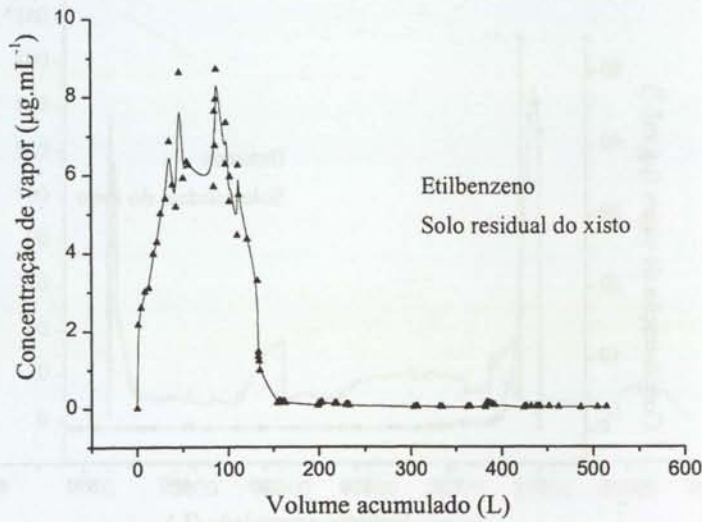


Figura 10.46 – Variação da concentração do etilbenzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.

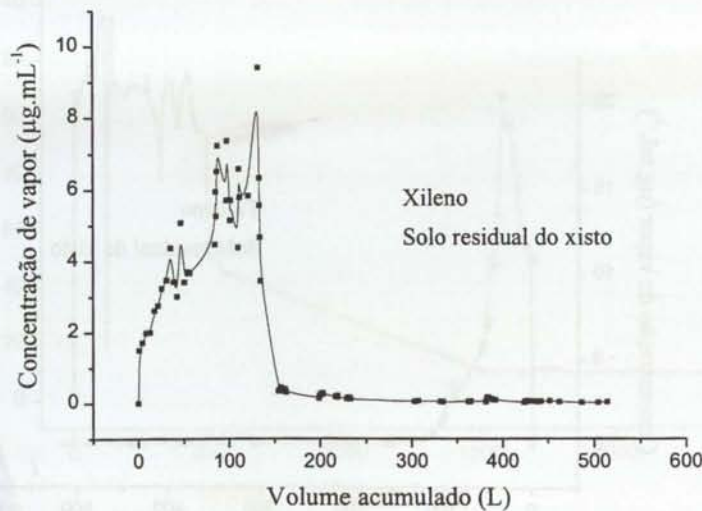


Figura 10.47 – Variação da concentração do o-xileno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.

Da observação das figuras anteriores é possível verificar que a concentração máxima de benzeno no vapor extraído foi de $47,3 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo atingida ao fim de 78 min de ensaio e após ter passado pela amostra 8,6 L de ar. Para o tolueno observou-se a concentração máxima de $20,4 \text{ mg.L}^{-1}$, que foi alcançada ao fim de 319 min e após ter passado pelo provete 35,2 L de ar. No caso do etilbenzeno, o valor máximo da concentração é de $8,7 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo atingido ao fim de 1939 min e após 86,9 L de ar ter passado pelo provete. O o-xileno alcançou o valor máximo de

concentração de $9,4 \text{ mg.L}^{-1}$ ao fim de 7327 min e após a passagem de um volume de 132,5 L de ar.

O benzeno atingiu a linha de remoção residual aos 50 L de volume de ar ventilado no provete, enquanto o tolueno atingiu-a perto dos 111 L. Por sua vez, o etilbenzeno e o o-xileno atingiram-na ao fim de um volume acumulado de 156 e 199 L de ar, respectivamente.

Nas Figuras 10.39 e 10.40 é comparado o comportamento dos diferentes compostos.

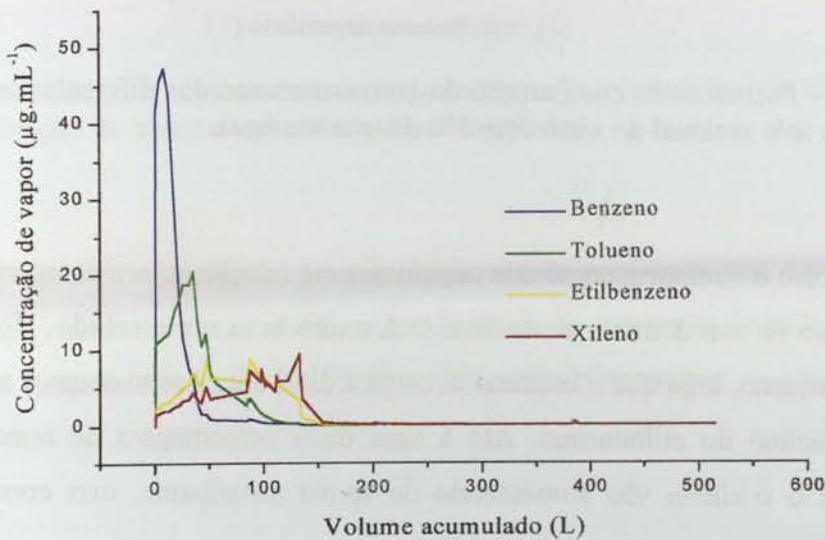


Figura 10.48 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume total de ar passado no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.

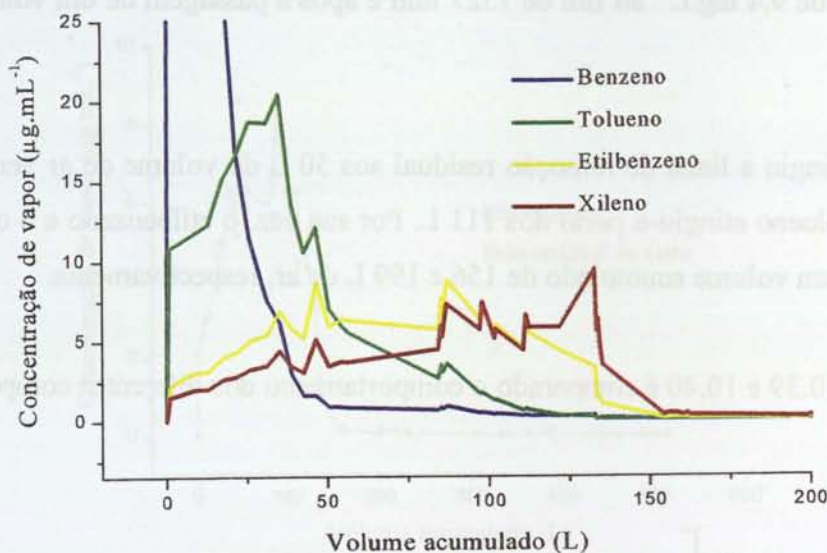


Figura 10.49 – Pormenor da comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água.

No presente caso o comportamento dos compostos em relação ao seu desaparecimento da fase de vapor e quanto ao seu domínio nesta fase está muito bem representado. Nota-se plenamente o aumento do tolueno, logo que o benzeno começa a diminuir. Assim como o aumento do o-xileno com o decréscimo do etilbenzeno. Até a uma dada percentagem de remoção do tolueno, o etilbenzeno e o o-xileno vão aumentando de forma semelhante, mas com superioridade dos valores do etilbenzeno.

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES

Integraram-se os valores da concentração de BTEX no vapor extraído em ordem ao volume acumulado de ar ventilado, com o objectivo de se obter a quantidade acumulada de substância removida. A quantidade acumulada de BTEX extraída, expressa em massa, em função do volume acumulado de ar ventilado é apresentada na Figura 10.50.

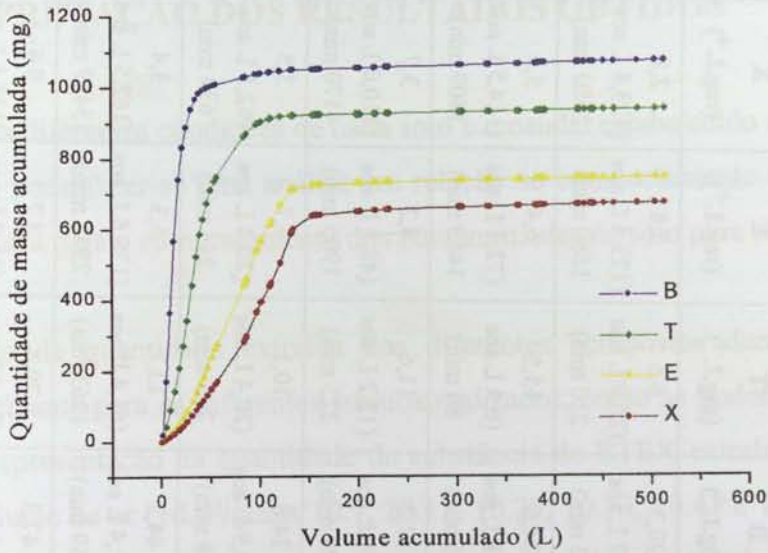


Figura 10.50 – Quantidade de massa acumulada no provete de solo residual do xisto com 5% de teor em água em função do volume acumulado de ar ventilado.

Convertendo a quantidade acumulada de substância obtida para cada um dos compostos de BTEX em percentagens de remoção, obtém-se a eficiência da extracção de cada composto, que no presente ensaio toma os valores de 49, 43, 34 e 31%, respectivamente.

RESUMO

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de descontaminação (vd. Tabela 10.4) é possível concluir que em todos os solos o benzeno é o composto mais facilmente removido e com maior percentagem de extracção. Relativamente a esta percentagem verifica-se uma excepção para o solo residual do granito com 13% de teor em água. Quanto aos volumes de ar necessários para alcançar a concentração remanescente são também bastante inferiores em relação a todos os outros compostos, para todos os solos.

Tabela 10.4 – Resumo dos resultados dos ensaios de descontaminação realizados nos diferentes solos

Material	Remoção B (%)	Remoção T (%)	Remoção E (%)	Remoção X (%)	Vol. lb B (L)	Vol. lb T (L)	Vol. lb E (L)	Vol. lb X (L)	C _v máx B (mg.L ⁻¹)	C _v máx T (mg.L ⁻¹)	C _v máx E (mg.L ⁻¹)	C _v máx X (mg.L ⁻¹)
Areia (w = 0 %)	37	34	32	30	100	220	392	392	20,3 (3,7 L aos 42 min)	6,5 (20,9 L aos 210 min)	2,8 (123,8 L aos 1680 min)	2,8 (123,8 L aos 1680 min)
Areia (w = 5 %)	47	45	35	33	100	419	545	545	34,6 (3,8 L aos 45 min)	15,5 (6,9 L aos 80 min)	6,4 (72,1 L aos 1469 min)	5,5 (114,5 L aos 1809 min)
Granito (w = 3 %)	30	25	17	17	50	78	125	148	37,2 (6,8 L aos 120 min)	11,6 (12,2 L aos 225 min)	4,2 (48,8 L aos 1905 min)	3,7 (110,0 L aos 4170 min)
Granito (w = 13 %)	25	28	30	29	100	210	350	350	24,8 (13,9 L aos 88 min)	10,1 (20,4 L aos 245 min)	4,7 (20,4 L aos 245 min)	3,5 (62,5 L aos 634 min)
Xisto (w = 1,3 %)	67	59	52	47	72	214	427	516	44,2 (12,4 L aos 259 min)	13,7 (61,4 L aos 1263 min)	5,3 (136,6 L aos 2935 min)	3,4 (162,5 L aos 3489 min)
Xisto (w = 5 %)	49	43	34	31	50	111	156	199	47,3 (8,6 L aos 78 min)	20,4 (35,2 L aos 319 min)	8,7 (86,9 L aos 1939 min)	9,4 (132,5 L aos 7327 min)

lb - linha de base de concentração residual; C_v máx B = 98,6 mg.L⁻¹; C_v máx T = 28,3 mg.L⁻¹; C_v máx E = 9,0 mg.L⁻¹; C_v máx X = 6,4 mg.L⁻¹

10.8 – INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Tendo em conta as diferentes condições de cada solo e o caudal estabelecido durante o ensaio de descontaminação, pode fazer-se uma análise em relação ao comportamento dos contaminantes, no geral, e uma outra para o comportamento dos contaminantes de solo para solo.

O comportamento da quantidade extraída dos diferentes compostos durante o período de ventilação é semelhante para os diferentes ensaios realizados, como se poderá confirmar através dos gráficos da representação da quantidade de substância de BTEX extraída em cada provete em função do volume de ar (vd. Figuras 10.9, 10.17, 10.25, 10.33, 10.41 e 10.50). O benzeno é invariavelmente o primeiro contaminante a atingir o máximo de quantidade extraída e a ordem pela qual os restantes compostos alcançam as respectivas quantidades máximas vai seguindo a ordem da volatilidade de BTEX (vd. Tabela 3.3). Esta mesma sequência também se verifica para os valores das quantidades máximas que se extraem nos diferentes ensaios, sendo maior para o benzeno e menor para o o-xileno. Pontualmente, notam-se algumas exceções como acontece com o benzeno no ensaio com o solo residual do granito com 13% de teor em água, em que a sua quantidade máxima extraída é inferior à do tolueno. Este facto é explicado pela forte tendência com que o benzeno é adsorvido nas condições em que este solo tem 13% de teor em água, tal como foi referido na Secção 9.5.2.2.

Nas Figuras 10.51 a 10.54 encontram-se sistematizados os comportamentos da quantidade extraída de cada contaminante nos diferentes ensaios realizados.

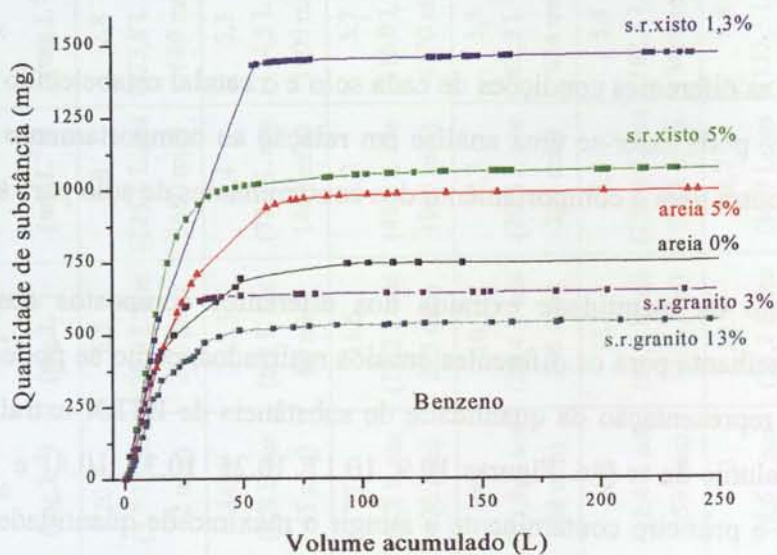


Figura 10.51 – Sistematização dos comportamentos da quantidade extraída de benzeno para as diferentes simulações.

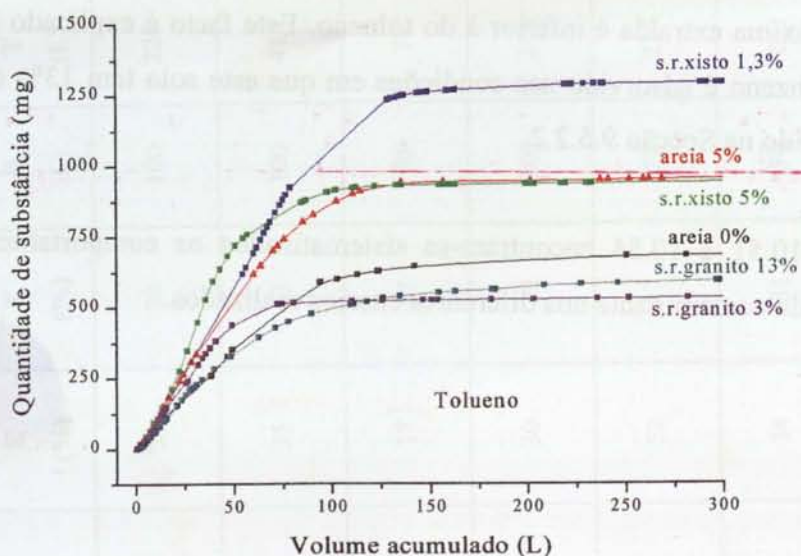


Figura 10.52 – Sistematização dos comportamentos da quantidade extraída de tolueno para as diferentes simulações.

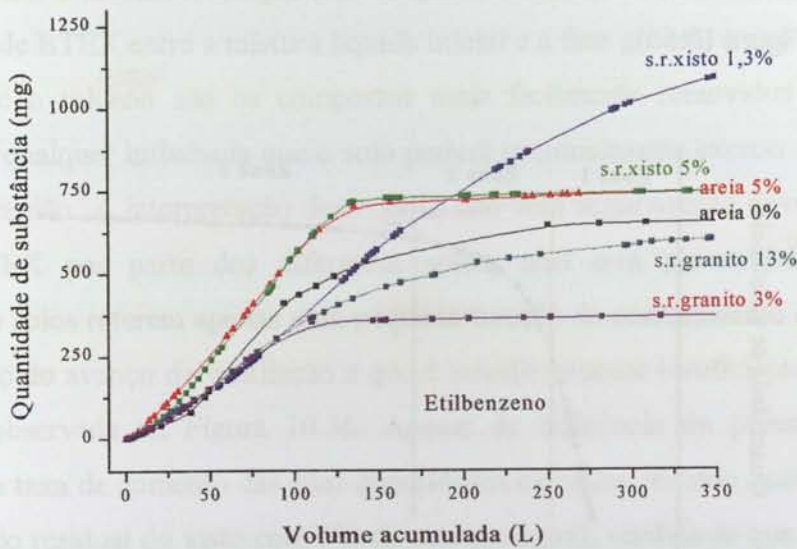


Figura 10.53 – Sistematização dos comportamentos da quantidade extraída de etilbenzeno para as diferentes simulações.

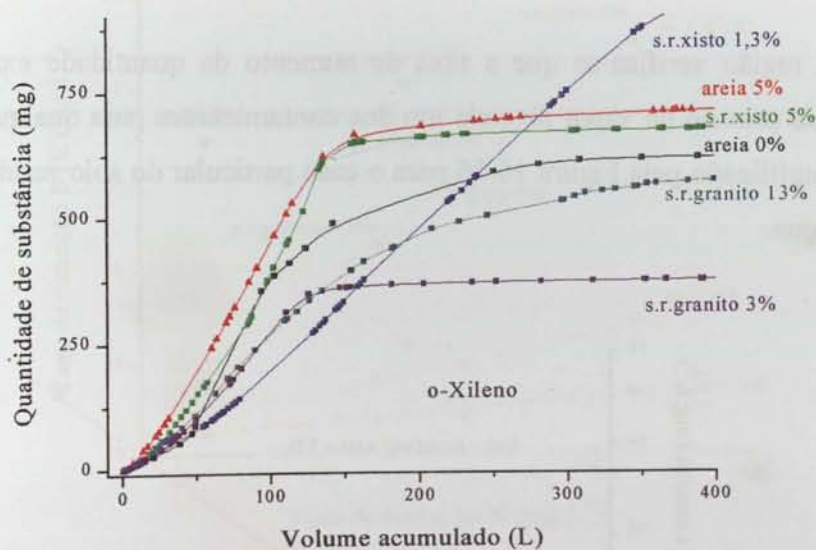


Figura 10.54 – Sistematização dos comportamentos da quantidade extraída de o-xileno para as diferentes simulações.

A análise das figuras anteriores permite salientar que a extração de BTEX com o avanço da ventilação do solo pode ser dividida em 3 regiões distintas. A primeira situa-se na zona inicial e é caracterizada por o avanço da extração apresentar um comportamento linear. A segunda ocorre entre o limite anterior e o início da zona em que a extração de contaminante permanece

constante, enquanto a terceira identifica-se com a zona em que o contaminante permanece constante (cf. Figura 10.55).

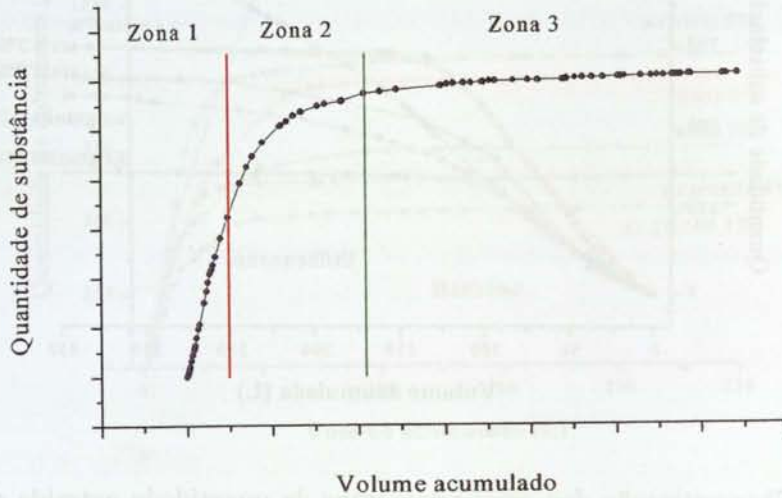


Figura 10.55 – As três regiões distintas em que podem ser divididas as curvas de quantidade de substância extraída do contaminante com o avanço da ventilação.

Na primeira região verifica-se que a taxa de aumento da quantidade extraída é linearmente dependente da pressão de vapor de cada um dos contaminantes para qualquer solo ensaiado, tal como é exemplificado pela Figura 10.56 para o caso particular do solo residual do xisto com 5% de teor em água.

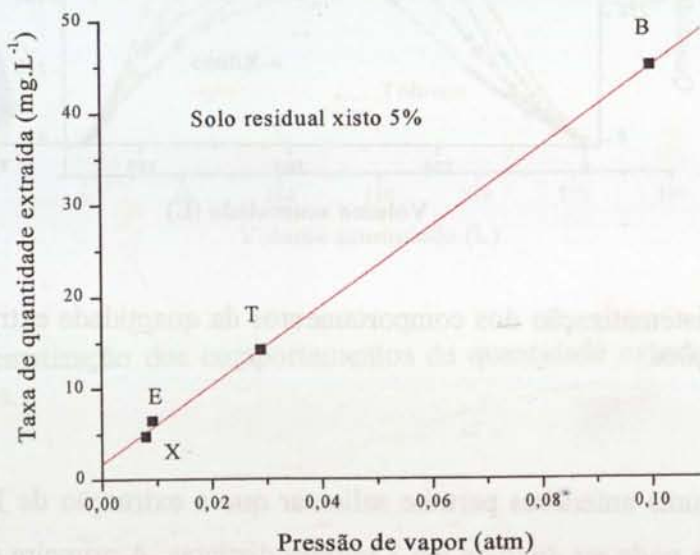


Figura 10.56 – Relação entre a taxa de quantidade extraída de BTEX e a pressão de vapor para o solo residual do xisto com 5% de teor em água.

Este comportamento é revelador de que a extracção de contaminante nesta região é controlada pela distribuição de BTEX entre a mistura líquida inicial e a fase gasosa, o que explica por que é que o benzeno e o tolueno são os compostos mais facilmente removidos nesta fase. Esta conclusão exclui qualquer influência que o solo poderá eventualmente exercer sobre a extracção de BTEX nesta região. A interpretação deste facto não será seguramente devido à ausência de retenção de BTEX por parte dos diferentes solos, mas será provavelmente atribuído à circunstância dos solos reterem apenas uma pequena fracção de contaminante que existe na fase de vapor no início do avanço da ventilação e que é manifestamente insuficiente para inviabilizar a dependência observada na Figura 10.56. Apesar da influência da pressão de vapor dos contaminantes na taxa de aumento das suas quantidades extraídas ter sido exemplificada apenas para um solo (solo residual do xisto com 5% de teor em água), verifica-se que essa dependência estende-se aos restantes solos. Com o objectivo de ilustrar a referida dependência num só gráfico, representaram-se as taxas de aumento da quantidade extraída de BTE para todos os solos ensaiados em função das respectivas taxas obtidas para o o-xileno (vd. Figura 10.57).

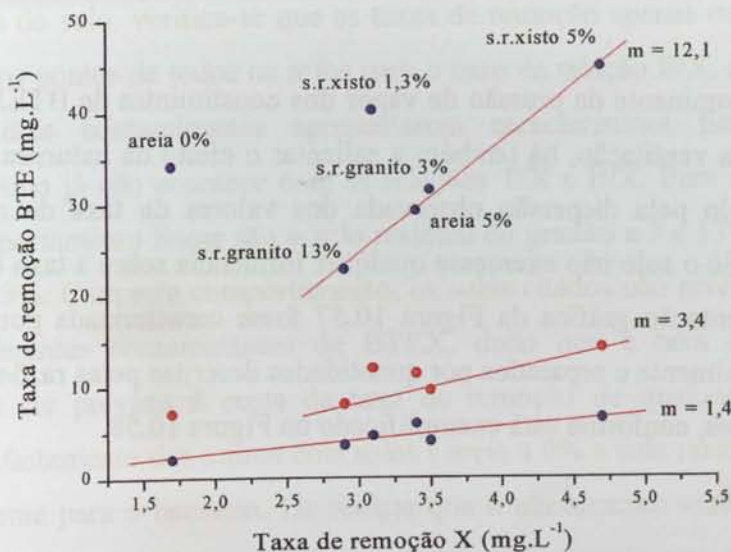


Figura 10.57 – Relação entre as taxas de remoção de BTE e de o-Xileno para a zona 1 e para todas as simulações realizadas.

O o-xileno foi seleccionado para referência por ser a espécie mais retida e por apresentar as menores taxas de remoção. Esta representação permite confirmar que a pressão de vapor é o factor limitante da extracção de contaminante durante a fase inicial de ventilação, uma vez que os declives das funções lineares representadas na Figura 10.57 são descritos pelas razões entre as

pressões de vapor dos compostos considerados. Assim, a representação gráfica das taxas de remoção do etilbenzeno relativamente às do o-xileno origina um declive de 1,4, enquanto a razão das suas pressões de vapor é de 1,2. O mesmo acontece para o tolueno e para o benzeno apesar da maior dispersão das taxas de remoção. No caso do tolueno, a dependência entre a taxa de remoção dos dois compostos (T/X) conduz a um declive de 3,4, enquanto a razão entre as suas pressões de vapor é de 3,6. Para o benzeno, a influência da pressão de vapor continua a observar-se, apesar de se registar um afastamento de dois solos a este comportamento. O declive proveniente da representação gráfica das taxas de remoção B/X é de 12,1, enquanto a razão entre as suas pressões de vapor é de 12,0.

A interpretação adicional que pode ser feita às linhas representadas na Figura 10.57 em termos de declive é a seguinte: a influência que o etilbenzeno sofre e que é proveniente dos diferentes solos é semelhante à influência que o o-xileno também sofre nesses mesmos solos, mas denotando uma maior variação; essa variação aumenta para o tolueno e mais ainda para o benzeno. Estas relações reflectem as influências do contaminante nos resultados da simulação laboratorial.

Sobre o efeito dominante da pressão de vapor dos constituintes de BTEX nas taxas de remoção na fase inicial da ventilação, há também a salientar o efeito da natureza do solo, que na Figura 10.57 é traduzido pela dispersão observada dos valores da taxa de remoção dos diferentes contaminantes. Se o solo não exercesse qualquer influência sobre a taxa de remoção, esperar-se-ia que a representação gráfica da Figura 10.57 fosse caracterizada por três grupos de pontos alinhados verticalmente e separados por quantidades descritas pelas razões das pressões de vapor dos contaminantes, conforme está exemplificado na Figura 10.58.

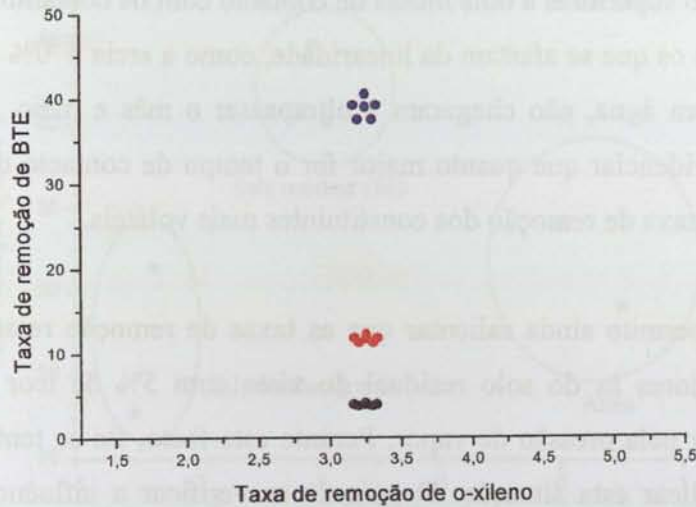


Figura 10.58 – Relação entre as taxas de remoção de BTE e de o-Xileno para a zona 1 na ausência da influência do solo.

Quanto à influência do solo, verifica-se que as taxas de remoção apenas conseguem obter uma relação linear com os pontos de todos os solos para o caso da relação E/X, o que se fica a dever ao facto destes dois contaminantes apresentarem características físico-químicas muito semelhantes. O mesmo já não acontece com as relações T/X e B/X. Para estes casos, os solos que mantêm o comportamento linear são o solo residual do granito a 3 e 13%, areia a 5% e solo residual do xisto a 5%. Com este comportamento, os solos citados não revelam capacidade para discriminar os diferentes contaminantes de BTEX, dado que a taxa de remoção de um contaminante pode ser prevista à custa da taxa de remoção de qualquer um dos restantes contaminantes. O afastamento dos outros dois solos (areia a 0% e solo residual do xisto a 1,3%) torna-se mais evidente para o benzeno. De realçar que o afastamento verifica-se para os solos que apresentam menor teor em água e também menor teor de argila, mas este segundo aspecto parece totalmente secundário. O que se confirma é a circunstância dos solos com menor teor de água conseguirem discriminar os constituintes de BTEX, ao reterem bastante menos os contaminantes mais voláteis (tolueno e benzeno), o que está de acordo com as isotérmicas de adsorção apresentadas no capítulo anterior.

Outro facto que poderá ser importante referir e que de alguma forma poderá explicar o afastamento dos dois solos ao comportamento geral é o tempo que os BTEX permanecem no interior do reactor antes de se iniciar a remoção. Conforme se pode julgar a partir da observação

da Tabela 10.3, os solos que se situam na Figura 10.57 sobre a recta relativa ao benzeno têm períodos de tempo superiores a dois meses de contacto com os contaminantes antes do início dos ensaios, enquanto os que se afastam da linearidade, como a areia a 0% de teor em água e o xisto a 1,3% de teor em água, não chegaram a ultrapassar o mês e meio. Esta constatação poderá eventualmente evidenciar que quanto maior for o tempo de contacto dos contaminantes com o solo maior será a taxa de remoção dos constituintes mais voláteis.

A Figura 10.57 permite ainda salientar que as taxas de remoção relativas ao solo residual do granito são inferiores às do solo residual do xisto com 5% de teor em água, o que não se consegue explicar pela pressão de vapor. Perante este facto, foi-se tentar encontrar outro factor que pudesse explicar esta situação. Depois de se verificar a influência de outros parâmetros relacionados com o presente trabalho, como por exemplo o teor em argila, a superfície específica e as isotérmicas de adsorção, chegou-se à conclusão que a permeabilidade intrínseca do solo poderia ser a responsável por essa observação.

Utilizando a fórmula de Hazen, conforme mencionado no Capítulo 2 [Equações (2.4) e (2.5)], obteve-se para os diferentes solos as permeabilidades intrínsecas conforme a Tabela 10.5.

Tabela 10.5 – Permeabilidades intrínsecas para os diferentes provetes de solo utilizados nas simulações laboratoriais

	Solo residual do xisto w = 1,3%	Solo residual do xisto w = 3%	Solo residual do granito w = 3%	Solo residual do granito w = 13%	Areia w = 0%	Areia w = 5%
Permeabilidade intrínseca (m ²)	11,7×10 ⁻⁹	9,1×10 ⁻⁹	4,5×10 ⁻¹⁰	3,1×10 ⁻¹⁰	1,0×10 ⁻⁶	3,2×10 ⁻⁶

A representação das taxas de remoção do benzeno na fase inicial da ventilação para todas as simulações realizadas com os diferentes solos em função da permeabilidade intrínseca encontra-se sistematizada na Figura 10.59.

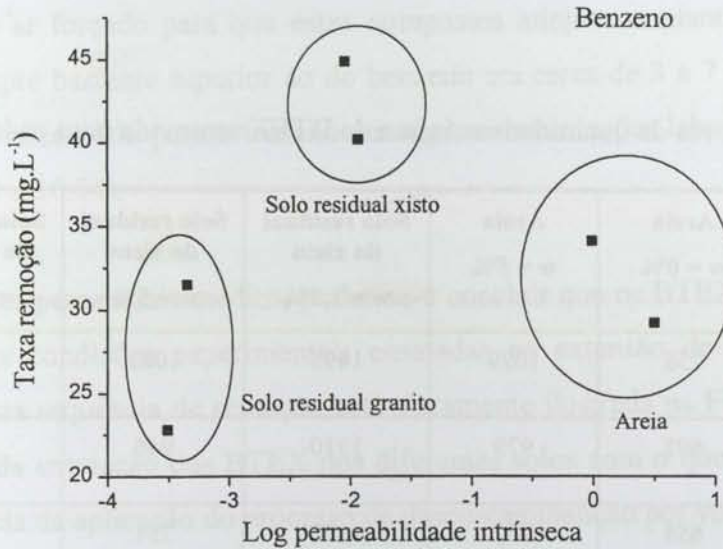


Figura 10.59 – Relação da taxa de remoção do benzeno em função do logaritmo da permeabilidade intrínseca para os diferentes grupos de solos.

A figura mostra que a sequência das taxas de remoção do benzeno para os solos residuais do granito e do xisto segue a ordem da permeabilidade intrínseca desses solos. Apesar da areia não respeitar essa ordem, está-se em crer que esse comportamento se deve às condições impostas na simulação experimental, como por exemplo é o único solo que é usado na forma desidratada e o teor de 5% em água atribui-lhe um número de camadas de água muito superior ao que o mesmo teor confere para os solos residuais do xisto e do granito.

A zona 2 corresponde à fase intermédia situada entre a zona 1 e a zona 3 e é caracterizada pela diminuição progressiva da taxa de remoção de cada um dos contaminantes (cf. Figura 10.55). À medida que a taxa de remoção tende assintoticamente para zero, a evolução da quantidade de substância tende a permanecer constante, aproximando-se da zona 3. A diminuição da taxa de remoção dos contaminantes é provocada, por um lado, pela diminuição progressiva da concentração dos contaminantes na fase de vapor em consequência do contaminante na mistura líquida inicial se ter esgotado e, por outro, à lenta cedência dos contaminantes que se encontram nas fases aquosa e adsorvida para a fase gasosa.

Por último, a zona 3 identifica-se com a parte final dos ensaios de remoção de BTEX. É caracterizada pela quantidade de substância removida de contaminante permanecer praticamente constante com o avanço da ventilação, o que leva a que seja identificada com a quantidade

máxima de substância extraída (vd. Figura 10.55). Estes valores encontram-se sistematizados na Tabela 10.6.

Tabela 10.6 – Valores da quantidade máxima de BTEX removida para cada tipo de simulação

	Areia w = 0%	Areia w = 5%	Solo residual do xisto w = 1,3%	Solo residual do xisto w = 5%	Solo residual do granito w = 3%	Solo residual do granito w = 13%
Benzeno (mg)	758	1029	1495	1083	665	556
Tolueno (mg)	692	979	1310	946	540	612
Etilbenzeno (mg)	658	767	1173	751	371	648
o-Xileno (mg)	631	740	1100	690	376	629

Conforme se pode verificar através desta Tabela, as quantidades de substância extraída estão longe de se aproximar das quantidades de substância injectadas nos reactores onde se efectuaram os ensaios de descontaminação para as diferentes condições simuladas. Por essa razão, alguns dos ensaios foram prolongados durante muito mais tempo depois do patamar da extracção ter sido atingido, na expectativa de se poderem obter maiores quantidades de substâncias extraídas, o que não veio a acontecer.

O benzeno é o composto mais facilmente removido e com maior quantidade de substância extraída para todos os solos ensaiados, com excepção da simulação com solo residual do granito com 13% de água. Por sua vez, o tolueno apresenta quantidades finais de substância extraída inferiores à do benzeno para todos os solos, com excepção do solo residual do granito com 13% de teor em água. Os volumes de ar necessários para a remoção máxima desta substância são sempre superiores em cerca de duas a quatro vezes o volume de ar necessário para o benzeno, com excepção do solo residual do granito com 3% de teor em água, que é de apenas 1,5 vezes (vd. Tabela 10.4 e Figuras 10.51 a 10.54).

Os valores de remoção percentual são bastante próximos para o etilbenzeno e o o-xileno, apesar do etilbenzeno apresentar uma ligeira tendência para ser extraído em maior quantidade do que o o-xileno. No entanto, ambos os contaminantes são menos extraídos do que o tolueno e o

benzeno, com excepção do ensaio realizado com o solo residual do granito a 13% de teor em água. O volume de ar forçado para que estes compostos atinjam a quantidade de substância remanescente é sempre bastante superior ao do benzeno em cerca de 3 a 7 vezes, mas bastante próximo do volume necessário para o tolueno em algumas simulações laboratoriais (vd. Tabela 10.4 e Figuras 10.51 a 10.54).

Em termos de valores percentuais médios, poder-se-á concluir que os BTEX são removidos dos solos estudados nas condições experimentais ensaiadas na extensão de 43, 39, 33 e 31%, respectivamente. Esta sequência de remoção está claramente ilustrada na Figura 10.60, onde se compara o avanço da extracção dos BTEX nos diferentes solos com o que se observa na areia seca em consequência da aplicação do processo de descontaminação por ventilação.

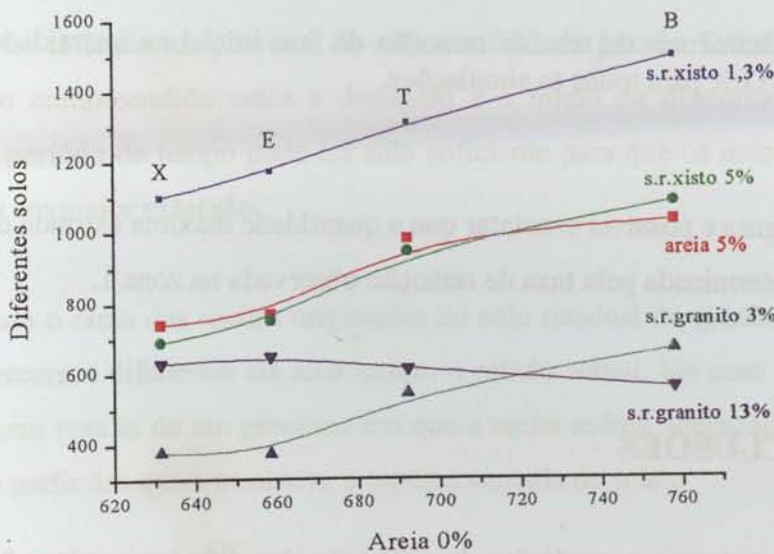


Figura 10.60 – Comparação da capacidade de retenção de BTEX nos diferentes solos com o seu poder de retenção na areia com 0% de teor em água.

Apesar da zona 1 contribuir largamente para a obtenção destes resultados, verifica-se que a pressão de vapor dos constituintes e a taxa de remoção observada nesta zona não conseguem explicar a remoção percentual acima indicada. Apenas para o benzeno se constata que a sua taxa de remoção observada na zona 1 influencia a quantidade máxima de substância extraída, em especial quando esta quantidade é inferior a 800 mg, tal como documenta a Figura 10.61.

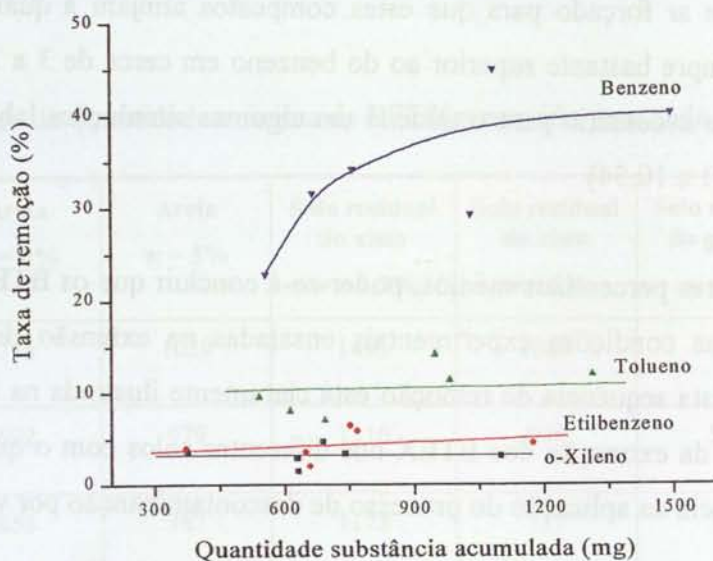


Figura 10.61 – Influência da taxa de remoção da fase inicial na quantidade de substância total acumulada de BTEX para todas as simulações.

Nesta mesma figura é possível constatar que a quantidade máxima extraída dos outros compostos BTEX, não é determinada pela taxa de remoção observada na zona 1.

10.9 – CONCLUSÕES

A influência da natureza e condições de utilização dos diferentes solos não é totalmente clara, como se desejaria neste trabalho, apesar de se poder evidenciar de forma genérica que o teor em água, quando muito baixo ou elevado dificulta a remoção e que a retenção no solo residual do granito é superior à retenção no solo residual do xisto.

Isto acontece apesar do xisto ter sido o solo que apresentou maior capacidade de adsorção nos ensaios de contaminação (isotérmicas), no entanto nos ensaios de descontaminação não é aquele que, como se suporia, apresenta menor percentagem de remoção ou maior dificuldade de descontaminação, pese embora as condições dos ensaios numa e noutra simulação não serem exactamente as mesmas.

A responsabilidade deste comportamento é atribuído à forma como as moléculas de água interactuam com os minerais de cada um dos solos para as quantidades de água utilizada. Por outro lado, salienta-se também que o solo residual do granito ao ser misturado com a água tende a formar agregados (aglutinar-se) com maior facilidade do que o solo residual do xisto, o que dificulta a adsorção dos contaminantes nos ensaios realizados durante o estudo da contaminação. Acresce ainda o facto das partículas do solo residual do granito serem mais irregulares e apresentarem uma superfície menos polida, o que pode favorecer a existência de locais de adsorção com diferentes energias.

A contribuir para a maior aglutinação das partículas do solo residual do granito pode estar o maior teor de argila, apesar de não existir uma diferença muito significativa para o solo residual do xisto.

Além do que já foi referido, os provetes do solo residual do granito foram aqueles em que o período de tempo compreendido entre a dopagem e o início da descontaminação foi mais prolongado. Este período de tempo pode ter sido suficiente para que os mecanismos de difusão pudessem ocorrer em maior extensão.

Acrescente-se ainda o facto das rochas originárias do solo residual do granito e do solo residual do xisto terem percursos diferentes até alcançarem o estado actual. No caso do solo residual do granito a sua origem resulta de um processo em que a rocha sofreu alterações tão profundas em maior extensão, a partir das quais se obteve a espessa camada de solos.

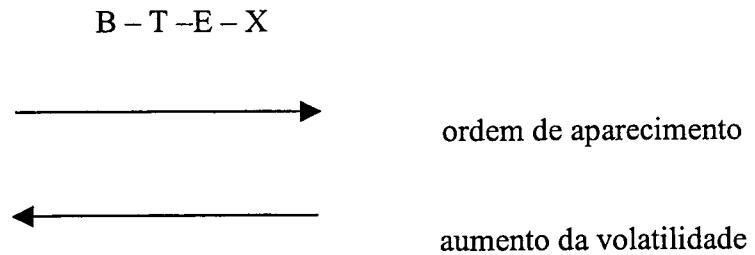
A situação da areia é um pouco atípica, estando compreendida entre o comportamento dos solos residuais do granito e do xisto. Por um lado, apresenta uma situação de desidratação e noutra corresponde a uma situação em que as partículas estão largamente revestidas por água (cerca de 800 camadas de água) onde a retenção na interface gás/água e a dissolução na água tem o papel dominante, não se apresentando nenhuma situação intermédia que poderia evidenciar esse seu carácter atípico como se de um material inerte se tratasse, como foi o objectivo da sua utilização.

Independentemente da influência que a natureza do solo exerce sobre a descontaminação de BTEX, verifica-se que a quantidade de substância removida em função do volume de ar que atravessa o solo é descrita por três fases distintas.

A fase inicial é governada pela distribuição dos compostos BTEX da fase líquida para a fase de vapor e controlada pela pressão de vapor desses compostos. Uma fase intermédia caracterizada pelo esgotamento da fase líquida e governada pela contribuição dos contaminantes distribuídos pelas diferentes fases do meio e que se comportam de uma forma lábil. Por último, a fase final ou de patamar que se pode prolongar por um período indeterminado e que é governada pela cinética lenta de desadsorção dos contaminantes.

Relativamente ao mencionado para a primeira fase existe excepção para os solos secos (areia com 0% de teor em água e solo residual do xisto com 1,3% de teor em água) em que a extracção dos compostos mais voláteis (benzeno e tolueno) relativamente aos menos voláteis (etilbenzeno e o-xileno) não é descrita pela razão das suas pressões de vapor.

A ordem de aparecimento de BTEX no decurso dos ensaios de descontaminação segue a ordem da volatilidade desses compostos, isto é o mais volátil aparece em primeiro lugar.



Por sua vez, a eficiência da remoção do BTEX segue, em geral, a mesma sequência

$$B > T > E > X$$

Quando os teores em água são muito elevados, a sequência anterior sofre alterações podendo verificar-se a inversão da posição dos contaminantes mais voláteis pelos menos voláteis.

O teor em água influencia em vários aspectos a descontaminação dos solos por ventilação. Quando é muito baixo, o poder do solo para reter BTEX aumenta, sobretudo para as espécies menos voláteis. Quando é elevado, a retenção de BTEX aumenta, não por efeito directo do solo, mas por dissolução parcial de BTEX e/ou, eventualmente, por adsorção destas espécies à superfície da água.

Por outro lado, a permeabilidade ao ar do solo é um factor muito importante e condiciona o tipo de interacção que pode existir entre a fase percolante (ar) e os contaminantes nas diferentes fases. É apontada como a principal causa para a obtenção de níveis de remoção mais baixos para o solo residual do granito do que para o solo residual do xisto.

Por último, refere-se que a globalidade dos resultados obtidos evidencia que o tempo de contacto de BTEX com o solo até ao início da descontaminação dificulta a remoção

CAPÍTULO 11

CONSIDERAÇÕES FINAIS

11.1 – CONCLUSÕES

O trabalho apresentado no âmbito desta Dissertação de Doutoramento em Ciências de Engenharia reflecte a consciência que existe no LNEC dos problemas de Impacte Ambiental, em geral, e os relacionados com os solos contaminados, em particular. A preocupação em enveredar por áreas científicas tão actuais, além de ser uma necessidade, acaba por ser uma exigência da própria sociedade moderna. Outras Instituições, como a FCUP e a FEUP, partilham da mesma opinião o que permitiu uma colaboração primordial num trabalho multifacetado e pluridisciplinar, como o apresentado.

O tema escolhido tentou ir de encontro à necessidade actual do grande problema de solos contaminados por combustíveis. Este é sem dúvida uma das grandes preocupações dos países desenvolvidos, especialmente daqueles dependentes quase na totalidade das suas reservas aquíferas.

O trabalho da dissertação desenvolveu-se segundo duas direcções principais. Uma das direcções esteve fortemente relacionada com o trabalho de índole química, enquanto a outra se debruçou

no aspecto geológico e geotécnico dos solos. A interligação destas áreas de conhecimento permitiu que o estudo experimental dos solos contaminados fosse realizado num âmbito interdisciplinar, com a vantagem de possibilitar a avaliação conjunta dos aspectos químicos e geotécnicos que poderiam determinar o comportamento dos contaminantes no solo.

O estudo da contaminação, ou seja, do contacto e interacção dos contaminantes com o solo e o estudo da descontaminação por ventilação permitiram alargar o conhecimento nesta encruzilhada científica e fortalecer a capacidade de intervenção a vários níveis, quer seja o da escala de campo, por extrapolação do conhecimento adquirido, como o da intervenção de laboratório e de gabinete. Com estas ferramentas pretende contribuir-se para que as escolhas de soluções de reabilitação de locais com solos contaminados por gasolina seja feita com maior critério, a partir do momento em que se conhece a forma como os compostos se distribuem pelas fases do solo e como por algumas delas podem ser retidos.

Com esta preocupação deu-se à adsorção uma atenção relevante por ser um dos processos físico-químicos mais importantes que ocorre nos solos. A sua inclusão é obrigatória em todos os mecanismos interpretativos do comportamento de compostos orgânicos aromáticos em solos, por ter um efeito crítico no transporte, na reactividade e na biodisponibilidade dessas substâncias.

Durante o trabalho foram dados passos importantes na caracterização experimental da interacção dos contaminantes visados – BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) com diferentes tipos de solos em condições particulares que pretendiam simular diferentes condições *in situ*. Posteriormente, verificou-se de que modo as interacções destes contaminantes com o solo poderiam influenciar a descontaminação de solos por ventilação. Para o efeito, foram desenvolvidos sistemas para simulação física laboratorial desses comportamentos.

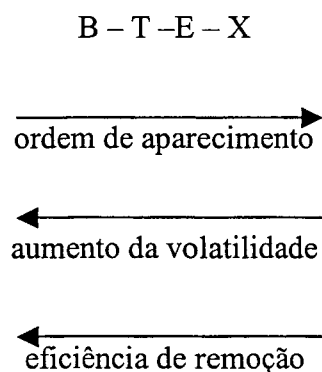
Os resultados alcançados deram respostas a algumas questões levantadas, nomeadamente a aplicabilidade da técnica de ventilação à recuperação de solos residuais não saturados e contaminados por gasolina, bem como a importância das características inerentes ao solo quer no processo de contaminação, como no de descontaminação. No entanto, a continuidade deste estudo permitirá encontrar outros factores que poderão estar a condicionar a descontaminação dos solos ensaiados e que por estarem pouco evidenciados não foram salientados.

Das principais conclusões alcançadas podem mencionar-se as seguintes:

- (i) A água do solo tem um poder nivelador na interacção dos BTEX com a matéria mineral dos solos.
- (ii) Solos com teor em água quase nulo podem adsorver os contaminantes de um modo mais intenso, sendo particularmente notável nos solos desidratados, que retêm fortemente os contaminantes.
- (iii) A quantidade de substância adsorvida é diferente nos solos com muito baixo teor em água, ou com teor em água inferior à cobertura total das partículas minerais, e para teor em água suficiente elevado para cobrir na totalidade as partículas minerais. Para o primeiro caso, a adsorção é em geral mais pronunciada de acordo com a sequência Xileno > Etilbenzeno > Tolueno > Benzeno. Enquanto no segundo caso, a situação é em geral inversa. A quantidade de substância retida e a sequência de adsorção é a seguinte: Benzeno > Tolueno > Etilbenzeno > Xileno, devido às características hidrofóbicas e da quantidade de substância dissolvida.
- (iv) A mineralogia do solo pode contribuir para a maior retenção dos contaminantes até dado teor em água, que possibilite que determinados minerais fiquem disponíveis para as moléculas dos contaminantes. Salienta-se também que o poder de aglutinação das partículas dos solos dificulta a adsorção dos contaminantes nos ensaios realizados durante o estudo da contaminação.
- (v) A influência da natureza e condições de utilização dos diferentes solos não é totalmente clara nos ensaios de descontaminação. A responsabilidade deste comportamento é atribuído à forma como as moléculas de água interactuam com os minerais de cada um dos solos para as quantidades de água utilizadas. Pode ainda acrescentar-se o facto de as rochas originárias dos solos terem sido sujeitas a percursos muito diferentes até alcançarem o estado actual. A situação da areia é um pouco atípica.
- (vi) Os maiores períodos de tempo compreendidos entre a dopagem e o início da descontaminação a que os provetes do solo residual do granito foram sujeitos pode ter sido suficiente para que os processos de difusão possam ocorrer em maior extensão. A globalidade dos resultados obtidos evidencia que o tempo de contacto de BTEX com o solo até ao início da descontaminação dificulta a remoção.

(vii) Independentemente da influência que a natureza do solo exerce sobre a descontaminação de BTEX, verifica-se que a quantidade de substância removida em função do volume de ar que atravessa o solo é descrita por três fases distintas.

(viii) A ordem de aparecimento dos BTEX no decurso dos ensaios de descontaminação segue a ordem do aumento da volatilidade desses compostos. Por sua vez, a eficiência da remoção de BTEX segue, em geral, a mesma sequência



(ix) Quando os teores em água são muito elevados, a sequência anterior sofre alterações podendo verificar-se a inversão da posição dos contaminantes mais voláteis pelos menos voláteis.

(x) A permeabilidade ao ar do solo é um factor muito importante e condiciona o tipo de interação que pode existir entre a fase percolante (ar) e os contaminantes nas diferentes fases. Ela é apontada como a principal causa para a obtenção de níveis de remoção mais baixos para o solo residual do granito do que para o solo residual do xisto.

Ao tentar extrapolar estas conclusões para as condições *in situ* dever-se-á ter presente que a eficiência da remoção por ventilação do solo depende da extensão do contacto do ar com as fases contaminadas. A adsorção de gases orgânicos no solo nas suas diferentes formas tende a reduzir a eficiência dos processos que contribuem para a remoção durante a ventilação. Para aumentar o poder de remoção nestas circunstâncias ter-se-ia que recorrer a variantes associadas à ventilação que permitissem uma maior transferência dos compostos BTEX para a fase gasosa. Em condições de campo ter-se-ia que recorrer a ar aquecido ou ao aquecimento do próprio solo por utilização de frequências rádio em casos com maior teor em água para facilitar a evaporação da água e dos compostos que nela se poderiam encontrar dissolvidos. No caso de solos muito secos dever-se-ia recorrer à utilização de ar com maior humidade relativa de modo a que pudesse ser

fornecido ao solo moléculas de água que competissem com as moléculas apolares e que acabassem por as remover parcialmente dos seus locais de retenção, com posterior arraste pelo fluxo gasoso. Em condições gerais ter-se-á que ter em atenção a evolução da concentração dos compostos na fase gasosa efluente, reduzindo gradualmente a velocidade de percolação do ar no solo, à medida que essa concentração for diminuindo. A partir do momento em que se deixa de detectar os compostos na fase gasosa efluente ou que essa passa a ser muito baixa dever-se-ia proceder a ventilação intermitente, com períodos de paragem suficientemente longos para permitir que se restabeleçam as condições de equilíbrio no meio a ser intervencionado, com o objectivo de conseguir uma maior extracção da quantidade de substâncias e de rentabilizar as operações.

Outro tipo de informação a ser considerado em casos reais é que esta técnica de tratamento deverá ser utilizada o mais cedo possível em situações de contaminação por estas substâncias voláteis ou outras semi-voláteis. Em derrames mais antigos a eficiência de remoção será menor e a quantidade remanescente no solo será superior.

Uma vez mais, um estudo vez confirmar que a permeabilidade do solo ao ar é um dos factores que deverão ser considerados em caso da opção desta técnica em aplicações de campo. Sempre que possível dever-se-á considerar a realização de ensaios pilotos para confirmar a sua aplicabilidade às condições existentes.

11.2 – DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

As matérias apresentadas ao longo dos diversos capítulos desta dissertação estão, certamente, longe de estarem esgotadas e muitas das tarefas levadas a cabo e/ou propostas não foram completamente exploradas, devido à escassez de tempo, para tratar um leque tão vasto de assuntos. Se por um lado se considera que o trabalho desenvolvido contribuiu para o avanço do conhecimento neste domínio, há ainda muitos outros aspectos a aprofundar e a investigar.

No que respeita à adsorção considera-se fundamental que estudos futuros contemplem os aspectos cinéticos da adsorção e da desadsorção.

Os resultados laboratoriais obtidos deverão ser comparados com a simulação numérica das situações simuladas laboratorialmente, de modo a verificar a convergência desses valores com os obtidos experimentalmente. Por sua vez, dever-se-á aferir quer os procedimentos laboratoriais, como o modelo numérico para que uma aplicação possa em algumas circunstâncias substituir a outra ou tornarem-se complementares.

O problema que ocorreu no sistema de contaminação impediu que os ensaios se realizassem de forma contínua em circuito fechado no sistema construído para esse efeito. Por esse motivo, considera-se importante que em trabalhos futuros os ensaios de contaminação dos mesmos solos possam ser realizados por essa via.

Para evitar o problema da utilização da bomba poder-se-ia recorrer a um sistema de câmara de ar e pistão para fazer avançar o ar em ambas as direcções no provete. Em continuidade e depois de alcançadas as condições planeadas, poder-se-ia proceder a ensaios em circuito aberto para simulação da descontaminação, com caudais mais estáveis e suficientemente compatíveis com o método analítico em termos de recolhas de análise e duração dessas análises.

Acrescente-se também a importância de encontrar formas mais expeditas para a análise destes compostos em laboratório para que se possa acompanhar mais convenientemente a evolução dos ensaios laboratorial e que simultaneamente se estipule hipóteses para a armazenagem segura de amostras que não possam ser imediatamente analisadas.

Por último, se possível, tentar arrancar com ensaios piloto *in situ* pela associação destas entidades intervenientes com uma empresa com experiência em furação e hidráulica que pretendesse enveredar por esta área de tratamento e de descontaminação de solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRIOLA, L.M. (1988) – “*Multiphase flow and transport models for organic chemicals: A review and assessment*”. EPRI , EA- 5976, Electric Power Research Institute. Palo Alto, Calif.
- ABRIOLA, L.M. e PINDER, G.F. (1985) – “*A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds: Part 2 Numerical simulation*”. Water Resource Research, Vol.21, nº1, pp. 11-18.
- ABRIOLA, L.M.; LANG, J. e RATHFELDER, K. (1997) – “*Michigan Soil Vapor Extraction Remediation (MISER) Model: A computer program to model soil vapor extraction and bioventing of organic chemicals in unsaturated geological material*”; U.S.EPA, EPA/600/R-97/099, Sept.; Office of Research and Development, Washington, DC.
- ACHER, A.J.; BODERIE, P. e JASON, B. (1989) – “*Soil Pollution by Petroleum Products. Part I – Multiphase Migration of Kerosene Components in Soil Columns*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol.4, pp. 333-345.
- ADAMSON, A.W. (1982) – “*Physical Chemistry of Surfaces*”. 4th ed.. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- AELION, C.M. (1996) – “*Impact of Aquifer Sediment grain size on petroleum hydrocarbon distribution and biodegradation*”. Journal of Contaminant Hydrology. Vol.22, pp. 109-121.
- ALBEN, K.T.; SHPIRT, E. e KACZMARCZYK, J.H. (1988) – “*Temperature Dependence of Trihalomethane Adsorption on Activated Carbon: Implications for Systems with Seasonal Variations in Temperature and Concentration*”. Environ. Sci. Technol., Vol.22, pp. 406-412.

- ALEXANDER, M. (1995) – Environ. Sci. Technol., vol.29, pp. 2713-2717.
- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT (1983) – Analytical Chemistry, Vol.55, p. 2210.
- ANDERSON, W.G. (1987) – “*Wettability Literature Survey. Part 6 – The Effects of Wettability on water-flooding*”. J. Pet. Technol., Dec., pp. 1605-1622.
- API (1994) – “*Transport and Fate of Non-BTEX Petroleum Chemicals in Soils and Groundwater*”. API n°4593 Health and Environmental Sciences Department, American Petroleum Institute, Washington, DC.
- API (1996) – “*A guide to the assessment and remediation of underground petroleum releases*”. API publication n° 1628, 3° ed., American Petroleum Institute, Washington, DC.
- ARAND, R.; LAM, T.; MASSRY, I.; BERLER, D.H.; MUZZIO, F.Z. e KOSSON, D.S. (1997) – “*Modeling and Experimental Validation of Volatile Organic Contaminant difussion through an unsaturated soil*”. Water Resources Research, Vol.33, n°4, pp. 599-609.
- ARMSTRONG, A.; RAINWATER, K.A. e VALLABHAN, C.V.G. (1997) – “*A finite diferrence model for soil vapor extraction: Mathematical development*”. Environmental Research at the Pantex Plant. Texas Techn. University, Water Resouces Center. Amarillo, TX.
- ARMSTRONG, J.E.; FRIND, E.O. e McCLELLAN, R.D. (1994) – “*Nonequilibrium mass transfer between the vapor, aqueous and soild phases in unsaturated soils during vapor extraction*”. Water Resources Research, Vol.30, n° 2, pp. 355-368.
- ASTM (1995a) – “*Standard Guide for Risk-Based Corrective Action at Petroleum Sites*”. American Society for Testing and Materials, E-1739-95.
- ATLAS, R.M. (1981) – “*Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: An environmental Perspective*”. Microbiological Reviews, Vol. 45, n°1, pp. 180-209.
- BAEHR, A.L. e HULT, M.F. (1991) – “*Evaluation of unsaturated zone air permeability through pneumatic tests*”. Water Resources Research, Vol.27, n° 10, pp. 2605-2617.
- BAEHR, A.L.; LON, C.J. e HULT, M.F. (1995) – “*An updated model of induced air flow in the unsaturated zone*”. Water Resources Research, Vol.31, n° 2, pp. 417-421.
- BAEHR, A.L. (1987) – “*Selective transport of hydrocarbons in the unsaturated zone due to aqueous and vapor phase partitioning*”. Water Resources Research, Vol.23, n°10, pp. 1926-1938.
- BAEHR, A.L.; HOAG, G.E. e MARLEY, M.C. (1989) – “*Removing volatile contaminants from the unsaturated by inducing advective air-phase transport*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol.4, pp. 1-26.
- BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. e ROTHBERG, T. (1986) – “*Adsorption of Organic Herbicides by Montmorillonite: Role of pH and Chemical Character of Adsorbate*”. Soil Science Society of America Proceedings, Vol.32, pp. 222-234.

- BANERJEE, D.K. e GRAY, M.R. (1997) – “*Analysis of hydrocarbon-contaminated soil by Thermal Extraction-Gas Chromatography*”. Environmental Science Technology, Vol. 31, nº 3, pp. 646-650.
- BARRIUSO, E.; BAER, U. e CALVET, R. (1992) – “*Dissolved of Organic Matter and adsorption-desorption of Dimefuron, Atrazine e Casrbetamide by soils*”. Journal of Environmental Quality, Vol.21, nº3, pp. 359-367.
- BATLEY, G.E. (1989) – “*Trace element speciation: Analytical Methods and Problems*”. CRC Press, Boca Raton.
- BAYARD, R. (1997) – “*Étude de l’absorption/désorption de polluants organiques dans le sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophenol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques*”. These présentéee devant L’ Institute National des Sciences Apliquées de Lyon pour obtenir de grade de docteur.
- BEAR, Y. (1972) – “*Dynamics of fluids in porous media*”. Elsevier. Amesterdam.
- BECKETT, G.D. e HUNTLEY, D. (1994) – “*Characterization of flow parameters controlling soil vapor extraction*”. Ground Water, Vol.32, nº 2, pp. 239-247.
- BIRD, R.B.; STEWARD, W.E. e LIGHTFOOT, E.N. (1960) – “*Transport Phenomena*”. John Wiley and Sons, NY.
- BLOES, M.B.; RATHFELDER, K.M. e MACKAY, D.M. (1992) – “*Laboratory studies of vapor extraction for remediation of contaminated soil*”. Em: Subsurface Contamination by Immiscible Fluids, pp. 255-262. Balkema, Rotterdam.
- BOBRA, M. e CALLAGHAN, S. (1990) – “*A Catalogue of Crude Oil and Oil Product Propreties (1990 version)*”. Environment Canada, Environmental Protection Directorate. Ottawa, Canada.
- BOSSERT, I. e BARTHA, R. (1984) – “*The Fate of Petroleum in the Soil Ecosystem*”. Petroleum Microbiology, editado por R.M. Atlas. MacMillan Publishing Co., NY.
- BOTELHO DA COSTA, J. (1985) – “*Caracterização e Constituição do Solo*”. 3ª edição. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- BOULDING, J.R. (1990) – “*Assessing the Geochemical fate of deep-well-injected hazardous waste: A reference guide*”. EPA/625/6-89/025a.
- BOULDING, J.R. (1995) – “*Practical handbook of soil, vadose zone, and ground-water contamination: assessment, prevention, and remediation*”. Lewis by CRC Press. USA.
- BOY, S.A.; MORTLAND, M.M. e CHIOU, C.T. (1988) – Soil Science Society of America Journal, Vol.52, pp. 652-657.
- BRIGGS, L.J. (1897) – “*The mechanics of soil moisture*”. U.S. Dept. Agr. Bur. Soils Bull., Vol. 10.

- BRUSSEAU, M.L. e RAO, P.S.C. (1989) – “*Sorption non-ideality during organic contaminant transport in porous media*”. Critical Review Environmental Control, Vol. 19, nº1, pp. 33-99.
- BRUSSEAU, M.L. e RAO, P.S.C. (1991) – “*Sorption kinetics of organic chemicals: methods, models and mechanisms*”. Em: Rates of soil chemical processes. SSSA special publication nº 27, pp. 281-302.
- BRUSSEAU, M.L. (1991) – “*Transport of Organic Chemicals by gas advection in structured or heterogeneous porous media: Development of a model and application to column experiments*”. Water Resources Research, Vol.27, nº12, pp. 3189-3199.
- BRUSSEAU, M.L. (1992) – “*Rate-limited mass transfer and transport of organic solutes in porous media that contain immobile immiscible organic liquid*”. Water Resources Research, Vol. 28, nº1, pp. 33-46.
- BUCKMAN, H.O. e BRADY, N.C. (1960) – “*The nature and properties of soils*”. 6ª edição. The Macmillan Company, New York.
- CALVET, R. (1984) – “*Behavior of pesticides in unsaturated zone. Adsorption and transport phenomenon*”. Em: Pollutants in porous media, B. Yaron, B. Dagan e G. Goldschmid (eds), pp. 143-151. Springer, Berlin Heidelberg, New York.
- CALVET, R. (1989) – “*Adsorption of organic chemicals in soils*”. Environmental Health Perspectives, Vol.83, pp. 145-177.
- CARSEL, R.F. e PARISH, R.S. (1988) – “*Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics*”. Water Resources Research, vol.24, nº5, pp. 755-769.
- CEC (1985) – “*Soil map of the European Communities, scale 1:1.000.000*”. Commission of the European Communities (DG VI), Luxemburg.
- CHAPMAN, S.W.; BYERLEY, B.T.; SMYTH, D.J.A. e MACKAY, D.M. (1997) – “*A pilot test of passive oxygen release for enhancement of in situ bioremediation of BTEX-contaminated ground water*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.17, pp. 93-105.
- CHEN, C. e THOMAS, D.M. (1994) – Journal of Environmental Quality, Vol.23, nº1, pp. 173-179.
- CHEN, C.; GREEN, R.E.; THOMAS, D.M. e KNUTESON, J.A. (1995) – “*Modeling 1,3 dichloropropene fumigant volatilization with vapor-phase advection in the soil profile*”. Environmental Science Technology, Vol.29, nº7, pp. 1816-1821.
- CHEN, Y.-M.; ABRIOLA, L.M.; ALVAREZ, P.J.J.; AMID, P.J. e VOGEL, T.M. (1992) – “*Modeling transport and biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material: Comparisons with experimental measurements*”. Water Resources, Vol.28, nº 7, pp. 1833-1847.
- CHEVALIER, L.R. e PETERSEN, J. (1999) – “*Literature review of 2-D laboratory experiments in NAPL flow, transport, and remediation*”. Journal of Soil Contamination, Vol.8, nº1, pp. 149-167.

- CHIOU, C.T.; PETERS, L.J. e FREED, V.H. (1979) – “*Physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds*”. Science, Vol.206, pp. 831-832.
- CHIOU, C.T.; PORTER, P.E. e SCHMEDDING, D.W. (1983) – “*Partition equilibria of non-ionic compounds between soil organic matter and water*”. Environmental Sciences and Technology, Vol.17, nº4, pp. 227-230.
- CHIOU, C.T. e SHOUP, T.D. (1985) – “*Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanisms and capacity*”. Environmental Sciences and Technology, Vol.19, nº12, pp. 1196-1200.
- CHIOU, C.T.; MALCOLM, R.L.; BRINTON, T.I. e KILE, D.E. (1986) – “*Water solubility enhancements of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.20, nº5, pp. 502-508.
- CHIOU, C.T.; PORTER, P.E. e SCHMEDDING, D.W. (1983) – “*Partition equilibria of nonionic compounds between soil organic matter and water*”. Environmental Sciences and Technologies, vol. 17, nº4, pp. 227-230.
- CHO, H.J. e JAFFÉ, P.R. (1990) – “*The volatilization of organic compounds in unsaturated porous media during infiltration*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol.6, pp. 387-410.
- CHO, J.S. e DIGIULIA, D.C. (1992) – “*Pneumatic pumping test for soil vacuum extraction*”. Environmental Progress, Vol.11, nº3, pp. 228-233.
- CHRISTENSEN, J.S. e ELTON, J. (1996) – “*Soil and groundwater pollution from BTEX*”. Groundwater Pollution Primer, CE 4594; Civil Engineering Department, Virginia Tech.. Documento eletrônico.
- CHRISTENSEN, L.O. e LARSEN, T.H. (1993) – “*Method for determining the age of diesel oil spills in the soil*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.13, pp. 142-149.
- CHU, W. e WINDAWY, H. (1996) – “*Control VOC's via catalyze oxidation*”. Chemical Engineering Progress, Vol.92, nº 37.
- COLLIN, M. e RASMUSON, A. (1988) – “*Comparison of gas diffusivity models for unsaturated porous media*”. Soil Science Society of America Journal, Vol.52, pp. 1559-1565.
- CONDIE, K.C. (1993) – “*Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales*”. Chemical Geology, Vol.104, pp. 1-37.
- CORAPCIOGLU, M.Y. e BAEHR, A.L. (1987) – “*A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products. Part I – theoretical considerations*”. Water Resources Research, Vol.23, nº1, pp. 191-200.
- COREY, A.T. (1986) – “*Air permeability*”. Em: “*Methods of soil analysis*”, Ed. por A. Klute, Part I, 2ª edição, Monog. 9. ASA e SSSA, Madison, WI.

- COTELO NEIVA, J.M. e CASTRO, T.L. (1950) – “*O granito de S. Gens e o jazigo de caulino da Senhora da Hora (Porto)*”. Memórias e Notícias, nº28, Coimbra, pp. 49-66.
- COTELO NEIVA, J.M.; NEIVA, A.M.R. e GODINHO, M.M. (1965) – “*Meteorização do granito em clima temperado quente – a alteração do granito de Pisões (Montalegre)*”. Memórias e Notícias, nº60, Coimbra, pp. 33-51.
- CREIGHTON, K. e RICHARDS, R. (1997) – “*Field screening technique for total petroleum hydrocarbons in soils*”. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, Vol.1, nº2, pp. 78-83.
- CRITTENDEN, J.C.; HUTZER, N.J.; GEYER, D.G.; ORAVITZ, J.L. e FRIEDMAN, G. (1986) – “*Transport of organic compounds with saturated groundwater flow: model development and parameter sensitivity*”. Water Resources Research, Vol.22, pp. 271-284.
- CROISE, J. e KALERIS, V. (1992) – “*Field measurements and numerical simulation of pressure drop during air stripping in the vadose zone*”. Em: Subsurface Contamination by Immiscible Fluids; K.U. Weyer (ed.), pp. 239-249. A.A. Balkema, Rotterdam.
- CULLIMORE, D.R. (1993) – “*Practical manual of ground water microbiology*”. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- CULVER, T.; SHOEMAKER, C. e LION, L. (1991) – “*Impact of vapor sorption on the subsurface transport of volatile organic compounds: a numerical model and analysis*”. Water Resources Research, Vol.27, nº9, pp. 2259-2270.
- CUSSLER, E.L. (1984) – “*Diffusion: mass transfer in fluid systems*”. Cambridge University Press, New York.
- CUSTODIO, E. e LLAMAS, M.R. (1976) – “*Hidrología subterránea*”; Tomo I. 1ª Ed.. Ediciones Omega, S.A., Barcelona.
- DAVIDSON, J. (1997) – Alpine environmental. Fort Collins, Colorado.
- DE WIEST, R.J.M. (1965) – “*Geohydrology*”. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. e ZUSSMAN, J. (1966) – “*Minerais constituintes das rochas – uma introdução*”. Ed. traduzida por Nabais Conde. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- DEMQUE, D.E.; BIGGAR, K.W. e HEROUX, J.A. (1997) – “*Land treatment of diesel contaminated sand*”. Canadian Geotechnical Journal, Vol.34, pp. 421-431.
- DINEEN, D.; SLATER J.P.; HICKS, P. e HOLLAND, J. (1990) – “*In situ biological remediation of petroleum hydrocarbons in unsaturated soil*”. Em: Petroleum Contaminated Soils, pp. 177-178, ed. P.T. Kostecki and E.J. Calabrese. Lewis, Chelsea, Michigan.
- DONALDSON, S.G.; MILLER, G.C. e MILLER, W.W. (1992) – “*Remediation of gasoline-contaminated soil passive volatilization*”. Journal of Environmental Quality, Vol.21, pp. 94-102.

- DUPONT, R.R. (1993) – “*Fundamentals of bioventing applied to fuel contaminated sites*”. Environmental Progress, Vol. 12, nº1, pp. 45-53.
- DURANT, N.D.; MYERS, V.B. e ECCLES, L.A. (1993) – “*EPA’s approach to vadose zone monitoring at RCRA facilities*”. Ground Water Monitoring Review, Vol. 13, pp. 151-158.
- DZOMBAK, D.A.; MOREL, F.M. (1990) – “*Surface complexation modeling*”, Wiley, New York.
- EDWARDS, K.B. e JONES, L.C. (1994) – “*Air permeability from pneumatic tests in oxidized fill*”. Journal of Environmental Engineering, Vol.120, nº 2, pp. 329-347.
- EEA (1995) – “*Europe’s environment. The dobris assessment*”. David Stanners and Philippe Bourdeau (eds). European Environmental Agency.
- EPA (1984) – “*Review of in-place treatment techniques for contaminated surface soils*”; Vol.I. Technical Evaluation. EPA-540/2-84-003a.
- EPA (1986a) – “*RCRA ground water monitoring technical enforcement guidance document*”. OSWER-9950.1, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- EPA (1986b) – “*Summary of safe reports on releases from underground storage tanks*”. Office of Underground Storage Tanks. Washington, DC. EPA/600/M-86/020. U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA (1986c) – “*Superfund public health evaluation manual*”. EPA/540/1-86-060, Appendix A-I. U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA (1988a) – “*Cleanup of releases from petroleum USTs: selected technologies*”. Office of Underground Storage Tanks, EPA/530/UST-88/001, U.S. Environmental Protection Agency. Washington.
- EPA (1988b) – “*Hazard ranking system for uncontrolled hazardous substances releases; 40 CFR, part 300*”. Em: Federal Register, December, U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA (1993) – “*Superfund innovative technology evaluation program, technology profiles*”. 6th edition. EPA/540/R-93/526.
- EPA (1995a) – “*Review of mathematical modeling for evaluating soil vapor extraction systems*”. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. EPA/540/R-95/513.
- EPA (1996a) – “*Soil screening guidance: technical background document. environmental protection agency, office of solid waste and emergency response*”. EPA/540/R-95/128.
- EPA (1998a) – “*SW-846 test methods for evaluating solid waste*”. U.S. Environmental Protection Agency. Documento cedido por via electrónica.
- EPA (1998b) – “*Expedited site assessment tools for UST sites*”. Office of Underground Storage Tanks. U.S. Environmental Protection Agency. Documento electrónico.

- EPA (1998c) – “*Glossary of Technical Terms*”. Office of Underground Storage Tanks. U.S. Environmental Protection Agency. Documento eletrônico.
- FALTA, R.W.; JAVANDEL, I.; PRUESS, K. e WITHERSPOON, P.A. (1989) – “*Density-driven flow of gas in the unsaturated zone due to evaporation of volatile organic chemicals*”. Water Resources Research, Vol.25, nº10, pp. 2159-2169.
- FAN, S. e SCOW, K.M. (1993) – “*Biodegradation of trichloroethylene and toluene by indigenous microbial populations in soil*”. Appl. Envir. Microbiology, Vol.50, nº6, pp. 1911-1918.
- FARLOW, J.S. (1980) – “*Recommendations for land disposal of oil spill cleanup debris*”. Em: Disposal of oil and debris resulting from spill cleanup operation. J.S. Farlow and C. Swanson (eds). American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication, nº 703, pp. 3-14.
- FARMER, W.J.; YANG, M.; LETEY, J. e SPENCER, W.F. (1976) – “*Problems Associated with the Land Disposal of an Inorganic Industrial Hazardous Waste containing HCB*”. EPA 560/6-78-006, U.S. Environmental Protection Agency.
- FARRELL, J. e REINHARD, M. (1994a) – “*Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. Part I – Isotherms*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.28, nº1, pp. 53-62.
- FARRELL, J. e REINHARD, M. (1994b) – “*Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. Part II – Model Development*”. Environ. Sci. Technol., Vol.28, nº1, pp. 63-72.
- FARRIER, D.J. (1990) – “M.Sc. Thesis”. Michigan Technological University.
- FEDA, C.M.; ERIKSSON, K.A. e KROGSTAD, E.J. (1996) – “*Geochemistry of shales from the Archean (~3,0 Ga) Buhwa Greenstone Belt, Zimbabwe: Implications for provenance and source-area weathering*”. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 60, nº 10, pp. 1751-1763.
- FEENSTRA, S. e CHERRY, J.A. (1988) – “*Subsurface contamination by dense non-aqueous phase liquids (DNAPL) chemicals*”. Artigo apresentado em International Groundwater Symposium, International Association of Hydrology. Halifax, NS.
- FEENSTRA, S.; MACKAY, D.M. e CHERRY, J.A. (1991) – “*A method for assessing residual napl based on organic chemical concentrations in soil samples*”. Ground Water Monitoring Review, Spring, pp. 128-136.
- FERGUSON, C.C.; KRYLOV, V.V. e McGRATH, P.T. (1995) – “*Contamination of indoor-air by toxic soil vapours: a screening risk assessment model*”. Accepted for publication in: Building and Environment.
- FETTER, C.W. (1993) – “*Contaminant hydrology*”. Macmillan Publ. Co., New York.

- FISCHER, U.; SCHULIN, R.; KELLER, M. e STAUFFER, F. (1996) – “*Experimental and numerical investigation of soil vapor extraction*”. Water Resources Research, Vol. 32, nº12, pp. 3413-3427.
- FÖRSTNER; U. (1998) – “*Integrated pollution control*”. Springer, Berlin, Germany.
- FOSTER, S.S.D. (1985) – “*Groundwater pollution protection in developing countries*”. IAH Intl. Contr. to Hydrology, Vol. 6, pp. 167-200.
- FREIJER, J.I. (1994a) – “*Mineralization of hydrocarbons and gas dynamics in oil-contaminated soils: experiments and modelling*”. PhD thesis, Fysisch Geografisch en Bodemkundig Laboratorium, University of Amsterdam.
- FREIJER, J.I. (1994b) – “*Calibration of jointed tube model for the gas diffusion coefficient in soils*”. Soil Science Society of America Journal, Vol.58, pp. 1067-1076.
- FREUNDLICH, H. (1926) – “*Colloid and Capillary Chemistry*”. E.P. Dutton and Company Publishers, New York.
- FRIEND, D.J. (1996) – “*Remediation of petroleum-contaminated Soils. NCHRP synthesis 226*”. Transportation Research Board, National Research Council. Washington, DC.
- FULLER, M.E.; UM, D.Y. e SCOW, K.M. (1995) – “*Biodegradation of trichloroethylene and toluene by indigenous microbial populations in vadose sediments*”. Microb. Ecol., Vol.29, pp. 311-325.
- FURTADO, A. (1970) – “*Sur l'arénisation d'un granite à muscovite*”. Bol. Geológico y Minero, Tomos 81, 82 e 83. Madrid.
- FURTADO, A. (1981-82) – “*Novos dados sobre a presença de gibsite em solos derivados de granitos do NW de Portugal, Garcia da Orta*”. Serv. Geol., nº 5. Lisboa.
- GAILLARDON, R.; CALVET, R. e TERCE, M. (1977) – “*Adsorption et désorption de la tertutryne par une montemorillonite-ca et des acides humiques seules ou en mélange*”. Weed. Res., Vol.17, pp. 41-48.
- GARLAND, J.L. e MILLS, A.L. (1994) – “*A community-level physiological approach for studying microbial communities*”. Em: Beyond the Biomass, Wiley, Chichester, U.K., pp. 77-83.
- GIBSON, T.L.; ABDUL, A.S. e CHALMER; P.D. (1998) – “*Enhancement of in situ bioremediation of BTEX-contaminated ground water by oxygen diffusion from silicone tubing*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.18, pp. 93-104.
- GIERKE, J.S.; HUTZLER, N.J. e CRITTENDEN, J.C. (1990) – “*Modeling the movement of volatile organic chemicals in column of unsaturated soil*”. Water Resources Research, vol.26, nº 7, pp. 1529-1547.
- GIERKE, J.S.; HUTZLER, N.J. e MCKENZIE, D.B. (1992) – “*Vapor transport in unsaturated soil columns: implications for vapor extraction*”. Water Resources Research, Vol.28, nº2, pp. 323-335.

- GILES, C.H.; MacEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N. e SMITH, D. (1960) – “*Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis and adsorptive mechanism and measurements of specific surface area of solids*”. Chemical Society Journal, Vol.3, pp. 3973-3993.
- GLOTFLEY, D.E. e SCHOMBURG, C.J. (1991) – “*Volatilization of pesticides from soil*”. Em: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils; Soil Science Society of America (SSSA) Special Publication, nº 22 , pp. 181-207, Inc., Madison, W.I..
- GOH, T.B.; OSCARSON, D.W.; CHESLOCK, M. e SHAYKEWICH, C. (1991) – “*Health phys.*”, Vol.61, nº3, pp. 365-395.
- GOLDICH, S.S. (1938) – “*A study in rock weathering*”. Journal of Geology, Vol. 46, pp. 17-58.
- GOMEZ-LAHOZ, C.; RODRIGUEZ-MAROTO, J.M.; WILSON, D.J. e TAMAMUSHI, K. (1994) – “*Soil clean-up by in situ aeration. Part XV. Effects of variable air flow rate in diffusion-limited operation*”. Separation Science and Technology, Vol. 29, nº8, pp. 943-969.
- GOSS, K.-U. (1992) – “*Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on quartz sand*”. Environmental Science Technology, Vol. 26, pp. 2287-2294.
- GOSS, K.-U. (1997) – “*Conceptual model for the adsorption of organic compounds from the gas phase to liquid and solid surfaces*”. Environmental Science Technology, Vol. 31, pp. 3600-3605.
- GRATHWOHL, P.; FARRELL, J. e REINHARD, M. (1990) – “*Desorption kinetics of volatile organic contaminants from aquifer materials*”. Em: Contaminated Soil'90, F. Arendt, M. Hinsenveld e W.J. van den Brink (eds), pp. 343-350. Kluwer Academic, Norwell, Mass..
- GREEN, R.E. e KARICKHOFF, S.W. (1990) – “*Sorption estimate for modeling*”. Em: Pesticides in the Soil Environment – Processes, Impacts and Modeling. H.H.Cheng (Ed.). Soil Science Society of America Book Series, pp. 79-101.
- GRISAK, G.E. e PICKENS, J.F. (1980) – “*Water Resources Research*”. Vol.16, pp. 719-730.
- GROMET, L.P.; DYMEK, R.F.; HASKIN, L.A. e KOROTEV, R.L. (1984) – “*The North american shale composition: its compilation, major and trace element characteristics*”. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 48, pp. 2469-2482.
- HAHN, D.; AMMANN, R.I.; LUDWIG, W.; AKKERMANS, A.D.L. e SCHLEIFER, K.H. (1992) – “*Detection of microorganisms in soil after in situ hybridization with rRNA-targeted, fluorescently labelled oligonucleotides*”. Journal of General Microbiology, Vol.138., pp. 879-887.
- HAMAKER, J.W. e THOMPSON, J.M. (1972) – “*Adsorption*”. Em: Organic Chemicals in the Soil Environment, Vol.I, C.A.I. Goring and J.W. Hamaker (eds.), pp. 49-143. Marcel Dekker, Inc., New York.

- HARMON, T.C. e ROBERTS, P.V. (1994) – “*The effect of equilibration time on desorption rate measurements with chlorinated alkenes and aquifer particles*”. Environment/Progress, Vol. 13, nº1, pp. 1-8.
- HARTER, R.D. (1991) – “*Micronutrient adsorption/desorption reactions in soils*”. Em: Micronutrients in Agriculture, J.J. Mortvedt, F.R. Cox, L.M. Shuman e R.M. Welch (eds). Soil Science Society of America, Inc., Madison, W.I., pp. 59-88.
- HARTMAN, J.P. (1997) – “*Technology of underground liquid storage tank systems*”. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- HARVEY, R.W.; SMITH, D.L. e GEORGE, L. (1984) – “*Effect of organic contamination upon microbial distribution and heterotrophic uptake in a Cape Cod, Massachusetts aquifer*”. Appl. Environ. Microbiol., Vol. 48, pp. 1197-1202.
- HAYDEN, N.J.; VOICE, T.C.; ANNABLE, M.D. e WALLACE, R.B. (1994) – “*Change in gasoline constituent mass transfer during soil venting*”. Journal of Environmental Engineering, Vol.120, nº6, pp. 1598-1614.
- HEGEMEN, W.J.M.; van der WEIJDEN, C.H. e LOCH, J.P.G. (1995) – “*Environmental Sciences and Technologies*”, Vol.29, pp. 363-371.
- HESS, A.; HOHENER, P.; HUNKELER, D. e ZEYER, J. (1996) – “*Bioremediation of a diesel fuel contaminated aquifer: simulation studies in laboratory aquifer columns*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol.23, pp. 329-345.
- HO, C.K. e UDELL, K.S. (1992) – “*An experimental investigation of air venting of volatile liquid hydrocarbon mixtures from homogeneous and heterogeneous porous media*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 11, pp. 291-316.
- HO, C.K.; LIU, S.-W. e UDELL, K.S. (1994) – “*Propagation of evaporation and condensation fronts during multicomponent soil vapor extraction*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 16, pp. 381-401.
- HOAG, G.E.; BRUEL, C.J. e MARLEY, M.C. (1984) – “*The study of the mechanisms controlling gasoline hydrocarbon partitioning and transport in groundwater systems*”. NTIS Publication nº PB85-242907.
- HOAG, G.E. e MARLEY, M.C. (1986) – “*Gasoline residual saturation in unsaturated uniform aquifer material*”. ASCE, Journal of Environmental Engineering, Vol.112, nº3, pp. 586-604.
- HOFF, J.T.; GILLHAM, R.; MAKAY, D. e SHIU, W.Y. (1993) – “*Sorption of organic vapors at the air-water interface in a sandy aquifer material*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.27, nº13, pp. 2789-2794.
- HOFFMAN, G.D.; GAN, D.R.; ABRIOLA, L.M. e PENNELL, K.D. (1993) – “*Rate limited processes that affect the performance of soil vapor extraction*”. Em: Proceedings of 14th Annual Superfund Congress, Washington, DC, pp. 960-967.

- HOWE, G.B.; MULLIS, M.E. e ROGERS, T.N. (1987) – “*Evaluation and prediction of Henry’s law constants and aqueous solubilities for solvents and hydrocarbon fuel components. Vol.I: technical discussion – final report*”. Research Triangle Institute.
- HUANG, W. e WEBER JR, W.J. (1998) – Artigo que foi publicado na Environmental Sciences and Technologies.
- HUANG, W.; SCHLAUTMAN, M.A. e WEBER JR, W.J. (1996) – “Environmental Sciences and Technologies”, Vol.30, pp. 2993-3000.
- HUGHES, B.M.; GILLHAM, R.W. e MENDOZA, C.A. (1990) – “*Transport of trichloroethylene vapours in the unsaturated zone: a field experiment*”. Em: Proceedings of International Association of Hydrology Conference on Subsurface Contamination by Immiscible Fluids. Calgary.
- HUTZLER, N.J.; CRITTENDEN, J.C.; ORAVITZ, J.L.; MEYER, C.J. e JOHNSON, A.S. (1984) – “*Modeling groundwater transport of organic compounds*”. Em: Proceedings of Environmental Engineers Speciality Conference, ASCE. Los Angeles, California.
- HUTZLER, N.F.; MURPHY, B.E. e GIERKE, J.S. (1989) – “*State of technology review of soil vapor extraction systems*”. EPA/600/2-89/024. U.S. Environmental Protection Agency.
- IRWIN, R.J.; van MOUWERIK, M.; STEVENS, L.; SEESE, M.D. e BASHAM, W. (1998) – “*Gasoline - environmental contaminants encyclopedia*”. National Park Service, Water Resources Divisions. Fort Collins, Colorado.
- ISO (1996) – “*International Standard: soil quality – Vocabulary, Part 1: terms and definitions relating to the protection and pollution of the soil*”. ISO 11074-1, 1st edition. International Standard Organisation.
- JAMES, S.C.; KINMAN, R.N. e NUTINI, D.L. (1985) – “*Toxic and flammable gases – Chapter 10*”. Em: Contaminated Land – Reclamation and Treatment, M.A. Smith (ed.). Plenum Press, New York e London.
- JARDINE, P.M. e SPARKS, D.L. (1984) – “*Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system. Part.I – kinetics*”. Soil Science Society of America Journal, Vol.48, pp. 39-45.
- JOHNSON, P.C.; STANLEY, C.C.; KEMBLOWSKI, M.W.; BYERS, D.L. e COLTHART, J.D. (1990a) – “*A practical approach to the design, operation and monitoring of in situ soil-venting systems*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.10, nº2, pp. 159-178.
- JOHNSON, P.C.; KEMBLOWSKI, M.W. e COLTHART, J.D. (1990b) – “*Quantitative analysis for the cleanup of hydrocarbon-contaminated soils by in situ venting*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.28, nº8, pp. 413-429.
- JOHNSON, P.C. e ETTINGER, R.A. (1991) – “*Heuristic model for predicting the intrusion rate of contaminant vapours into buildings*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.25, pp. 1445-1452.

- JOHNSON, P.C.; BAEHR, A.; BROWN, R.A.; HINCHEE, R. e HOAG, G. (1994) – “*Vacuum vapor extraction*”. Innovative Site Remediation Technology, Vol.8. W.C. Anderson (ed.). Springer, USA.
- JONGE, H.D.; FREIJER, J.I.; VERSTRATEN, J.M.; WESTERVELD J. e van der WIELEN, F.W.M. (1997) – “*Relation between bioavailability and fuel oil hydrocarbon composition in contaminated soils*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol. 31, nº 3, pp. 771-775.
- JORGE, C. (1999) – “*Solos contaminados com gasolina – possíveis soluções*”. Comunicação apresentada ao Seminário sobre “Descontaminação dos Solos e das Águas Subterrâneas” organizado pela APEMETA (Associação Portuguesa de Empresas de Tecnologias Ambientais).
- JORGE, C. (1999) – “*O desenvolvimento sustentável e a problemática dos solos contaminados na Europa Comunitária*”. LNEC Relatório 89/99 – NP. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.
- JUNG, J. e BROUSSE, R. (1959) – “*Classification modale des roches éruptives*”. Masson & Cie, Paris.
- JURY, W.A.; SPENCER, W.F. e FARMER, W.J. (1983) – “*Behaviour assessment model for trace organics in soils: Part I – Model description*”. Journal of Environmental Quality, Vol.12, pp. 558-564.
- JURY, W.A.; RUSSO, D.; STREILE, G. e EL-ABD, H. (1990) – “*Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface*”. Water Resources Research, Vol.26, nº1, pp. 13-20.
- JURY, W.A.; GARDNER, W.R. e GARDNER, W.H. (1991) – “*Soil Physics*”. 5th Edition. John Wiley & Sons, New York.
- JURY, W.A. e FLUHLER, H. (1992) – “*Transport of chemicals through soil: mechanisms, models and field applications*”. Adv. Agron., Vol.47, pp. 142-202.
- KALUARACHI, J.J. e PARKER, J.C. (1990) – Journal of Contaminant Hydrology, Vol.5, pp. 349-374.
- KAMPBELL, D.H.; WILSON, J.T. e OSTENDORF, D.W. (1989) – “*simplified soil gas sensing techniques for plume mapping and remediation monitoring*”. Em: Petroleum Contaminated Soil, P.T. Kostecki e E.J. Calabese (eds), pp. 125-139. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- KAMPBELL, D.H. e WILSON, J.T. (1991) – “*Bioventing to treat fuel spills from underground storage tanks*”. J. Hazard Materials, vol. 28, pp. 75-80.
- KAN, A.T.; GONGMIN, F.; HUNTER, M.A. e TOMSON, M.B. (1997) – “*Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobibephenyl to lula and surrogate sediments*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.31, nº8, pp. 2176-2185.

- KAPLAN, I.R.; GALPERIN, Y.G.; ALIMI, H.; LEE, R.-P. e LU, S.-T. (1996) – “*Patterns of chemical changes during environmental alteration of hydrocarbon fuels*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.16, pp. 113-124.
- KARICKHOFF, S.W.; BROWN, D.S. e SCOTT, T.A. (1979) – Water Resources and Research, Vol.13, pp. 241-248.
- KARICKHOFF, S.W. (1981) – “*Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils*”. Chemosphere, Vol. 10, pp. 833-846.
- KARICKHOFF, S.W. (1984) – “*Organic pollutant sorption in aquatic systems*”. Journal of Hydrology, ASCE, Vol.110, nº6, pp. 707-735.
- KARICKHOFF, S.W e MORRIS, K.R. (1985) – “*Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions*”. Environ. Toxicol. Chem., Vol.4, pp. 469-479.
- KARP, K.E. (1993) – “*A diffusive sampler for passive monitoring of underground storage tanks*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.13, pp. 101-106.
- KEARL, P.M.; KORTE, N.E.; GLEASON, T.A. e BEALE, J.S. (1991) – “*Vapor extraction experiments with laboratory soil columns: Implication for field programs*”. Waste Management, Vol.11, pp. 231-239.
- KNOX, R.C.; SABATINI, D.A. e CANTER, L.W. (1993) – “*Subsurface transport and fate processes*”. Lewis Publishers, London.
- KOOREVAAR, P.; MENELIK, G. e DIRKSEN, C. (1991) – “*Elements of soil physics, development in soil sciences*”. Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- KRISHNAYYA, A.V.; WILLIAMS, D.R.; AGAR, J.G. e O’CONNOR. M.J. (1994) – “*Significance of organic chemical adsorption in soil and groundwater remediation*”. Journal of Soil Contamination, Vol.3, nº2, pp. 191-201.
- KUEPER, B.H. e FRIND, E.O. (1988) – “*An overview of immiscible fingering in porous media*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol.2, pp. 95-110.
- KUZNETSOV, S.I.; IVANOV, M.V. e LYALIKOVA, N.N. (1963) – “*Introduction to geological microbiology*”. McGraw-Hill, New York, NY.
- LANEY, S.E. e ENBERG, C.A. (1992) – “*Progressive packer/zone sampling method for VOC plume delineation in consolidated aquifers*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.12, pp. 108-111.
- LANGER, S.H. e PATTON, J.E. (1974) – “*Chemical reactor applications of the gas chromatographic column*”. Em: “*New developments in gas chromatography*”, H. Purnell (ed.). John Wiley, New York.
- LANGMUIR, I. (1918) – “*The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum*”. Journal of American Chemistry Society, Vol. 40, p. 1361.

- LE STRANGE, S.L. (1990) – “*Interphase mass transfer in two-phase flow*”. M. Sc. Thesis of Colorado State University, Fort Collins. Colorado.
- LEACH, L.E.; BECK, F.P.; WILSON, J.T. e KAMPBELL, D.H. (1988) – “*Asseptic subsurface sampling techniques for hollow-stem auger drilling*”. Em: Proceedings “Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in groundwater: prevention, detection, and restotation, by National Water Well Association, NWWA/API., pp. 31-51. Dublin, Ohio.
- LIKALA, T.L. e EVANS, J.C. (1997) – “*Comparison of two soil gas methods used during a field investigation*”. Journal of Soil Contamination, Vol.6, nº4, pp. 339-354.
- LIKALA, T.L.; OLSEN, K.B.; TEEL, S.S. e LANIGAN, D.C. (1996) – “*Volatile organic compounds: comparison of two sample collection and preservation methods*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.30, nº12, pp. 3441-3447.
- LINGINENI, S. e DHIR, V.K. (1992) – “*Modeling of soil venting processes to remediate unsaturated soils*”. Journal of Environmental Engineering, Vol. 118, nº1, pp. 135-152.
- LO *et al.* (1997) – Journal of Environmental Engineering, January.
- LO, I.M.C.; MAK, R.K.M. e LEE, S.C.H. (1997) – “*Modified clays for waste containment and pollutant attenuation*”. Journal of Environmental Engineering, Vol.123, nº1, pp. 25-32.
- LYMAN, W.J.; REEHL, W.F. e ROSENBLATT, D.H. (1982) – “*Handbook of chemical property estimation methods*”. McGraw Hill, New York.
- MA, C.-Y.; SKEEN, J.T.; DINDAL, A.B.; BAYNE, C.K. e JENKINS, R.A. (1997) – “*Performance evaluation of a thermal desorption/ gas chromatographic/mass spectrmetric method for the characterization of waste tank headspace samples*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol. 31, nº 3, pp. 853-859.
- MacFARLENE, S. e MACKAY, D. (1998) – “*A fugacity-based screening model to assess contamination and remediation of the subsurface containing non-aqueous phase liquids*”. Journal of Soil Contamination, Vol. 7, nº1, pp. 17-46.
- MacKAY, D.; PATERSON, S.; CHEUNG, B. e NEELY, B.W. (1985) – “*Evaluating the environmental behaviour of chemicals with a level III fugacity model*”. Chemosphere, Vol. 14, pp. 335-374.
- MacKAY, D.M.; BLOES, M.B. e CHERRY, J.A. (1990) – “*Laboratory studies of vapor extraction for remediation of contaminated soil*”. Artigo apresentado na Conference on Subsurface Contamination by Immiscible Liquids, International Association of Hydrology. Calgary, Canada.
- MacKAY, D. (1991) – “*Multimedia environmental models. The fugacity approach*”. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan.
- MARANHA DAS NEVES, E. (1990) – “*Comportamento de Barragens de terra – enrocamento*”. Dissertação apresentada para a obtenção do Grau de Doutor e Geotecnia –

Mecânica dos Solos pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

- MARLEY, M.C. e HOAG, G.E. (1984) – “*Induced soil venting for recovery/restoration of gasoline hydrocarbons in the vadose zone*”. Em: Proceedings da Conf. on Pet. Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection, and Restoration, pp.474-503, da National Water Well Association (NWWA), American Petroleum Institute, Houston, Texas.
- MARRIN, D.L. e THOMPSON, G.M. (1987) – “*Gaseous behavior of tce overlying a contaminated aquifer*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.25, nº1, pp. 21-27.
- MARRIN, D.L. e H.B. KERFOOT (1988) – “*Soil-gas surveying techniques*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol. 22, nº7, pp. 740-745.
- MASLANSKY, S.P. e MASLANSKY, C.J. (1997) – “*Health and safety at hazardous waste site. An investigator's and remediator's guide to HAZWOPER*”. Van Nostrand Reinhold, New York.
- MASSMAN, J.W. e MADDEN, M. (1994) – “*Estimating air conductivity and porosity from vadose zone pumping test*”. Journal of Environmental Engineering, Vol.120, nº2, pp. 313-327.
- MASSMANN, J.W. (1989) – “*Applying groundwater flow models in vapor extraction system design*”. Journal of Environmental Engineering, Vol.115, nº1, pp. 129-149.
- MASSMANN, J.W. e FARRIER, D.F. (1992) – “*Effects of atmospheric pressures on gas transport in vadose zone*”. Water Resources Research, Vol.28, nº3, pp. 777-791.
- MATOS FERNANDES, M. (1994) – “*Mecânica dos solos – I Volume*”. 2ª edição da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- MATTHESS, A.; PEKDEGER, A. e SCHOTER, J. (1985) – “*Behaviour of contaminants in groundwater*”. IAH. Intl. Contr. to Hydrology, Vol.6, pp. 1-86.
- McBRIDE, M.B. (1994) – “*Environmental chemistry of soils*”. Oxford University Press, New York.
- McCALL, P.J. e AGIN, G.L. (1985) – “*Desorption kinetics of picloram as affected by residence time in the soil*”. Environmental Toxicology Chemistry, Vol.4, pp. 37-44.
- McCARTHY, K.; UHLER, U.D. e STOUT, S.A. (1999) – “*Weathering affects petroleum id. soils and groundwater cleanup*”. Site Assessment. <http://sgcleanup.com/weather.html>.
- McCAULOU, D.R.; JEWETT, D.G. e HULING, S.G. (1996) – “*Compatibility of NAPLs and other organic compounds with materials used in well construction, sampling, and remediation*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.16, pp. 125-131.

- McCLELLAN, R.D. e GILHAM, R.W. (1992) – “*Vapour extraction of trichloroethylene under controlled conditions at the Borden site*”. Em: *Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, pp. 89-96. Balkema, Rotterdam.
- McCLURE, P.D. e SLEEP, B.E. (1996) – “*Simulation of bioventing for soil and ground water remediation*”. ASCE, *Journal of Environmental Engineering*, Vol.122, nº11, pp. 1003-1012.
- McGINLEY, P.M.; KATZ, L.E. e WEBER, W.J. (1993) – “*A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments, Part.2, Multicomponent systems and competitive effects*”. *Environmental Sciences and Technologies*, Vol.27, nº8, pp. 1524-1531.
- McGINLEY, P.M.; KATZ, L.E. e WEBER, W.J. (1996) – “*Competitive sorption and displacement of hydrophobic organic contaminants in saturated subsurface soil systems*”. *Water Resources Research*, Vol.32, nº 12, pp. 3571-3577.
- McGRODDY, S.E.; FARRINGTON, J.W. e GSCHWEND, P.M. (1996) – “*Comparison of in-situ and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyl's*”. *Environmental Sciences and Technologies*, Vol.30, pp. 172-177.
- McNEELY, S.D. (1998) – “*Experiences in implementing risk-based design making in North America*”. CONCAWE/NICOLE Workshop on Implementing Risk-Based Decision Making Processes for Contaminated Site Management, September, Athens.
- McWORTHER, D.B. (1990) – “*Unsteady radial flow of gas in the vadose zone*”. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 5, pp. 297-314.
- MDEQ (1998a) – “*General guidance for evaluating and characterizing petroleum releases*”. Michigan Department of Environmental Quality, Storage Tank Division.
- MDEQ (1998b) – “*Soil Saturation Concentration*”. Operational Memorandum nº4, Att. 6. Michigan Department of Environmental Quality, Storage Tank Division.
- MDEQ (1998c) – “*Soil/water partitioning (Soil Leaching)*”. Operational Memorandum Nº4, Att.7. Michigan Department of Environmental Quality, Storage Tank Division.
- MDEQ (1998d) – “*Chemical specific tables*”. Operational Memorandum Nº4, Att.12. Michigan Department of Environmental Quality, Storage Tank Division.
- MEANS, J.C.; WOOD, S.C.; HASSET, J.J. e BANWART, W.L. (1980) – *Environmental Sciences and Technologies*, Vol. 14, pp. 1524-1528.
- MENDONZA, C.A. e FRIND, E.O. (1990a) – “*Advective-dispersive transport of dense organic vapors in the unsaturated zone. Part I – Model Development*”. *Water Resources Research*, Vol.26, nº3, pp. 379-387.
- MENDONZA, C.A. e FRIND, E.O. (1990b) – “*Advective-dispersive transport of dense organic vapors in the unsaturated zone. Part II – sensitivity analisis*”. *Water Resources Research*, Vol.26, nº3, pp. 388-398.

- MENDONZA, C.A. e McALARY, T.A. (1990) – “*Modeling of groundwater contamination caused by organic solvent vapors*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.28, nº2, pp.
- MERCER, J.W. e COHEN, R.M. (1990) – “*A review of immiscible fluids in the Subsurface: Properties, Models, Characterization and Remediation*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol.6, pp. 107-163.
- MESSINEVA, M.A. (1962) – “*The geological activity of bacteria and its effect on geochemical processes*”. Em: Geologic Activity of Microorganisms. S.I. Kuznetsov (ed.), pp. 6-24. Transactions of the Institute of Microbiology IX. Consultants Bureau, New York.
- METCALF, D.E. e FARQUHAR, G.J. (1987) – “*Modeling gas migration through unsaturated soil from waster disposal sites*”. Water, Air and Soil Pollution, Vol.32, pp. 247-259.
- MILLER, C.T. e WEBER, W.J. (1986) – “*Sorption of hydrophobic organic pollutants in saturated soil systems*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol.1, pp. 243-261.
- MINES, B.S.; DAVIDSON, J.L.; BLOOMQUIST, D. e STAUFFER, T.S. (1993) – “*Sampling of VOCs with the BAT ground water sampling system*”. Ground Water Monitoring Review, Winter, pp. 115-120.
- MINGELGRING, U. e GERSTL, Z. (1982) – Journal of Environmental Quality, Vol.12, pp. 1-12.
- MOHR, D.H. e MERZ, P.H. (1995) – “*Application of a 2D air flow model to soil vapor extraction and bioventing case studies*”. Ground Water Monitoring Review, Vol. 33, nº 3, pp. 433-444.
- MORGAN, J.H. (1992) – “*Horizontal Drilling Applications of Petroleum – Technologies for Environmental Purposes*”. Ground Water Monitoring Review, Summer, pp. 98-102.
- MOURAZ MIRANDA, A. (1986) – “*Alteração experimental de rochas – a contribuição do Instituto Superior Técnico*”. Geotecnia, nº 48, Lisboa, pp. 3-37.
- MOYER, E.E.; OSTENDORF, D.W.; KAMPBELL, D.H. e XIE, Y. (1994) – “*Field trapping of subsurface vapor phase petroleum hydrocarbons*”. Ground Water Monitoring Review, Winter, pp. 110-119.
- MOYER, E.E.; OSTENDORF, D.W.; RICHARDS, R.J. e GOODWIN, S. (1996) – “*Petroleum hydrocarbons bioventing kinetics determined in soil core, microcosm, and tubing cluster studies*”. Ground Water Monitoring Review, Winter, pp. 141-153.
- MUKHOPADHYAY, N. e MORETTI, E.C. (1993) – “*Current and potencial future industrial practices for reducing and controlling volatile organic compounds*”. AIChE, New York.
- NAZAROFF, W.W.; FEUSTEL, H.; NERO, A.V.; REUZAN, K.L.; GRIMSRUD, D.T.; ESSLING, M.A. e TODREY, R.E. (1985) – “*Randon transport into a detached one-story house with a basement*”. Atmospheric Environment, Vol.19, nº1, pp. 31-46.

- NAZAROFF, W.W.; MOED, B.A. e SEXTRO, R.G. (1988) – “*Soil as a source of indoor radon: generation, migration, and entry*”. Chapter 2 in radon and its decay products in indoor air. Wiley-Interscience, New York.
- NCHRP (1996) – “*Remediation of petroleum-contaminated soils. A synthesis of highway practice*”. National Cooperative Highway Research Program - Synthesis 226. Transportation Research Board, National Research Council.
- NEIVA, J. e CASTRO, T. (1950) – “*O granito de S. Gens e o jazigo de caulino da Sr^a da Hora (Porto)*”. Separata de Memórias e Notícias do Museu Mineralógico e Geológico e do Centro de Estudos Geológicos, nº28, Coimbra.
- NIELSEN, D.M. e JOHNSON, A.I. (1990) – “*Groundwater and vadose zone monitoring*”. ASTM Symposium, American Society for Testing and Materials, pp. 25-33.
- NILSON, R.H.; PETERSON, E.W. e LIE, K.H. (1991) – *Journal of Geophysical Research*, Vol.96, nºB13, pp. 21933 – 21948.
- NOONAN, D.C./EPA (1988) – “*Cleanup of releases from petroleum USTs selected technologies*”. PB88 – 241856, EPA/530/UST – 88/001, April. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH.
- NOVAK, J.T.; YOUNG, R.G. e FORSLING, S. (1993) – “*Bioavailability of contaminants sorbed to soil organic matter*”. Em: *Proceedings Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water*, pp. 335-349. Houston, TX.
- NRC (1994) – “*Alternatives for groundwater cleanup*”; National Research Council Report; National Academy Press: Washington, DC.
- NYER, E.K. (1987) – Lecture in Philadelphia. Pennsylvania.
- NYER, E.K. (1993) – “*Practical techniques for groundwater and soil remediation*”. Geraghty and Miller Environmental Science and Engineering Series. Lewis Publishers, USA.
- OCDE (1993) – “*Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques*”. Adsorption/Desorption, Vol. 1, nº 106.
- OEN, I. (1970) – “*Granite intrusion, folding and metamorphism central Northern Portugal*”. *Bol. Geológico Y Minero*, T.81, 82, 83.
- ONG, S.K. e L.W. LION (1991a) – “*Effects of soil properties and moisture on the sorption of trichloroethylene vapor*”. *Water Resources Research*, Vol.25, pp. 29-36.
- ONG, S.K. e LION, L.W. (1991b) – “*Mechanisms for trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals*”. *Journal of Environmental Quality*, Vol.20, nº1, pp. 180-188.
- ONG, S.K. e LION, L.W. (1991c) – “*Trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals*”. *Soil Science Society of America Journal*, Vol.55, pp. 1559-1568.

- ONG, SK.; CULVER, T.B.; LION, L.W. e SHOEMAKER, C.A. (1992) – “*Effects of soil moisture and physical-chemical proprieties of organic pollutants on vapor-phase transport in the vadose zone*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol.11, pp. 273-290.
- ORLOB, G.T. e RADHAKRISHNA, G.N. (1958) – “*The effects of entrapped gases on the hydraulic characteristics of porous media*”. Trans. Am. Geophysical Union, Vol.39, nº 4, pp. 648-659.
- OSTENDORF, D.W.; MOYER, E.E.E. e HINLEIN, S. (1993a) – “*Petroleum hydrocarbon sparging from intact core sleeve samples*”. Em: Proceedings “Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection and Restoration”, pp. 415-427, by National Water Well Association, NWWA/API. Dublin, Ohio.
- OSTENDORF, D.W.; MOYER, E.E.; XIE, Y. e RAJAN, R.U. (1993b) – “*Hydrocarbon vapor diffusion in intact core sleeves*”. Ground Water Monitoring and Remediation, Vol. 13, pp. 139-150.
- OSTENDORF, D.W.; LEACH, L.E.; HINLEIN, E.S. e XIE, Y. (1991) – “*Field sampling of residual gasoline in sandy soil*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.11, pp. 107-120.
- PARFITT, R.L. e GREENLAND, D. (1970) – Journal of Clay Minerology, Vol.8, p. 305.
- PAVLOSTATHIS, S.G. e MATHAVAN, G.N. (1992) – “*Desorption kinetics of selected volatile organic compounds from field contaminated soils*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.26, pp. 532-528.
- PEDAP (1997) – “*Carta dos solos e carta de aptidão da terra de Entre-Douro e Minho*”. Agroconsultores e Geometral sob a tutela da Direcção Regional de Agricultura de Entre-Douro e Minho inserido no Programa de Estudos para a Análise da Agricultura Portuguesa do PEDAP.
- PENG, J. e WAN, A. (1997) – “*Measurement of Henry's constants of high-volatility organic compounds using a headspace autosampler*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.31, nº10, pp. 2998-3003.
- PENNELL, K.D.; RHUE, R.D.; RAO, P.S.C. e JOHNSON, C.T. (1992) – “*Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.26, nº4, pp. 756-762.
- PETERSEN, L.W. (1994) – “*Transport and fate of volatile organic chemicals in soils: influence of soil physical propertries*”. PhD Thesis, Aalborg University, Denmark.
- PETERSEN, L.W.; MOLDRUP, P.; EL-FARHAN, Y.; JACOBSEN, O.H.; YAMAGUCHI, T. e ROLSTON, D.E. (1995) – “*The effect of moisture and soil texture on the adsorption of organic vapors*”. Journal of Environmental Quality, Vol.24, pp. 752-759.
- PETERSON, M.S.; LION, L.W. e SHOEMAKER, C.A. (1988) – “*Influence of vapor-phase sorption and diffusion on the fate of trichloroethylene in an unsaturated aquifer system*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.22, nº5, pp. 571-578.

- PFANNKUCH, H. (1984) – “*Mass-exchange processes at the petroleum-water interface*”. Paper Presented at Toxic-Waste Tech. Meet, Tucson, Ari., March 20-22; M.F. Hult (ed.), pp. 23-48. U.S. Geol. Surv., Water-Resour. Invest. Rep. 84-4188.
- PIGNATELLO, J.J. (1989) – “*Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments*”. Em: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. B.L. Sawhney e K. Brown (eds), pp. 45-80. Soil Science Society of America, Madison.
- PIGNATELLO, J.J. e XING, B. (1996) – “*Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol. 30, pp. 1-11.
- PIGNATELLO, J.J.; FERRANDINO, F.J. e HUANG, L.Q. (1993) – “*Elution of aged and freshly added herbicides from a soil*”. Environmental Sciences and Technology, Vol.27, pp. 1563-1571.
- POTTER, T.L. (1996) – “*Analysis of petroleum-contaminated water by GC/FID with direct aqueous injection*”. Ground Water Monitoring Review, Summer, pp. 157-162.
- POULSEN, T.G.; MOLDRUP, P.; YAMAGUCHI T.; MASSMAN, J.W. e HANSEN, J.A. (1998) – “*VOC vapor sorption in soil: soil type dependent model and implications for vapor extraction*”. Journal of Environmental Engineering, Vol.124, nº 4, pp. 146-155.
- POWERS, S.E.; LOUREIRO, C.O.; ABRIOLA, L.M. e WEBER Jr, W.J. (1991) – “*Theoretical study of the non-equilibrium dissolution of NAPL in subsurface systems*”. Water Resources Researches, Vol.27, nº4, pp. 463-477.
- POWERS, S.E.; ABRIOLA, L.M. e WEBER Jr, W.J. (1992) – Water Resources Research, Vol.28, nº10, pp. 2691-2705.
- POWERS, S.E.; ABRIOLA, L.M. e WEBER Jr, W.J. (1994) – Water Resources Research, Vol.30, nº2, pp. 321-332.
- PUT, L.W. e MEIJER, R.J. (1989) – “*Luchtdrukverschillen in en rond een woning; implicaties voor het transport van radon*”. Kernfysisch Versneller Instituut, Groningen University. The Netherlands.
- QUINN, J.W. e REINHART, D.R. (1997) – “*Bioremediation of diesel contaminated soil using biopiles*”. Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management, Vol.1, nº1, pp. 18-25.
- RAINWATER, K.; ZAMAN, M.R.; CLABORN, B.J. e PARKER, H.W. (1989) – “*Experimental and modelling studies of in situ volatilization: Vapour-liquid equilibrium or diffusion-controlled process*”. Artigo na Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration. National Well Water Association/API. Houston, TX.
- RAO, P.S.C. e DAVIDSON, J.M. (1980) – “*Estimation of Pesticide Retention and Transformation Parameters Required in Nonpoint Source Pollution Models*”. In: Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution, M.R. Overcash e J.M. Davidson (eds), pp. 23-67. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.

- RAO, P.S.C. e JESSUP, R.E. (1983) – “*Sorption and movement of pesticides and other toxic organic substances in soils*”. Em: Chemical mobility and reactivity in soil systems. Soil Science Society of America Special Publication 11, pp. 183-201. Soil Science Society of America, Madison.
- RATHFELDER, K.; WILLIAM, Y.W.-G. e MacKAY, D. (1991) – “*Mathematical simulation of soil vapor extraction systems: model development and numerical examples*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol.8, pp. 263-297.
- RAYMOND, R.L.; HUDSON, J.O. e JAMISON, V.W. (1976) – “*Oil degradation in soil*”. Applied and Environmental Microbiology, Vol.31, pp. 522-535.
- REEVES, H.W. e ABRIOLA, L.M. (1994) – “*An iterative-compositional model sub-surface multiphase flow*”. Journal of Contaminant Hydrology, Vol.15, pp. 249-276.
- REIBLE, D.D. (1998) – “*Fundamentals of environmental engineering*”. Co-editado por Springer e Lewis Publishers.
- RHUE, R.D.; RAO, P.S.C. e SMITH, R.E. (1988) – “*Vapor phase adsorption of alkylbenzenes and water on soils and clays*”. Chemosphere, Vol.17, pp. 727-741.
- RISER-ROBERTS, E. (1998) – “*Remediation of petroleum contaminated soils: biological, physical and chemical processes*”. Lewis Publishers.
- RITTMANN, B.E. e McCARTY, P.L. (1980) – “*Model of steady-state biofilm kinetics*”. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 22, pp. 2343-2357.
- ROY, W.R. e GRIFFIN, R.A. (1991) – “*An analytical model for in situ extraction of organic vapors*”. Journal of Hazard Materials, Vol. 26, pp. 301-317.
- RUSSEL, R.S. (1977) – “*Plant root systems*”. McGraw Hill Book Company Ltd., Maidenhead – Berkshire, England.
- SÁ DE BEGONHA, A.J. (1989) – “*Alteração das rochas graníticas do Norte e Centro de Portugal, uma contribuição*”. Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Geologia de Engenharia. Lisboa.
- SÁ DE BEGONHA, A.J. (1997) – “*Meteorização do granito e deterioração da pedra em monumentos e edifícios da cidade do Porto*”. Dissertação apresentada à Universidade do Minho para a obtenção do grau de Doutor em Ciências da Área de Conhecimento em Geologia. Braga.
- SALLAM, A.; JURY, W.A. e LETEY, J. (1984) – “*Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity*”. Soil Science Society of America Journal, Vol.48, pp. 3-6.
- SALTZMAN, S.; KLIGER, L. e YARON, B. (1972) – “*Adsorption-desorption of the parathion as affected by soil-organic matter*”. Journal of Agriculture Food Chemistry, Vol.20, pp. 1224-1226.
- SAVAGE, G.M.; DIAZ, L.F. e GOLUEKE, C.G. (1985) – “*Biological treatment of organic toxic wastes*”. Biocycle, Vol. 26, nº1, pp. 31-34.

- SAWYER, C.N. e McCARTY, P.L. (1989) – “*Chemistry for environmental engineering*”. McGraw-Hill, Tokyo.
- SCHEIDEGGER, A.M. e SPARKS, D.L. (1996) – “*A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface*”. *Soil Science*, Vol.161, nº12, pp. 813-831.
- SCHERY, S.D.; GAEDDERTL, D.H. e WILKENING, M.H. (1984) – *Journal of Geophysical Research*, Vol.89, nºD5, pp. 7299-7309.
- SCHRIBNER, S.L.; BENZING, T.R.; SUN, S. e BOYD, S.A. (1992) – “*Desorption and bioavailability of aged simazine residues in soil from a continuous corn field*”. *Journal of Environmental Quality*, Vol.21, pp. 115-120.
- SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M. e IMBODEN, D.M. (1993) – “*Environmental organic chemistry*”. John Wiley and Sons, Inc.. New York, NY.
- SCHWARZENBACH, R.P. e WESTALL, J. (1981) – *Journal of Environmental Sciences and Technologies*, Vol.15, pp. 1360-1367.
- SCOW, K.M. e ALEXANDER, M. (1992) – “*Effect of diffusion on the kinetics of biodegradation : Experimental results with synthetic aggregates*”. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 56, pp. 128-134.
- SCOW, K.M. e HUTSON, J. (1992) – “*Effect of diffusion and sorption the kinetics of biodegradation: theoretical considerations*”. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 56, pp. 119-127.
- SCOW, K.M. (1993) – “*Effect of sorption-desorption and diffusion processes on the kinetics of biodegradation of organic chemicals in soil*”. Em: *Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in Soil*, Special Publication nº 32, Soil Science Society of America.
- SEDMAK, J.J. e GROSSBERG, S.E. (1977) – “*A rapid, sensitive assay for protein using coomassie brilliant blue G250*”. *Anal. Chem.*, Vol.79, pp. 544-552.
- SENN, R.B. e JOHNSON, M.S. (1987) – “*Interpretation of gas chromatographic data in subsurface hydrocarbon investigations*”. *Ground Water Monitoring Review*, Vol.7, nº1, pp. 58-63.
- SEPA/SPI (1996) – “*Proposed guideline values for contaminated petrol station*”. Swedish Environmental Protection Agency and Swedish Petroleum Institute, Stockholm.
- SEXTRO, R.G.; MOED, B.A.; NAZAROFF, W.W.; REVZAN, K.L. e NERO, A.V. (1986) – “*Investigations of soil as a source of indoor radon*”. Lawrence Berkeley Laboratory, LBL-21572. Berkeley, Calif.
- SHANBHAG, P.V.; GUHA, K.A. e SIRKAR, K.K. (1996) – “*Membrane-based integrated absorption-oxidation reactor for destroying VOCs in air*”. *Environmental Sciences and Technologies*, Vol. 30, nº 12, pp. 3435-3440.

- SHEN, T.T. e TOFFLEMIRE, T.J. (1980) – “*Air pollution aspects of land disposal of toxic wastes*”. Journal of Environmental Engineering Division (ASCE), Vol.106 (EEI), pp. 211-226.
- SHERMAN, D.F. e STROO, H.F. (1989) – “*Biological Treatment of PAH's in soil residues in simulated land treatment systems*”. Nos Proceedings of the American Society of Chemical Engineers - National Conference Environmental Engineering, pp. 1-9. Austin, Texas.
- SHIFRIN, N.S. (1986) – “*Affidavit re United States District Court (Bufalo, NY) for the Western District of New York, United States of America et al.*” Plaintiffs, v. Hooker Chemical and Plastics Corp., Niagara Falls, NY (Hyde Park Landfill defendants).
- SHOEMAKER, C.A.; CULVER, T.B.; LION, L.W. e PETERSON, M.G. (1990) – “*Analytical models of the impact of two-phase sorption on subsurface transport of volatile chemicals*”. Water Resources Research, Vol.26, nº4, pp. 745-758.
- SIFRACO (2000) – “*Fiche Technique Type. Qualité : NE 34*”. Compagnie Française des Sables et des Silices de NEMOURS. France.
- SLEEP, B.E. e SYKES, J.F. (1991) – “*Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media*”. Water Resources Research, Vol.25, nº1, pp. 81-92.
- SMITH, J.A.; CHIOU, C.T.; KAMMER, J.A. e KILE, D.E. (1990) – “*Effect of soil moisture on the sorption of trichloroethene vapor to vadose-zone soil at picatinny arsenal, New Jersey*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.24, nº5, pp. 676-683.
- SMOLLEY, M. e KAPPMAYER, J.C. (1991) – “*Cone penetrometer tests and hydropunch sampling: a screening technique for plume definition*”. Ground Water Monitoring Review, Spring, pp. 101-106.
- SPARKS, D.L. (1989) – “*Kinetics of soil processes*”. Academic Press, San Diego, CA.
- STEINBERG, S.M.; PIGNATELLO, J.J. e SAWHNEY, B.L. (1987) – “*Persistence of 1,2 dibromethane in soils: Entrapment in intraparticle micropores*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.21, pp. 1201-1208.
- STEPHANOTOS, B.N. (1988) – “*Modeling the transport of gasoline vapors by an advection-diffusion unsaturated zone model*”. Em: Proceedings of Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration, pp. 591-611. National Water Well Association, Houston, TX.
- STRAIZ, J.F. (1993) – “*Capture heat from air pollution control*”. Chemical Engineering, Vol. 50.
- STRAIZ, J.F. (1995) – “*Use incinerators toxic gases*”. Environmental Engineering World, Vol. 18.
- STUART, J.D.; MILLER, M.E. e WILLIAMS-BURNETT, M.L. (1997) – “*The effects of various soil matrices on the analysis of VOCs by automated static headspace/gas chromatography*”. Journal of Soil Contamination, Vol.6, nº5, pp. 439-463.

- STUMN, W. (1990) – *“Aquatic chemical kinetics, reactions rates of processes in natural waters”*, Wiley, New York.
- SUPELCO (1994) – *“High resolution detailed hydrocarbon analyses by capillary column gas chromatography”*. Bulletin 868A. Supelco, Inc.. Bellefonte, PA.
- SUPELCO (1995) – *“Simulated distillation of petroleum by packed column and capillary column GC”*. Bulletin 864A. Supelco, Inc.. Bellefonte, PA.
- SUPELCO (1996) – *“Thermal desorption applications guide for model 890/891 thermal desorption unit and dynamic thermal stripper”*. Bulletin 873A. Supelco, Inc.. Bellefonte, PA.
- SUPELCO (1997a) – *“Monitoring airborne contaminants in workplace atmospheres, using sampling devices and GC or HPLC”*. Bulletin 769G. Supelco, Inc.. Bellefonte, PA.
- SUPELCO (1997b) – *“Resolving industrial solvent mixtures on a packed and capillary GC columns”*. Bulletin 824C. Supelco, Inc.. Bellefonte, PA.
- THOMAS, D.M.; COTTER, J.M. e HOLFORD, D.J. (1992) – *“Radioanal”*. Nuclear Chemistry, Vol.161, n°2, pp. 313-323.
- THOMAS, D.H. e DELFINO, J.J. (1991) – *“A gas chromatographic/chemical indicator approach to assessing ground water contamination by petroleum products”*. Ground Water Monitoring Review, Fall, pp. 90-100.
- THORSTENSON, D.C. e POLLOCK, D.W. (1989a) – Rev. Geophys., Vol.27, n°1, pp. 61-78.
- THORSTENSON, D.C. e POLLOCK, D.W. (1989b) – Water Resources Research, Vol.25, n°3, pp. 477-507.
- TRAVIS, C.C. e MACINNIS, J.M. (1992) – *“Vapor extraction of organics from subsurface soils. Is it effective?”*. Environmental Sciences and Technologies, Vol.26, n°10, pp. 1885-1887.
- TSANG, Y.W. e NARASIMHAN, T.N. (1992) – Journal of Geophysical Research, Vol.97, n°B6, pp. 9161-9170.
- TULIS, D.D. (1998) – *“Issues associated with natural attenuation”*. Office of Underground Storage Tanks, U.S. Environmental Protection Agency.
- VAAS, L.H.; KAL, H.B.; DE JONG, P. e SLOFT, W. (1991) – *“Basis document radon”*. RIVM Report n° 710401014, National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands.
- van den BERG, R. (1995) – *“Blootstelling van de mens aan bodemverontreiniging; Een kwalitatieve en kwantitatieve analyse, leidend tot voorstellen voor humaan toxicologische C-toetsingswaarden, HERZIENE VERSIE”*. RIVM Report n° 7252010060, National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands.

- van EYK, J. (1994) – “*Venting and bioventing for the in situ removal of petroleum from soil*”. Em *Hydrocarbon Bioremediation*, pp. 243-251. Lewis Publishers, Boca Raton.
- van GUNST, E. (1981) – “*Ventileren door kieren of kieren afdichten*”. TNO Report n° 819. Instituut voor Milieuhygiene en Gezondheids-Techniek TNO, Delf, The Netherlands.
- VENKATRAMAN, S.N.; KOSSON, D.S. e SCHURING, J.R.S. (1998) – “*Transport and Biological Fate of Toluene in Low-Permeability Soils*”. *Ground Water Monitoring Review*, Winter, pp. 105-113.
- VERSCHUREN, K. (1983) – “*Handbook of environmental data on organic chemicals*”. 2ª edição. Van Nostrand Reinhold, Co., New York, NY.
- VILKNER, V.L. e PARNAS, R.S. (1986) – “*Analysis of volatile hydrocarbons losses from quoesiescent water solutions*”. *Water Resources Research*, Vol.22, n°5, pp. 812-818.
- VILLAUME, J.F. (1985) – “*Investigations at sites contaminated with dense, non-aqueous phase liquids (NAPLs)*”. *Ground Water Monitoring Review*, Vol.5, pp. 60-75.
- VROBLESKY, D.A. e HYDE, W.T. (1997) – “*Diffusion samplers as an inexpensive approach to monitoring VOCs in ground water*”. *Ground Water Monitoring Review*, Summer, pp. 177-184.
- WAITZ, M.F.W.; FREIJER, J.I.; KREULE, P. e SWARTJES, F.A. (1996) – “*The VOLASOIL risk Assessment model based on CSOIL fort soils contaminated with volatile compounds*”. RIVM Report n° 715810014, National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands.
- WALTON, B.T.; HENDRICKS, M.S.; ANDERSON, T.A. e TALMAGE, S.S. (1989) – “*Treatability of hazardous chemicals in soils: volatile and semivolatile organics*”. Environmental Sciences Division n°3283, NTIS DE89-016 892, Oak Ridge National Laboratory.
- WANG, Z.; FINGAS, M. e SERGY, G. (1995) – “*Chemical characterization of crude oil residues from an Artic beach by GC/MS and GC/FID*”. *Environmental Sciences and Technologies*, Vol.29, n° 10, pp. 2622-2631.
- WASHINGTON, J.W. e ROSE, A.W. (1992) – *Journal of Geophysical Research*, Vol.97, n°B6, pp. 9145-9159.
- WEBER Jr, W.Y.; MCGINLEY, P.M. e KATZ, L.E. (1991) – “*Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport*”. *Water Resources Research*, Vol.25, n°5, pp. 499-528.
- WEBER, J.B. e MILLER, C.T. (1989) – “*Organic chemical movement over and through soil*”. Em: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, B.L. Sawhney e K. Brown (eds), pp. 305-335. SSSA Special Publication 22. Soil Science Society of America, Madison.
- WEBER, J.B.; SHEA, P.J. e WEED, S.B. (1986) – “*Fluoridone retention and release in soil*”. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 50, pp. 582-588.

- WELTY, C.; JOSS, C.J.; BAEHR, A.L. e DILLOW, J.A. (1991) – “*Use of a three-dimensional aior floww model coupled with an optimization algoritom to aid in the design of soil venting systems*”. Em: Proceedings of Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevetion, Detection and Restoration, pp. 221-231. National Water Well Association, Houston, TX.
- WELTY, J.R.; WICKS, C.E. e WILSON, R.E. (1984) – “*Fundamentals of momentum, heat and mass transfer*”. 3rd Edition. Wiley, New york, NY.
- WERTH, C.J. e REINHARD, M. (1997) – Environmental Sciences and Technologies, Vol.31, pp. 697-703.
- WEST, O.R.; SIEGRIST, R.L.; GIERKE, J.S.; SCHMUNK, S.W.; LUGERO, A.J. e JENNINGS, H.L. (1995) – “*In situ mixed region vapor stripping in low-permeability media. Part 1 – process features and laboratory experiments*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.29, n^o9, pp. 2191-2197.
- WHITTEMORE, I.M. (1979) – “*High resolution gas chromatography of the gasolines and naphthas*”. Em: Chromatography in Petroleum Analysis, K.H. Altgelt and T.H.Gauw (eds.). Marcel Dekker, New York.
- WIDDOWSOM, M.A.; HANEY, O.R.; REEVES, H.W.; AELION, C.M. e RAY, R.P. (1997) – “*Multilevel soil-vapor extraction test for heterogeneous soil*”. Journal of Environmental Enginnering, February.
- WILKINS, M.D.; ABRIOLA, L.M. e PENNEL, K.D. (1995) – “*An experimental investigation of rate limited non-aqueous phase liquid volatilization in unsaturated porous media: seady state mass transfer*”. Submittedd to Water Resources Research.
- WILLIAMSON, D.G.; LOEHR, R.C. e KIMURA, Y. (1998) – “*Release of chemicals from contaminated soils*”. Journal of Soil Contamination, Vol.7, n^o 5, pp. 543-558.
- WILSON, D.J. e CLARKE, A.N. (1994) – “*Soil vapor stripping*”. Em: Hazardous waste site soil remediation, theory and application of innovative technologies, D.J. Wilson e A.N. Clarke (eds), pp. 171-243. Marcel Dekker, Inc., New York.
- WILSON, J.L.; CONRAD, S.H.; HAGON, E.; MASON, W.R. e PEPLINSKI, W. (1991) – “*The pore level spatial distribution and saturation of organic liquids in porous media*”. Em: Proceedings of NWWA Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water. National Water Well Association, Dublin, OH.
- WILSON, J.L.; CONRAD, S.H.; MASON, W.R.; PEPLINSKI, W. e HAGAN, E. (1990) – “*Laboratory investigation of residual liquid orgasnics from spills leaks and disposal of hazardous wastes in groundwater*”. Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory. EPA/600/6-90/004. U.S. Environmental Protection Agency.
- WU, L.; VOMOCIL, J.A. e CHILDS, S.W. (1990) – “*Pore size, particle size, aggregate size and water retention*”. Soil Science Society of America Journal, Vol.54, pp. 952-956.

- WU, S.-C. e GSCHWEND, P.M. (1986) – “*Sorption kinetics of hydrophobic compounds to natural sediments and soils*”. Environmental Sciences and Technologies, Vol.20, pp. 717-725.
- YARON, B.; CALVET, R. e PROST, R. (1996) – “*Soil pollution. Processes and dynamics*”. Springer, Berlin, Germany.
- ZAIDEL, J. e RUSSO, D. (1993) – “*Analytical models of steady-state organic species transport in the vadose zone with kinetically-controlled volatilization and dissolution*”. Water Resources Research, Vol.29, pp. 3343-3356.
- ZAIDEL, J.; RUSSO, D. e FELDMAN, G. (1996) – “*Theoretical analysis of the impact of the vapor transport on the NAPL distribution in dry soils*”. Advances in Water Resources, Vol.19, n°3, pp. 145-162.
- ZAPICO, M.M.; VALES, S. e CHERRY, J.A. (1987) – “*A wireline piston core barrel for sampling cohesionless sand and gravel below the water table*”. Ground Water Monitoring Review, Vol.7, pp. 74-82.

ANEXO I

CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES NA FASE GASOSA

Perfil de concentração de poluente na fase de vapor

Tempo / min	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Elemento							
0	198	198	198	198	198	198	198
1	0	1,315E+02	1,636E+02	1,756E+02	1,817E+02	1,855E+02	1,879E+02
2	0	8,739E+01	1,300E+02	1,512E+02	1,632E+02	1,708E+02	1,761E+02
3	0	5,805E+01	1,005E+02	1,268E+02	1,435E+02	1,547E+02	1,628E+02
4	0	3,857E+01	7,615E+01	1,040E+02	1,237E+02	1,379E+02	1,484E+02
5	0	2,562E+01	5,683E+01	8,377E+01	1,049E+02	1,211E+02	1,336E+02
6	0	1,702E+01	4,190E+01	6,641E+01	8,747E+01	1,047E+02	1,187E+02
7	0	1,131E+01	3,059E+01	5,193E+01	7,193E+01	8,938E+01	1,042E+02
8	0	7,512E+00	2,215E+01	4,014E+01	5,840E+01	7,534E+01	9,037E+01
9	0	4,991E+00	1,593E+01	3,071E+01	4,688E+01	6,277E+01	7,753E+01
10	0	3,316E+00	1,139E+01	2,328E+01	3,724E+01	5,174E+01	6,583E+01
11	0	2,203E+00	8,105E+00	1,751E+01	2,930E+01	4,223E+01	5,535E+01
12	0	1,463E+00	5,741E+00	1,308E+01	2,286E+01	3,415E+01	4,611E+01
13	0	9,721E-01	4,051E+00	9,708E+00	1,770E+01	2,739E+01	3,808E+01
14	0	6,458E-01	2,849E+00	7,164E+00	1,361E+01	2,180E+01	3,119E+01
15	0	4,290E-01	1,997E+00	5,260E+00	1,039E+01	1,722E+01	2,536E+01
16	0	2,850E-01	1,396E+00	3,844E+00	7,890E+00	1,351E+01	2,047E+01
17	0	1,894E-01	9,736E-01	2,797E+00	5,957E+00	1,053E+01	1,642E+01
18	0	1,258E-01	6,774E-01	2,027E+00	4,475E+00	8,166E+00	1,308E+01
19	0	8,357E-02	4,704E-01	1,464E+00	3,346E+00	6,296E+00	1,036E+01
20	0	5,552E-02	3,260E-01	1,054E+00	2,491E+00	4,829E+00	8,160E+00
21	0	3,688E-02	2,256E-01	7,562E-01	1,847E+00	3,687E+00	6,394E+00
22	0	2,450E-02	1,558E-01	5,411E-01	1,364E+00	2,802E+00	4,985E+00
23	0	1,628E-02	1,075E-01	3,862E-01	1,004E+00	2,120E+00	3,868E+00
24	0	1,081E-02	7,405E-02	2,750E-01	7,367E-01	1,598E+00	2,988E+00
25	0	7,184E-03	5,094E-02	1,953E-01	5,387E-01	1,200E+00	2,299E+00
26	0	4,773E-03	3,500E-02	1,384E-01	3,928E-01	8,982E-01	1,761E+00
27	0	3,171E-03	2,403E-02	9,792E-02	2,857E-01	6,699E-01	1,344E+00
28	0	2,106E-03	1,648E-02	6,913E-02	2,072E-01	4,980E-01	1,022E+00
29	0	1,399E-03	1,129E-02	4,872E-02	1,499E-01	3,691E-01	7,749E-01
30	0	9,297E-04	7,724E-03	3,428E-02	1,082E-01	2,728E-01	5,854E-01
31	0	6,176E-04	5,282E-03	2,408E-02	7,793E-02	2,011E-01	4,408E-01
32	0	4,103E-04	3,609E-03	1,689E-02	5,601E-02	1,479E-01	3,310E-01
33	0	2,726E-04	2,464E-03	1,183E-02	4,017E-02	1,084E-01	2,478E-01
34	0	1,811E-04	1,681E-03	8,274E-03	2,876E-02	7,934E-02	1,850E-01
35	0	1,203E-04	1,146E-03	5,780E-03	2,055E-02	5,792E-02	1,378E-01
36	0	7,992E-05	7,809E-04	4,033E-03	1,466E-02	4,220E-02	1,024E-01
37	0	5,310E-05	5,317E-04	2,810E-03	1,044E-02	3,068E-02	7,588E-02
38	0	3,527E-05	3,618E-04	1,956E-03	7,428E-03	2,226E-02	5,611E-02
39	0	2,343E-05	2,461E-04	1,360E-03	5,274E-03	1,612E-02	4,140E-02
40	0	1,557E-05	1,673E-04	9,450E-04	3,740E-03	1,165E-02	3,048E-02
41	0	1,034E-05	1,136E-04	6,558E-04	2,648E-03	8,410E-03	2,239E-02

42	0	6,871E-06	7,717E-05	4,547E-04	1,873E-03	6,059E-03	1,642E-02
43	0	4,564E-06	5,238E-05	3,150E-04	1,322E-03	4,359E-03	1,202E-02
44	0	3,032E-06	3,554E-05	2,180E-04	9,329E-04	3,131E-03	8,782E-03
45	0	2,015E-06	2,410E-05	1,508E-04	6,573E-04	2,245E-03	6,405E-03
46	0	1,338E-06	1,634E-05	1,042E-04	4,626E-04	1,608E-03	4,663E-03
47	0	8,891E-07	1,107E-05	7,194E-05	3,252E-04	1,150E-03	3,390E-03
48	0	5,907E-07	7,498E-06	4,964E-05	2,284E-04	8,213E-04	2,460E-03
49	0	3,924E-07	5,077E-06	3,423E-05	1,602E-04	5,858E-04	1,783E-03
50	0	2,607E-07	3,436E-06	2,358E-05	1,123E-04	4,174E-04	1,290E-03
51	0	1,732E-07	2,325E-06	1,624E-05	7,865E-05	2,970E-04	9,324E-04
52	0	1,151E-07	1,573E-06	1,117E-05	5,502E-05	2,111E-04	6,728E-04
53	0	7,643E-08	1,063E-06	7,685E-06	3,846E-05	1,499E-04	4,849E-04
54	0	5,078E-08	7,188E-07	5,282E-06	2,686E-05	1,063E-04	3,490E-04
55	0	3,373E-08	4,857E-07	3,629E-06	1,875E-05	7,531E-05	2,508E-04
56	0	2,241E-08	3,281E-07	2,491E-06	1,307E-05	5,330E-05	1,801E-04
57	0	1,489E-08	2,216E-07	1,710E-06	9,108E-06	3,769E-05	1,292E-04
58	0	9,891E-09	1,496E-07	1,173E-06	6,341E-06	2,662E-05	9,251E-05
59	0	6,571E-09	1,010E-07	8,038E-07	4,412E-06	1,879E-05	6,619E-05
60	0	4,365E-09	6,817E-08	5,507E-07	3,068E-06	1,325E-05	4,731E-05
61	0	2,900E-09	4,600E-08	3,772E-07	2,131E-06	9,334E-06	3,378E-05
62	0	1,927E-09	3,103E-08	2,582E-07	1,480E-06	6,570E-06	2,409E-05
63	0	1,280E-09	2,092E-08	1,767E-07	1,027E-06	4,621E-06	1,717E-05
64	0	8,503E-10	1,411E-08	1,208E-07	7,121E-07	3,247E-06	1,222E-05
65	0	5,649E-10	9,510E-09	8,261E-08	4,935E-07	2,280E-06	8,692E-06
66	0	3,753E-10	6,409E-09	5,645E-08	3,418E-07	1,600E-06	6,176E-06
67	0	2,493E-10	4,319E-09	3,856E-08	2,366E-07	1,122E-06	4,385E-06
68	0	1,656E-10	2,909E-09	2,633E-08	1,637E-07	7,862E-07	3,110E-06
69	0	1,100E-10	1,960E-09	1,797E-08	1,132E-07	5,505E-07	2,204E-06
70	0	7,310E-11	1,320E-09	1,227E-08	7,823E-08	3,852E-07	1,561E-06
71	0	4,856E-11	8,885E-10	8,366E-09	5,404E-08	2,693E-07	1,105E-06
72	0	3,226E-11	5,981E-10	5,705E-09	3,731E-08	1,882E-07	7,809E-07
73	0	2,143E-11	4,026E-10	3,889E-09	2,575E-08	1,314E-07	5,517E-07
74	0	1,424E-11	2,709E-10	2,650E-09	1,776E-08	9,174E-08	3,895E-07
75	0	9,459E-12	1,823E-10	1,805E-09	1,224E-08	6,399E-08	2,748E-07
76	0	6,284E-12	1,226E-10	1,229E-09	8,438E-09	4,461E-08	1,937E-07
77	0	4,175E-12	8,249E-11	8,369E-10	5,812E-09	3,108E-08	1,365E-07
78	0	2,773E-12	5,547E-11	5,696E-10	4,002E-09	2,164E-08	9,607E-08
79	0	1,842E-12	3,730E-11	3,875E-10	2,754E-09	1,506E-08	6,759E-08
80	0	1,224E-12	2,508E-11	2,636E-10	1,895E-09	1,048E-08	4,752E-08
81	0	8,132E-13	1,686E-11	1,793E-10	1,303E-09	7,283E-09	3,339E-08
82	0	5,402E-13	1,133E-11	1,219E-10	8,957E-10	5,061E-09	2,344E-08
83	0	3,589E-13	7,616E-12	8,283E-11	6,155E-10	3,515E-09	1,645E-08
84	0	2,384E-13	5,117E-12	5,628E-11	4,228E-10	2,440E-09	1,154E-08
85	0	1,584E-13	3,438E-12	3,823E-11	2,903E-10	1,693E-09	8,088E-09
86	0	1,052E-13	2,310E-12	2,596E-11	1,993E-10	1,174E-09	5,666E-09
87	0	6,990E-14	1,552E-12	1,763E-11	1,367E-10	8,139E-10	3,967E-09
88	0	4,644E-14	1,042E-12	1,197E-11	9,378E-11	5,640E-10	2,776E-09
89	0	3,085E-14	6,998E-13	8,122E-12	6,430E-11	3,906E-10	1,942E-09
90	0	2,050E-14	4,699E-13	5,511E-12	4,407E-11	2,704E-10	1,357E-09

91	0	1,362E-14	3,155E-13	3,738E-12	3,020E-11	1,871E-10	9,482E-10
92	0	9,044E-15	2,117E-13	2,535E-12	2,068E-11	1,294E-10	6,620E-10
93	0	6,005E-15	1,421E-13	1,718E-12	1,415E-11	8,940E-11	4,617E-10
94	0	3,985E-15	9,522E-14	1,163E-12	9,674E-12	6,168E-11	3,214E-10
95	0	2,638E-15	6,366E-14	7,848E-13	6,591E-12	4,241E-11	2,230E-10
96	0	1,735E-15	4,226E-14	5,258E-13	4,455E-12	2,891E-11	1,533E-10
97	0	1,120E-15	2,750E-14	3,450E-13	2,946E-12	1,927E-11	1,029E-10
98	0	6,814E-16	1,686E-14	2,129E-13	1,830E-12	1,204E-11	6,474E-11
99	0	3,349E-16	8,323E-15	1,056E-13	9,117E-13	6,026E-12	3,252E-11
100	0	8,256E-21	2,052E-19	2,603E-18	2,248E-17	1,486E-16	8,017E-16

3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6	6,5	7,0
198	198	198	198	198	198	198	198
1,897E+02	1,911E+02	1,921E+02	1,930E+02	1,936E+02	1,942E+02	1,946E+02	1,950E+02
1,799E+02	1,828E+02	1,851E+02	1,869E+02	1,883E+02	1,896E+02	1,906E+02	1,914E+02
1,687E+02	1,733E+02	1,769E+02	1,798E+02	1,821E+02	1,841E+02	1,858E+02	1,872E+02
1,564E+02	1,627E+02	1,677E+02	1,717E+02	1,751E+02	1,779E+02	1,802E+02	1,822E+02
1,434E+02	1,513E+02	1,576E+02	1,629E+02	1,672E+02	1,709E+02	1,740E+02	1,766E+02
1,300E+02	1,393E+02	1,469E+02	1,533E+02	1,586E+02	1,632E+02	1,671E+02	1,704E+02
1,166E+02	1,270E+02	1,357E+02	1,432E+02	1,495E+02	1,549E+02	1,596E+02	1,636E+02
1,034E+02	1,147E+02	1,244E+02	1,327E+02	1,399E+02	1,461E+02	1,516E+02	1,563E+02
9,082E+01	1,026E+02	1,130E+02	1,220E+02	1,300E+02	1,370E+02	1,431E+02	1,485E+02
7,897E+01	9,096E+01	1,017E+02	1,114E+02	1,200E+02	1,276E+02	1,344E+02	1,404E+02
6,803E+01	7,993E+01	9,090E+01	1,009E+02	1,099E+02	1,181E+02	1,254E+02	1,320E+02
5,807E+01	6,964E+01	8,055E+01	9,070E+01	1,000E+02	1,086E+02	1,164E+02	1,234E+02
4,916E+01	6,018E+01	7,084E+01	8,095E+01	9,043E+01	9,922E+01	1,073E+02	1,148E+02
4,127E+01	5,159E+01	6,182E+01	7,173E+01	8,118E+01	9,009E+01	9,842E+01	1,062E+02
3,439E+01	4,390E+01	5,356E+01	6,312E+01	7,240E+01	8,129E+01	8,971E+01	9,764E+01
2,845E+01	3,709E+01	4,608E+01	5,517E+01	6,416E+01	7,290E+01	8,131E+01	8,931E+01
2,337E+01	3,112E+01	3,938E+01	4,790E+01	5,649E+01	6,499E+01	7,327E+01	8,126E+01
1,907E+01	2,594E+01	3,343E+01	4,133E+01	4,944E+01	5,759E+01	6,566E+01	7,353E+01
1,547E+01	2,148E+01	2,820E+01	3,544E+01	4,301E+01	5,074E+01	5,851E+01	6,619E+01
1,248E+01	1,769E+01	2,365E+01	3,021E+01	3,720E+01	4,446E+01	5,185E+01	5,927E+01
1,000E+01	1,448E+01	1,972E+01	2,560E+01	3,199E+01	3,874E+01	4,571E+01	5,281E+01
7,979E+00	1,179E+01	1,635E+01	2,158E+01	2,736E+01	3,357E+01	4,009E+01	4,681E+01
6,333E+00	9,545E+00	1,348E+01	1,809E+01	2,328E+01	2,894E+01	3,498E+01	4,129E+01
5,002E+00	7,692E+00	1,106E+01	1,509E+01	1,970E+01	2,483E+01	3,037E+01	3,624E+01
3,933E+00	6,168E+00	9,034E+00	1,252E+01	1,660E+01	2,119E+01	2,624E+01	3,166E+01
3,079E+00	4,924E+00	7,342E+00	1,034E+01	1,391E+01	1,800E+01	2,257E+01	2,754E+01
2,400E+00	3,914E+00	5,939E+00	8,503E+00	1,161E+01	1,522E+01	1,932E+01	2,384E+01
1,864E+00	3,098E+00	4,784E+00	6,959E+00	9,639E+00	1,282E+01	1,646E+01	2,054E+01
1,442E+00	2,442E+00	3,837E+00	5,672E+00	7,971E+00	1,074E+01	1,397E+01	1,763E+01
1,111E+00	1,918E+00	3,065E+00	4,603E+00	6,563E+00	8,963E+00	1,180E+01	1,507E+01
8,538E-01	1,501E+00	2,439E+00	3,721E+00	5,383E+00	7,449E+00	9,930E+00	1,282E+01
6,537E-01	1,170E+00	1,934E+00	2,996E+00	4,397E+00	6,167E+00	8,322E+00	1,087E+01
4,990E-01	9,090E-01	1,528E+00	2,403E+00	3,578E+00	5,085E+00	6,947E+00	9,175E+00
3,797E-01	7,040E-01	1,203E+00	1,921E+00	2,901E+00	4,177E+00	5,777E+00	7,718E+00
2,881E-01	5,435E-01	9,438E-01	1,530E+00	2,343E+00	3,419E+00	4,786E+00	6,467E+00
2,180E-01	4,183E-01	7,381E-01	1,215E+00	1,886E+00	2,788E+00	3,951E+00	5,400E+00
1,645E-01	3,211E-01	5,755E-01	9,614E-01	1,514E+00	2,266E+00	3,251E+00	4,493E+00
1,238E-01	2,457E-01	4,474E-01	7,583E-01	1,210E+00	1,836E+00	2,665E+00	3,725E+00
9,295E-02	1,875E-01	3,468E-01	5,964E-01	9,650E-01	1,482E+00	2,178E+00	3,079E+00
6,962E-02	1,428E-01	2,680E-01	4,676E-01	7,669E-01	1,193E+00	1,774E+00	2,536E+00
5,203E-02	1,084E-01	2,066E-01	3,657E-01	6,077E-01	9,575E-01	1,440E+00	2,082E+00

3,880E-02	8,213E-02	1,589E-01	2,851E-01	4,802E-01	7,660E-01	1,166E+00	1,704E+00
2,887E-02	6,207E-02	1,218E-01	2,217E-01	3,784E-01	6,111E-01	9,412E-01	1,391E+00
2,144E-02	4,680E-02	9,322E-02	1,720E-01	2,973E-01	4,861E-01	7,575E-01	1,132E+00
1,589E-02	3,521E-02	7,115E-02	1,331E-01	2,330E-01	3,857E-01	6,079E-01	9,183E-01
1,175E-02	2,644E-02	5,418E-02	1,027E-01	1,822E-01	3,052E-01	4,865E-01	7,429E-01
8,675E-03	1,981E-02	4,117E-02	7,908E-02	1,420E-01	2,408E-01	3,884E-01	5,995E-01
6,393E-03	1,481E-02	3,122E-02	6,076E-02	1,105E-01	1,896E-01	3,092E-01	4,824E-01
4,704E-03	1,106E-02	2,362E-02	4,657E-02	8,576E-02	1,489E-01	2,455E-01	3,872E-01
3,455E-03	8,236E-03	1,784E-02	3,562E-02	6,641E-02	1,166E-01	1,945E-01	3,100E-01
2,533E-03	6,124E-03	1,344E-02	2,719E-02	5,131E-02	9,117E-02	1,537E-01	2,476E-01
1,855E-03	4,546E-03	1,011E-02	2,071E-02	3,956E-02	7,110E-02	1,212E-01	1,972E-01
1,356E-03	3,369E-03	7,591E-03	1,575E-02	3,043E-02	5,532E-02	9,534E-02	1,568E-01
9,896E-04	2,493E-03	5,689E-03	1,195E-02	2,336E-02	4,296E-02	7,483E-02	1,243E-01
7,213E-04	1,841E-03	4,256E-03	9,048E-03	1,790E-02	3,328E-02	5,861E-02	9,836E-02
5,250E-04	1,358E-03	3,179E-03	6,840E-03	1,369E-02	2,574E-02	4,580E-02	7,765E-02
3,817E-04	9,999E-04	2,370E-03	5,161E-03	1,045E-02	1,986E-02	3,572E-02	6,117E-02
2,771E-04	7,353E-04	1,765E-03	3,888E-03	7,962E-03	1,530E-02	2,780E-02	4,809E-02
2,009E-04	5,399E-04	1,312E-03	2,924E-03	6,056E-03	1,176E-02	2,160E-02	3,773E-02
1,455E-04	3,959E-04	9,734E-04	2,195E-03	4,597E-03	9,026E-03	1,674E-02	2,954E-02
1,052E-04	2,899E-04	7,213E-04	1,646E-03	3,485E-03	6,914E-03	1,296E-02	2,308E-02
7,600E-05	2,120E-04	5,338E-04	1,232E-03	2,637E-03	5,286E-03	1,001E-02	1,800E-02
5,484E-05	1,548E-04	3,944E-04	9,204E-04	1,992E-03	4,035E-03	7,716E-03	1,402E-02
3,953E-05	1,130E-04	2,911E-04	6,868E-04	1,502E-03	3,075E-03	5,939E-03	1,089E-02
2,846E-05	8,229E-05	2,145E-04	5,118E-04	1,131E-03	2,340E-03	4,563E-03	8,448E-03
2,047E-05	5,989E-05	1,579E-04	3,808E-04	8,506E-04	1,777E-03	3,500E-03	6,541E-03
1,471E-05	4,353E-05	1,160E-04	2,829E-04	6,387E-04	1,348E-03	2,680E-03	5,056E-03
1,056E-05	3,161E-05	8,519E-05	2,099E-04	4,788E-04	1,021E-03	2,049E-03	3,902E-03
7,570E-06	2,292E-05	6,247E-05	1,556E-04	3,585E-04	7,717E-04	1,564E-03	3,006E-03
5,423E-06	1,661E-05	4,575E-05	1,151E-04	2,680E-04	5,826E-04	1,192E-03	2,312E-03
3,881E-06	1,202E-05	3,347E-05	8,511E-05	2,001E-04	4,392E-04	9,073E-04	1,776E-03
2,776E-06	8,689E-06	2,445E-05	6,284E-05	1,492E-04	3,307E-04	6,895E-04	1,362E-03
1,983E-06	6,276E-06	1,785E-05	4,633E-05	1,111E-04	2,486E-04	5,232E-04	1,042E-03
1,416E-06	4,528E-06	1,301E-05	3,413E-05	8,264E-05	1,867E-04	3,964E-04	7,970E-04
1,010E-06	3,264E-06	9,479E-06	2,510E-05	6,139E-05	1,400E-04	3,000E-04	6,084E-04
7,195E-07	2,351E-06	6,897E-06	1,845E-05	4,555E-05	1,048E-04	2,267E-04	4,638E-04
5,124E-07	1,692E-06	5,013E-06	1,354E-05	3,375E-05	7,840E-05	1,711E-04	3,530E-04
3,645E-07	1,216E-06	3,640E-06	9,929E-06	2,498E-05	5,857E-05	1,289E-04	2,684E-04
2,592E-07	8,735E-07	2,641E-06	7,273E-06	1,847E-05	4,370E-05	9,705E-05	2,037E-04
1,841E-07	6,269E-07	1,914E-06	5,322E-06	1,364E-05	3,256E-05	7,295E-05	1,545E-04
1,307E-07	4,495E-07	1,386E-06	3,890E-06	1,006E-05	2,424E-05	5,478E-05	1,170E-04
9,273E-08	3,221E-07	1,003E-06	2,841E-06	7,417E-06	1,802E-05	4,108E-05	8,844E-05
6,574E-08	2,306E-07	7,246E-07	2,072E-06	5,460E-06	1,338E-05	3,077E-05	6,680E-05
4,657E-08	1,649E-07	5,233E-07	1,510E-06	4,015E-06	9,929E-06	2,302E-05	5,039E-05
3,297E-08	1,179E-07	3,776E-07	1,100E-06	2,950E-06	7,358E-06	1,720E-05	3,797E-05
2,332E-08	8,421E-08	2,722E-07	8,002E-07	2,165E-06	5,447E-06	1,284E-05	2,857E-05
1,649E-08	6,010E-08	1,961E-07	5,816E-07	1,588E-06	4,028E-06	9,576E-06	2,148E-05
1,165E-08	4,287E-08	1,411E-07	4,224E-07	1,163E-06	2,976E-06	7,133E-06	1,613E-05
8,227E-09	3,055E-08	1,015E-07	3,064E-07	8,511E-07	2,196E-06	5,307E-06	1,209E-05
5,805E-09	2,176E-08	7,294E-08	2,221E-07	6,222E-07	1,619E-06	3,944E-06	9,059E-06

4,094E-09	1,548E-08	5,237E-08	1,609E-07	4,545E-07	1,192E-06	2,928E-06	6,777E-06
2,884E-09	1,101E-08	3,756E-08	1,164E-07	3,315E-07	8,767E-07	2,170E-06	5,063E-06
2,030E-09	7,817E-09	2,691E-08	8,407E-08	2,415E-07	6,437E-07	1,606E-06	3,774E-06
1,426E-09	5,540E-09	1,923E-08	6,058E-08	1,754E-07	4,712E-07	1,184E-06	2,805E-06
9,978E-10	3,908E-09	1,368E-08	4,344E-08	1,267E-07	3,430E-07	8,685E-07	2,071E-06
6,915E-10	2,730E-09	9,628E-09	3,080E-08	9,051E-08	2,467E-07	6,289E-07	1,510E-06
4,678E-10	1,860E-09	6,603E-09	2,127E-08	6,289E-08	1,725E-07	4,423E-07	1,068E-06
2,959E-10	1,183E-09	4,224E-09	1,368E-08	4,065E-08	1,120E-07	2,887E-07	7,001E-07
1,492E-10	5,989E-10	2,146E-09	6,972E-09	2,079E-08	5,749E-08	1,486E-07	3,614E-07
3,679E-15	1,477E-14	5,290E-14	1,719E-13	5,126E-13	1,417E-12	3,663E-12	8,910E-12

	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0
	198	198	198	198	198	198	198	198
1,954E+02	1,957E+02	1,959E+02	1,961E+02	1,963E+02	1,965E+02	1,966E+02	1,967E+02	1,967E+02
1,922E+02	1,928E+02	1,933E+02	1,938E+02	1,942E+02	1,946E+02	1,949E+02	1,952E+02	1,952E+02
1,884E+02	1,894E+02	1,903E+02	1,911E+02	1,918E+02	1,924E+02	1,929E+02	1,934E+02	1,934E+02
1,840E+02	1,854E+02	1,867E+02	1,879E+02	1,889E+02	1,897E+02	1,905E+02	1,912E+02	1,912E+02
1,789E+02	1,809E+02	1,827E+02	1,842E+02	1,855E+02	1,867E+02	1,878E+02	1,887E+02	1,887E+02
1,733E+02	1,759E+02	1,781E+02	1,800E+02	1,817E+02	1,833E+02	1,846E+02	1,858E+02	1,858E+02
1,672E+02	1,703E+02	1,730E+02	1,754E+02	1,775E+02	1,794E+02	1,811E+02	1,826E+02	1,826E+02
1,605E+02	1,641E+02	1,674E+02	1,703E+02	1,728E+02	1,751E+02	1,771E+02	1,790E+02	1,790E+02
1,533E+02	1,576E+02	1,613E+02	1,647E+02	1,677E+02	1,704E+02	1,728E+02	1,750E+02	1,750E+02
1,458E+02	1,506E+02	1,549E+02	1,587E+02	1,622E+02	1,653E+02	1,681E+02	1,706E+02	1,706E+02
1,379E+02	1,433E+02	1,481E+02	1,524E+02	1,563E+02	1,598E+02	1,630E+02	1,659E+02	1,659E+02
1,298E+02	1,357E+02	1,409E+02	1,457E+02	1,501E+02	1,540E+02	1,576E+02	1,608E+02	1,608E+02
1,216E+02	1,279E+02	1,336E+02	1,388E+02	1,435E+02	1,479E+02	1,518E+02	1,555E+02	1,555E+02
1,133E+02	1,199E+02	1,260E+02	1,316E+02	1,368E+02	1,415E+02	1,458E+02	1,498E+02	1,498E+02
1,050E+02	1,120E+02	1,184E+02	1,243E+02	1,298E+02	1,349E+02	1,396E+02	1,439E+02	1,439E+02
9,688E+01	1,040E+02	1,107E+02	1,169E+02	1,227E+02	1,281E+02	1,331E+02	1,377E+02	1,377E+02
8,890E+01	9,615E+01	1,030E+02	1,095E+02	1,155E+02	1,212E+02	1,265E+02	1,314E+02	1,314E+02
8,116E+01	8,847E+01	9,545E+01	1,021E+02	1,083E+02	1,142E+02	1,198E+02	1,250E+02	1,250E+02
7,372E+01	8,101E+01	8,804E+01	9,476E+01	1,012E+02	1,072E+02	1,130E+02	1,184E+02	1,184E+02
6,662E+01	7,383E+01	8,083E+01	8,760E+01	9,410E+01	1,003E+02	1,062E+02	1,118E+02	1,118E+02
5,992E+01	6,697E+01	7,389E+01	8,063E+01	8,716E+01	9,345E+01	9,948E+01	1,052E+02	1,052E+02
5,363E+01	6,046E+01	6,724E+01	7,390E+01	8,041E+01	8,673E+01	9,283E+01	9,869E+01	9,869E+01
4,777E+01	5,434E+01	6,092E+01	6,745E+01	7,388E+01	8,018E+01	8,630E+01	9,222E+01	9,222E+01
4,235E+01	4,861E+01	5,495E+01	6,130E+01	6,761E+01	7,383E+01	7,993E+01	8,587E+01	8,587E+01
3,737E+01	4,329E+01	4,935E+01	5,548E+01	6,162E+01	6,773E+01	7,375E+01	7,967E+01	7,967E+01
3,283E+01	3,839E+01	4,414E+01	5,001E+01	5,594E+01	6,189E+01	6,781E+01	7,366E+01	7,366E+01
2,872E+01	3,389E+01	3,931E+01	4,489E+01	5,058E+01	5,634E+01	6,211E+01	6,786E+01	6,786E+01
2,501E+01	2,980E+01	3,486E+01	4,013E+01	4,556E+01	5,110E+01	5,669E+01	6,229E+01	6,229E+01
2,168E+01	2,609E+01	3,079E+01	3,574E+01	4,088E+01	4,617E+01	5,155E+01	5,699E+01	5,699E+01
1,873E+01	2,275E+01	2,709E+01	3,170E+01	3,654E+01	4,156E+01	4,671E+01	5,195E+01	5,195E+01
1,610E+01	1,975E+01	2,374E+01	2,801E+01	3,254E+01	3,727E+01	4,217E+01	4,720E+01	4,720E+01
1,380E+01	1,709E+01	2,072E+01	2,466E+01	2,887E+01	3,331E+01	3,794E+01	4,273E+01	4,273E+01
1,177E+01	1,472E+01	1,802E+01	2,162E+01	2,552E+01	2,966E+01	3,402E+01	3,856E+01	3,856E+01
1,001E+01	1,264E+01	1,561E+01	1,890E+01	2,247E+01	2,632E+01	3,040E+01	3,467E+01	3,467E+01
8,474E+00	1,081E+01	1,347E+01	1,645E+01	1,972E+01	2,327E+01	2,707E+01	3,108E+01	3,108E+01
7,151E+00	9,214E+00	1,159E+01	1,427E+01	1,725E+01	2,051E+01	2,402E+01	2,776E+01	2,776E+01
6,013E+00	7,825E+00	9,934E+00	1,234E+01	1,504E+01	1,801E+01	2,125E+01	2,472E+01	2,472E+01
5,039E+00	6,622E+00	8,485E+00	1,063E+01	1,306E+01	1,577E+01	1,873E+01	2,194E+01	2,194E+01
4,208E+00	5,585E+00	7,223E+00	9,131E+00	1,131E+01	1,376E+01	1,646E+01	1,942E+01	1,942E+01
3,503E+00	4,695E+00	6,129E+00	7,815E+00	9,760E+00	1,196E+01	1,442E+01	1,713E+01	1,713E+01
2,906E+00	3,935E+00	5,184E+00	6,668E+00	8,396E+00	1,037E+01	1,259E+01	1,506E+01	1,506E+01

2,404E+00	3,287E+00	4,371E+00	5,671E+00	7,200E+00	8,963E+00	1,096E+01	1,320E+01
1,982E+00	2,737E+00	3,674E+00	4,809E+00	6,155E+00	7,723E+00	9,517E+00	1,154E+01
1,630E+00	2,272E+00	3,078E+00	4,065E+00	5,246E+00	6,634E+00	8,236E+00	1,006E+01
1,336E+00	1,881E+00	2,572E+00	3,426E+00	4,458E+00	5,682E+00	7,106E+00	8,738E+00
1,092E+00	1,553E+00	2,143E+00	2,879E+00	3,778E+00	4,852E+00	6,114E+00	7,571E+00
8,903E-01	1,278E+00	1,780E+00	2,413E+00	3,192E+00	4,132E+00	5,245E+00	6,541E+00
7,238E-01	1,049E+00	1,474E+00	2,016E+00	2,689E+00	3,509E+00	4,488E+00	5,636E+00
5,868E-01	8,588E-01	1,218E+00	1,680E+00	2,260E+00	2,972E+00	3,829E+00	4,843E+00
4,746E-01	7,012E-01	1,004E+00	1,396E+00	1,894E+00	2,510E+00	3,258E+00	4,150E+00
3,828E-01	5,710E-01	8,248E-01	1,157E+00	1,583E+00	2,114E+00	2,765E+00	3,547E+00
3,080E-01	4,638E-01	6,761E-01	9,569E-01	1,319E+00	1,776E+00	2,340E+00	3,024E+00
2,473E-01	3,759E-01	5,528E-01	7,892E-01	1,097E+00	1,488E+00	1,976E+00	2,571E+00
1,980E-01	3,038E-01	4,509E-01	6,492E-01	9,098E-01	1,244E+00	1,664E+00	2,181E+00
1,582E-01	2,450E-01	3,669E-01	5,328E-01	7,528E-01	1,037E+00	1,398E+00	1,845E+00
1,261E-01	1,972E-01	2,978E-01	4,362E-01	6,213E-01	8,629E-01	1,171E+00	1,557E+00
1,003E-01	1,583E-01	2,412E-01	3,563E-01	5,116E-01	7,161E-01	9,792E-01	1,311E+00
7,963E-02	1,268E-01	1,949E-01	2,904E-01	4,203E-01	5,929E-01	8,167E-01	1,101E+00
6,307E-02	1,013E-01	1,572E-01	2,361E-01	3,445E-01	4,897E-01	6,796E-01	9,228E-01
4,985E-02	8,083E-02	1,265E-01	1,915E-01	2,818E-01	4,036E-01	5,643E-01	7,716E-01
3,932E-02	6,434E-02	1,015E-01	1,551E-01	2,299E-01	3,319E-01	4,674E-01	6,437E-01
3,096E-02	5,111E-02	8,135E-02	1,253E-01	1,872E-01	2,723E-01	3,864E-01	5,358E-01
2,432E-02	4,051E-02	6,504E-02	1,010E-01	1,521E-01	2,230E-01	3,187E-01	4,451E-01
1,908E-02	3,206E-02	5,190E-02	8,125E-02	1,234E-01	1,822E-01	2,623E-01	3,689E-01
1,493E-02	2,531E-02	4,134E-02	6,524E-02	9,984E-02	1,485E-01	2,154E-01	3,051E-01
1,167E-02	1,995E-02	3,286E-02	5,228E-02	8,064E-02	1,209E-01	1,766E-01	2,518E-01
9,100E-03	1,570E-02	2,607E-02	4,182E-02	6,500E-02	9,817E-02	1,444E-01	2,074E-01
7,086E-03	1,233E-02	2,065E-02	3,338E-02	5,229E-02	7,957E-02	1,179E-01	1,705E-01
5,508E-03	9,666E-03	1,632E-02	2,660E-02	4,199E-02	6,437E-02	9,607E-02	1,399E-01
4,274E-03	7,565E-03	1,288E-02	2,116E-02	3,366E-02	5,198E-02	7,813E-02	1,146E-01
3,311E-03	5,911E-03	1,014E-02	1,680E-02	2,693E-02	4,189E-02	6,342E-02	9,363E-02
2,561E-03	4,611E-03	7,977E-03	1,331E-02	2,150E-02	3,370E-02	5,138E-02	7,638E-02
1,978E-03	3,590E-03	6,263E-03	1,053E-02	1,714E-02	2,706E-02	4,155E-02	6,219E-02
1,525E-03	2,792E-03	4,909E-03	8,321E-03	1,364E-02	2,170E-02	3,355E-02	5,055E-02
1,174E-03	2,167E-03	3,841E-03	6,562E-03	1,084E-02	1,736E-02	2,703E-02	4,101E-02
9,027E-04	1,680E-03	3,001E-03	5,166E-03	8,597E-03	1,387E-02	2,175E-02	3,322E-02
6,929E-04	1,300E-03	2,341E-03	4,061E-03	6,808E-03	1,106E-02	1,747E-02	2,686E-02
5,312E-04	1,005E-03	1,823E-03	3,187E-03	5,382E-03	8,808E-03	1,400E-02	2,168E-02
4,066E-04	7,752E-04	1,418E-03	2,497E-03	4,248E-03	7,002E-03	1,121E-02	1,747E-02
3,108E-04	5,973E-04	1,101E-03	1,954E-03	3,348E-03	5,558E-03	8,958E-03	1,405E-02
2,373E-04	4,596E-04	8,538E-04	1,526E-03	2,635E-03	4,404E-03	7,147E-03	1,129E-02
1,809E-04	3,532E-04	6,611E-04	1,191E-03	2,070E-03	3,485E-03	5,693E-03	9,049E-03
1,377E-04	2,710E-04	5,112E-04	9,275E-04	1,624E-03	2,753E-03	4,528E-03	7,245E-03
1,047E-04	2,077E-04	3,947E-04	7,214E-04	1,272E-03	2,172E-03	3,596E-03	5,791E-03
7,954E-05	1,590E-04	3,044E-04	5,604E-04	9,954E-04	1,711E-03	2,852E-03	4,622E-03
6,033E-05	1,215E-04	2,344E-04	4,347E-04	7,776E-04	1,346E-03	2,258E-03	3,684E-03
4,571E-05	9,276E-05	1,803E-04	3,367E-04	6,066E-04	1,057E-03	1,785E-03	2,931E-03
3,459E-05	7,072E-05	1,385E-04	2,605E-04	4,725E-04	8,289E-04	1,409E-03	2,329E-03
2,614E-05	5,385E-05	1,062E-04	2,012E-04	3,676E-04	6,491E-04	1,111E-03	1,848E-03
1,973E-05	4,096E-05	8,136E-05	1,552E-04	2,855E-04	5,076E-04	8,745E-04	1,463E-03

1,487E-05	3,110E-05	6,223E-05	1,196E-04	2,214E-04	3,963E-04	6,871E-04	1,157E-03
1,119E-05	2,358E-05	4,751E-05	9,194E-05	1,714E-04	3,087E-04	5,387E-04	9,127E-04
8,407E-06	1,784E-05	3,619E-05	7,050E-05	1,323E-04	2,398E-04	4,211E-04	7,178E-04
6,292E-06	1,344E-05	2,746E-05	5,385E-05	1,017E-04	1,855E-04	3,276E-04	5,618E-04
4,679E-06	1,006E-05	2,069E-05	4,082E-05	7,756E-05	1,423E-04	2,528E-04	4,358E-04
3,432E-06	7,426E-06	1,536E-05	3,048E-05	5,824E-05	1,074E-04	1,918E-04	3,324E-04
2,441E-06	5,310E-06	1,104E-05	2,202E-05	4,227E-05	7,834E-05	1,405E-04	2,445E-04
1,607E-06	3,512E-06	7,331E-06	1,468E-05	2,829E-05	5,261E-05	9,470E-05	1,654E-04
8,322E-07	1,823E-06	3,816E-06	7,660E-06	1,480E-05	2,758E-05	4,976E-05	8,708E-05
2,052E-11	4,494E-11	9,406E-11	1,888E-10	3,648E-10	6,800E-10	1,227E-09	2,147E-09

11,5	12,0	12,5	13	13,5	14	14,5	15
198	198	198	198	198	198	198	198
1,969E+02	1,970E+02	1,971E+02	1,971E+02	1,972E+02	1,973E+02	1,973E+02	1,974E+02
1,955E+02	1,957E+02	1,959E+02	1,961E+02	1,962E+02	1,964E+02	1,965E+02	1,966E+02
1,938E+02	1,942E+02	1,945E+02	1,948E+02	1,951E+02	1,953E+02	1,956E+02	1,958E+02
1,918E+02	1,924E+02	1,929E+02	1,933E+02	1,937E+02	1,941E+02	1,944E+02	1,947E+02
1,895E+02	1,903E+02	1,910E+02	1,916E+02	1,921E+02	1,926E+02	1,930E+02	1,934E+02
1,869E+02	1,879E+02	1,887E+02	1,895E+02	1,902E+02	1,909E+02	1,915E+02	1,920E+02
1,839E+02	1,852E+02	1,862E+02	1,872E+02	1,881E+02	1,889E+02	1,897E+02	1,903E+02
1,806E+02	1,821E+02	1,834E+02	1,846E+02	1,857E+02	1,867E+02	1,876E+02	1,884E+02
1,769E+02	1,787E+02	1,803E+02	1,817E+02	1,831E+02	1,843E+02	1,853E+02	1,863E+02
1,729E+02	1,750E+02	1,768E+02	1,785E+02	1,801E+02	1,815E+02	1,828E+02	1,840E+02
1,685E+02	1,709E+02	1,731E+02	1,750E+02	1,768E+02	1,785E+02	1,800E+02	1,814E+02
1,638E+02	1,665E+02	1,690E+02	1,712E+02	1,733E+02	1,752E+02	1,769E+02	1,785E+02
1,588E+02	1,618E+02	1,646E+02	1,671E+02	1,695E+02	1,716E+02	1,736E+02	1,754E+02
1,534E+02	1,568E+02	1,599E+02	1,627E+02	1,653E+02	1,677E+02	1,699E+02	1,720E+02
1,479E+02	1,515E+02	1,549E+02	1,581E+02	1,609E+02	1,636E+02	1,661E+02	1,683E+02
1,420E+02	1,460E+02	1,497E+02	1,531E+02	1,563E+02	1,592E+02	1,619E+02	1,645E+02
1,360E+02	1,403E+02	1,443E+02	1,480E+02	1,514E+02	1,546E+02	1,576E+02	1,603E+02
1,298E+02	1,344E+02	1,386E+02	1,426E+02	1,463E+02	1,498E+02	1,530E+02	1,560E+02
1,235E+02	1,283E+02	1,328E+02	1,371E+02	1,410E+02	1,447E+02	1,482E+02	1,514E+02
1,172E+02	1,222E+02	1,269E+02	1,314E+02	1,356E+02	1,395E+02	1,432E+02	1,467E+02
1,107E+02	1,159E+02	1,209E+02	1,256E+02	1,300E+02	1,341E+02	1,380E+02	1,417E+02
1,043E+02	1,097E+02	1,148E+02	1,196E+02	1,243E+02	1,286E+02	1,328E+02	1,366E+02
9,793E+01	1,034E+02	1,087E+02	1,137E+02	1,185E+02	1,230E+02	1,273E+02	1,314E+02
9,163E+01	9,720E+01	1,026E+02	1,077E+02	1,126E+02	1,173E+02	1,218E+02	1,261E+02
8,544E+01	9,106E+01	9,649E+01	1,017E+02	1,068E+02	1,116E+02	1,163E+02	1,207E+02
7,940E+01	8,502E+01	9,050E+01	9,580E+01	1,009E+02	1,059E+02	1,106E+02	1,152E+02
7,354E+01	7,913E+01	8,461E+01	8,995E+01	9,514E+01	1,002E+02	1,050E+02	1,097E+02
6,788E+01	7,341E+01	7,886E+01	8,420E+01	8,942E+01	9,450E+01	9,943E+01	1,042E+02
6,244E+01	6,788E+01	7,326E+01	7,858E+01	8,380E+01	8,890E+01	9,388E+01	9,871E+01
5,725E+01	6,256E+01	6,786E+01	7,311E+01	7,830E+01	8,340E+01	8,839E+01	9,327E+01
5,231E+01	5,747E+01	6,265E+01	6,782E+01	7,295E+01	7,801E+01	8,300E+01	8,790E+01
4,764E+01	5,263E+01	5,766E+01	6,272E+01	6,776E+01	7,277E+01	7,773E+01	8,262E+01
4,324E+01	4,804E+01	5,291E+01	5,782E+01	6,276E+01	6,769E+01	7,259E+01	7,745E+01
3,912E+01	4,371E+01	4,839E+01	5,316E+01	5,796E+01	6,279E+01	6,761E+01	7,241E+01
3,528E+01	3,964E+01	4,413E+01	4,872E+01	5,337E+01	5,808E+01	6,280E+01	6,752E+01
3,171E+01	3,584E+01	4,012E+01	4,452E+01	4,901E+01	5,357E+01	5,817E+01	6,280E+01
2,842E+01	3,231E+01	3,636E+01	4,056E+01	4,487E+01	4,927E+01	5,374E+01	5,825E+01
2,538E+01	2,903E+01	3,286E+01	3,684E+01	4,096E+01	4,519E+01	4,951E+01	5,389E+01
2,260E+01	2,601E+01	2,960E+01	3,337E+01	3,729E+01	4,133E+01	4,549E+01	4,972E+01
2,007E+01	2,323E+01	2,659E+01	3,014E+01	3,385E+01	3,770E+01	4,168E+01	4,575E+01
1,776E+01	2,068E+01	2,382E+01	2,714E+01	3,064E+01	3,430E+01	3,809E+01	4,200E+01

1,567E+01	1,836E+01	2,127E+01	2,437E+01	2,766E+01	3,111E+01	3,471E+01	3,845E+01
1,379E+01	1,626E+01	1,894E+01	2,183E+01	2,490E+01	2,815E+01	3,156E+01	3,511E+01
1,210E+01	1,435E+01	1,682E+01	1,949E+01	2,235E+01	2,540E+01	2,861E+01	3,197E+01
1,058E+01	1,263E+01	1,489E+01	1,736E+01	2,001E+01	2,286E+01	2,587E+01	2,904E+01
9,228E+00	1,109E+01	1,315E+01	1,542E+01	1,787E+01	2,051E+01	2,333E+01	2,632E+01
8,027E+00	9,707E+00	1,158E+01	1,365E+01	1,592E+01	1,836E+01	2,099E+01	2,379E+01
6,963E+00	8,474E+00	1,017E+01	1,206E+01	1,414E+01	1,640E+01	1,884E+01	2,145E+01
6,023E+00	7,378E+00	8,911E+00	1,063E+01	1,252E+01	1,460E+01	1,686E+01	1,929E+01
5,197E+00	6,406E+00	7,785E+00	9,338E+00	1,107E+01	1,297E+01	1,505E+01	1,730E+01
4,472E+00	5,548E+00	6,784E+00	8,185E+00	9,755E+00	1,150E+01	1,341E+01	1,549E+01
3,838E+00	4,793E+00	5,896E+00	7,156E+00	8,577E+00	1,016E+01	1,191E+01	1,383E+01
3,285E+00	4,129E+00	5,112E+00	6,241E+00	7,522E+00	8,960E+00	1,056E+01	1,231E+01
2,806E+00	3,549E+00	4,421E+00	5,429E+00	6,581E+00	7,881E+00	9,334E+00	1,094E+01
2,390E+00	3,043E+00	3,814E+00	4,711E+00	5,743E+00	6,916E+00	8,233E+00	9,700E+00
2,031E+00	2,602E+00	3,282E+00	4,079E+00	5,001E+00	6,054E+00	7,246E+00	8,579E+00
1,721E+00	2,220E+00	2,818E+00	3,523E+00	4,344E+00	5,288E+00	6,361E+00	7,570E+00
1,456E+00	1,890E+00	2,414E+00	3,035E+00	3,764E+00	4,607E+00	5,572E+00	6,664E+00
1,228E+00	1,605E+00	2,063E+00	2,610E+00	3,255E+00	4,006E+00	4,870E+00	5,854E+00
1,034E+00	1,360E+00	1,759E+00	2,238E+00	2,808E+00	3,474E+00	4,247E+00	5,131E+00
8,685E-01	1,150E+00	1,496E+00	1,915E+00	2,416E+00	3,007E+00	3,695E+00	4,487E+00
7,278E-01	9,698E-01	1,270E+00	1,636E+00	2,075E+00	2,597E+00	3,208E+00	3,915E+00
6,086E-01	8,163E-01	1,075E+00	1,393E+00	1,778E+00	2,238E+00	2,779E+00	3,409E+00
5,078E-01	6,855E-01	9,088E-01	1,185E+00	1,521E+00	1,924E+00	2,402E+00	2,962E+00
4,229E-01	5,745E-01	7,664E-01	1,005E+00	1,298E+00	1,651E+00	2,072E+00	2,568E+00
3,514E-01	4,805E-01	6,449E-01	8,509E-01	1,105E+00	1,413E+00	1,784E+00	2,222E+00
2,914E-01	4,010E-01	5,416E-01	7,189E-01	9,388E-01	1,208E+00	1,532E+00	1,919E+00
2,411E-01	3,340E-01	4,539E-01	6,061E-01	7,961E-01	1,030E+00	1,314E+00	1,654E+00
1,992E-01	2,776E-01	3,797E-01	5,100E-01	6,737E-01	8,764E-01	1,124E+00	1,422E+00
1,642E-01	2,303E-01	3,169E-01	4,282E-01	5,690E-01	7,443E-01	9,596E-01	1,221E+00
1,351E-01	1,907E-01	2,640E-01	3,589E-01	4,796E-01	6,309E-01	8,178E-01	1,046E+00
1,109E-01	1,576E-01	2,196E-01	3,002E-01	4,035E-01	5,338E-01	6,956E-01	8,939E-01
9,091E-02	1,300E-01	1,822E-01	2,507E-01	3,389E-01	4,507E-01	5,905E-01	7,628E-01
7,437E-02	1,070E-01	1,510E-01	2,089E-01	2,840E-01	3,798E-01	5,003E-01	6,497E-01
6,074E-02	8,798E-02	1,248E-01	1,738E-01	2,376E-01	3,195E-01	4,231E-01	5,523E-01
4,952E-02	7,217E-02	1,030E-01	1,443E-01	1,984E-01	2,683E-01	3,572E-01	4,686E-01
4,029E-02	5,910E-02	8,489E-02	1,196E-01	1,654E-01	2,249E-01	3,010E-01	3,969E-01
3,273E-02	4,832E-02	6,982E-02	9,892E-02	1,376E-01	1,881E-01	2,532E-01	3,356E-01
2,655E-02	3,943E-02	5,732E-02	8,169E-02	1,143E-01	1,571E-01	2,126E-01	2,833E-01
2,149E-02	3,212E-02	4,699E-02	6,735E-02	9,476E-02	1,310E-01	1,782E-01	2,386E-01
1,737E-02	2,613E-02	3,845E-02	5,544E-02	7,843E-02	1,090E-01	1,491E-01	2,007E-01
1,402E-02	2,122E-02	3,141E-02	4,555E-02	6,481E-02	9,059E-02	1,245E-01	1,685E-01
1,130E-02	1,720E-02	2,561E-02	3,736E-02	5,347E-02	7,514E-02	1,038E-01	1,412E-01
9,088E-03	1,392E-02	2,086E-02	3,060E-02	4,403E-02	6,222E-02	8,644E-02	1,182E-01
7,299E-03	1,125E-02	1,695E-02	2,502E-02	3,621E-02	5,144E-02	7,184E-02	9,873E-02
5,854E-03	9,078E-03	1,376E-02	2,043E-02	2,972E-02	4,246E-02	5,961E-02	8,234E-02
4,687E-03	7,313E-03	1,115E-02	1,665E-02	2,436E-02	3,499E-02	4,938E-02	6,856E-02
3,747E-03	5,882E-03	9,023E-03	1,355E-02	1,993E-02	2,878E-02	4,083E-02	5,698E-02
2,991E-03	4,724E-03	7,288E-03	1,100E-02	1,628E-02	2,364E-02	3,371E-02	4,728E-02
2,384E-03	3,787E-03	5,877E-03	8,923E-03	1,327E-02	1,937E-02	2,777E-02	3,915E-02

1,896E-03	3,030E-03	4,729E-03	7,221E-03	1,080E-02	1,585E-02	2,283E-02	3,235E-02
1,505E-03	2,419E-03	3,796E-03	5,828E-03	8,765E-03	1,293E-02	1,872E-02	2,665E-02
1,190E-03	1,924E-03	3,037E-03	4,688E-03	7,086E-03	1,050E-02	1,528E-02	2,186E-02
9,369E-04	1,523E-03	2,416E-03	3,749E-03	5,694E-03	8,481E-03	1,240E-02	1,782E-02
7,307E-04	1,194E-03	1,904E-03	2,968E-03	4,530E-03	6,777E-03	9,952E-03	1,436E-02
5,600E-04	9,192E-04	1,472E-03	2,306E-03	3,534E-03	5,309E-03	7,826E-03	1,134E-02
4,137E-04	6,818E-04	1,096E-03	1,723E-03	2,651E-03	3,996E-03	5,910E-03	8,588E-03
2,807E-04	4,640E-04	7,484E-04	1,180E-03	1,819E-03	2,750E-03	4,078E-03	5,940E-03
1,481E-04	2,453E-04	3,964E-04	6,260E-04	9,673E-04	1,464E-03	2,175E-03	3,173E-03
3,651E-09	6,048E-09	9,773E-09	1,543E-08	2,385E-08	3,610E-08	5,363E-08	7,823E-08

15,5	16	16,5	17	17,5	18	18,5	19
198	198	198	198	198	198	198	198
1,974E+02	1,975E+02	1,975E+02	1,976E+02	1,976E+02	1,976E+02	1,977E+02	1,977E+02
1,968E+02	1,969E+02	1,969E+02	1,970E+02	1,971E+02	1,972E+02	1,972E+02	1,973E+02
1,959E+02	1,961E+02	1,963E+02	1,964E+02	1,965E+02	1,966E+02	1,967E+02	1,968E+02
1,950E+02	1,952E+02	1,954E+02	1,956E+02	1,958E+02	1,960E+02	1,961E+02	1,963E+02
1,938E+02	1,941E+02	1,944E+02	1,947E+02	1,950E+02	1,952E+02	1,954E+02	1,956E+02
1,925E+02	1,929E+02	1,933E+02	1,937E+02	1,940E+02	1,943E+02	1,946E+02	1,948E+02
1,909E+02	1,915E+02	1,920E+02	1,925E+02	1,929E+02	1,933E+02	1,936E+02	1,939E+02
1,892E+02	1,899E+02	1,905E+02	1,911E+02	1,916E+02	1,921E+02	1,925E+02	1,929E+02
1,872E+02	1,881E+02	1,888E+02	1,895E+02	1,901E+02	1,907E+02	1,913E+02	1,918E+02
1,850E+02	1,860E+02	1,869E+02	1,878E+02	1,885E+02	1,892E+02	1,898E+02	1,904E+02
1,826E+02	1,838E+02	1,848E+02	1,858E+02	1,867E+02	1,875E+02	1,883E+02	1,890E+02
1,799E+02	1,813E+02	1,825E+02	1,836E+02	1,847E+02	1,856E+02	1,865E+02	1,873E+02
1,770E+02	1,786E+02	1,800E+02	1,813E+02	1,825E+02	1,836E+02	1,846E+02	1,855E+02
1,739E+02	1,756E+02	1,772E+02	1,787E+02	1,800E+02	1,813E+02	1,824E+02	1,835E+02
1,704E+02	1,724E+02	1,742E+02	1,758E+02	1,774E+02	1,788E+02	1,801E+02	1,813E+02
1,668E+02	1,690E+02	1,710E+02	1,728E+02	1,745E+02	1,761E+02	1,776E+02	1,790E+02
1,629E+02	1,653E+02	1,675E+02	1,695E+02	1,715E+02	1,732E+02	1,749E+02	1,764E+02
1,588E+02	1,614E+02	1,638E+02	1,661E+02	1,682E+02	1,701E+02	1,720E+02	1,737E+02
1,545E+02	1,573E+02	1,599E+02	1,624E+02	1,647E+02	1,668E+02	1,688E+02	1,707E+02
1,499E+02	1,530E+02	1,558E+02	1,585E+02	1,610E+02	1,633E+02	1,655E+02	1,676E+02
1,452E+02	1,485E+02	1,515E+02	1,544E+02	1,571E+02	1,596E+02	1,620E+02	1,642E+02
1,403E+02	1,438E+02	1,471E+02	1,501E+02	1,530E+02	1,558E+02	1,583E+02	1,607E+02
1,353E+02	1,390E+02	1,424E+02	1,457E+02	1,488E+02	1,517E+02	1,545E+02	1,570E+02
1,302E+02	1,340E+02	1,377E+02	1,411E+02	1,444E+02	1,475E+02	1,504E+02	1,532E+02
1,249E+02	1,289E+02	1,328E+02	1,364E+02	1,398E+02	1,431E+02	1,462E+02	1,492E+02
1,196E+02	1,238E+02	1,278E+02	1,316E+02	1,352E+02	1,386E+02	1,419E+02	1,450E+02
1,142E+02	1,185E+02	1,227E+02	1,266E+02	1,304E+02	1,340E+02	1,374E+02	1,407E+02
1,088E+02	1,132E+02	1,175E+02	1,216E+02	1,255E+02	1,293E+02	1,328E+02	1,363E+02
1,034E+02	1,079E+02	1,123E+02	1,165E+02	1,206E+02	1,245E+02	1,282E+02	1,317E+02
9,802E+01	1,026E+02	1,071E+02	1,114E+02	1,156E+02	1,196E+02	1,234E+02	1,271E+02
9,268E+01	9,735E+01	1,019E+02	1,063E+02	1,105E+02	1,146E+02	1,186E+02	1,224E+02
8,741E+01	9,211E+01	9,669E+01	1,012E+02	1,055E+02	1,097E+02	1,137E+02	1,177E+02
8,223E+01	8,694E+01	9,155E+01	9,606E+01	1,004E+02	1,047E+02	1,089E+02	1,129E+02
7,716E+01	8,186E+01	8,648E+01	9,101E+01	9,544E+01	9,977E+01	1,040E+02	1,081E+02
7,222E+01	7,688E+01	8,149E+01	8,602E+01	9,048E+01	9,484E+01	9,910E+01	1,033E+02
6,742E+01	7,203E+01	7,660E+01	8,112E+01	8,558E+01	8,996E+01	9,425E+01	9,845E+01
6,278E+01	6,731E+01	7,183E+01	7,632E+01	8,076E+01	8,514E+01	8,945E+01	9,368E+01
5,831E+01	6,275E+01	6,720E+01	7,163E+01	7,604E+01	8,040E+01	8,471E+01	8,895E+01
5,401E+01	5,835E+01	6,271E+01	6,708E+01	7,143E+01	7,576E+01	8,005E+01	8,429E+01
4,991E+01	5,413E+01	5,838E+01	6,266E+01	6,695E+01	7,123E+01	7,548E+01	7,970E+01
4,600E+01	5,008E+01	5,422E+01	5,840E+01	6,261E+01	6,682E+01	7,102E+01	7,521E+01

4,229E+01	4,622E+01	5,023E+01	5,430E+01	5,841E+01	6,254E+01	6,668E+01	7,082E+01
3,878E+01	4,256E+01	4,643E+01	5,037E+01	5,437E+01	5,841E+01	6,247E+01	6,654E+01
3,547E+01	3,909E+01	4,281E+01	4,662E+01	5,049E+01	5,442E+01	5,839E+01	6,239E+01
3,236E+01	3,581E+01	3,938E+01	4,304E+01	4,678E+01	5,060E+01	5,447E+01	5,837E+01
2,946E+01	3,273E+01	3,613E+01	3,964E+01	4,325E+01	4,694E+01	5,069E+01	5,450E+01
2,674E+01	2,984E+01	3,308E+01	3,643E+01	3,989E+01	4,345E+01	4,708E+01	5,077E+01
2,422E+01	2,714E+01	3,021E+01	3,340E+01	3,671E+01	4,012E+01	4,363E+01	4,720E+01
2,188E+01	2,463E+01	2,752E+01	3,056E+01	3,371E+01	3,698E+01	4,034E+01	4,379E+01
1,972E+01	2,230E+01	2,502E+01	2,789E+01	3,088E+01	3,400E+01	3,722E+01	4,054E+01
1,773E+01	2,013E+01	2,269E+01	2,539E+01	2,823E+01	3,119E+01	3,427E+01	3,745E+01
1,590E+01	1,814E+01	2,053E+01	2,307E+01	2,575E+01	2,855E+01	3,148E+01	3,453E+01
1,423E+01	1,631E+01	1,853E+01	2,091E+01	2,343E+01	2,608E+01	2,886E+01	3,176E+01
1,271E+01	1,462E+01	1,669E+01	1,891E+01	2,128E+01	2,378E+01	2,641E+01	2,916E+01
1,132E+01	1,308E+01	1,500E+01	1,707E+01	1,928E+01	2,162E+01	2,410E+01	2,671E+01
1,006E+01	1,168E+01	1,345E+01	1,537E+01	1,743E+01	1,963E+01	2,196E+01	2,442E+01
8,917E+00	1,040E+01	1,204E+01	1,381E+01	1,572E+01	1,777E+01	1,996E+01	2,228E+01
7,888E+00	9,247E+00	1,074E+01	1,238E+01	1,415E+01	1,606E+01	1,811E+01	2,028E+01
6,963E+00	8,200E+00	9,570E+00	1,107E+01	1,271E+01	1,449E+01	1,639E+01	1,843E+01
6,132E+00	7,256E+00	8,507E+00	9,886E+00	1,140E+01	1,304E+01	1,481E+01	1,671E+01
5,389E+00	6,407E+00	7,545E+00	8,807E+00	1,019E+01	1,171E+01	1,335E+01	1,512E+01
4,726E+00	5,645E+00	6,678E+00	7,828E+00	9,100E+00	1,050E+01	1,201E+01	1,366E+01
4,135E+00	4,963E+00	5,898E+00	6,944E+00	8,107E+00	9,388E+00	1,079E+01	1,231E+01
3,611E+00	4,354E+00	5,198E+00	6,148E+00	7,207E+00	8,380E+00	9,669E+00	1,108E+01
3,146E+00	3,812E+00	4,572E+00	5,431E+00	6,394E+00	7,465E+00	8,648E+00	9,943E+00
2,736E+00	3,331E+00	4,013E+00	4,788E+00	5,662E+00	6,637E+00	7,719E+00	8,910E+00
2,374E+00	2,904E+00	3,515E+00	4,213E+00	5,003E+00	5,890E+00	6,877E+00	7,968E+00
2,056E+00	2,527E+00	3,073E+00	3,700E+00	4,412E+00	5,216E+00	6,115E+00	7,113E+00
1,777E+00	2,195E+00	2,681E+00	3,243E+00	3,884E+00	4,610E+00	5,427E+00	6,337E+00
1,533E+00	1,902E+00	2,335E+00	2,836E+00	3,412E+00	4,067E+00	4,807E+00	5,635E+00
1,320E+00	1,646E+00	2,029E+00	2,476E+00	2,992E+00	3,581E+00	4,250E+00	5,002E+00
1,134E+00	1,421E+00	1,760E+00	2,158E+00	2,618E+00	3,148E+00	3,750E+00	4,431E+00
9,724E-01	1,224E+00	1,524E+00	1,877E+00	2,287E+00	2,761E+00	3,303E+00	3,919E+00
8,324E-01	1,053E+00	1,317E+00	1,629E+00	1,994E+00	2,418E+00	2,904E+00	3,459E+00
7,112E-01	9,042E-01	1,136E+00	1,412E+00	1,736E+00	2,113E+00	2,549E+00	3,048E+00
6,065E-01	7,749E-01	9,782E-01	1,221E+00	1,508E+00	1,844E+00	2,233E+00	2,681E+00
5,163E-01	6,628E-01	8,407E-01	1,054E+00	1,308E+00	1,606E+00	1,953E+00	2,354E+00
4,387E-01	5,660E-01	7,212E-01	9,084E-01	1,132E+00	1,396E+00	1,705E+00	2,063E+00
3,721E-01	4,824E-01	6,176E-01	7,815E-01	9,780E-01	1,211E+00	1,485E+00	1,805E+00
3,151E-01	4,105E-01	5,280E-01	6,711E-01	8,436E-01	1,049E+00	1,292E+00	1,576E+00
2,663E-01	3,486E-01	4,506E-01	5,753E-01	7,264E-01	9,073E-01	1,122E+00	1,374E+00
2,247E-01	2,956E-01	3,838E-01	4,924E-01	6,244E-01	7,833E-01	9,726E-01	1,196E+00
1,893E-01	2,502E-01	3,264E-01	4,206E-01	5,358E-01	6,750E-01	8,417E-01	1,039E+00
1,592E-01	2,114E-01	2,771E-01	3,588E-01	4,590E-01	5,808E-01	7,272E-01	9,016E-01
1,337E-01	1,784E-01	2,349E-01	3,055E-01	3,925E-01	4,988E-01	6,272E-01	7,808E-01
1,120E-01	1,502E-01	1,988E-01	2,596E-01	3,351E-01	4,277E-01	5,400E-01	6,750E-01
9,373E-02	1,263E-01	1,679E-01	2,203E-01	2,856E-01	3,661E-01	4,642E-01	5,825E-01
7,829E-02	1,060E-01	1,416E-01	1,866E-01	2,430E-01	3,128E-01	3,983E-01	5,018E-01
6,528E-02	8,881E-02	1,192E-01	1,578E-01	2,064E-01	2,668E-01	3,410E-01	4,314E-01
5,432E-02	7,425E-02	1,001E-01	1,331E-01	1,749E-01	2,270E-01	2,914E-01	3,701E-01

4,510E-02	6,193E-02	8,386E-02	1,120E-01	1,478E-01	1,926E-01	2,483E-01	3,166E-01
3,733E-02	5,150E-02	7,004E-02	9,397E-02	1,245E-01	1,629E-01	2,108E-01	2,698E-01
3,076E-02	4,263E-02	5,823E-02	7,846E-02	1,044E-01	1,371E-01	1,781E-01	2,288E-01
2,518E-02	3,505E-02	4,807E-02	6,502E-02	8,682E-02	1,145E-01	1,493E-01	1,924E-01
2,038E-02	2,847E-02	3,920E-02	5,322E-02	7,132E-02	9,438E-02	1,234E-01	1,597E-01
1,615E-02	2,264E-02	3,127E-02	4,260E-02	5,727E-02	7,602E-02	9,972E-02	1,293E-01
1,227E-02	1,726E-02	2,391E-02	3,266E-02	4,402E-02	5,858E-02	7,704E-02	1,002E-01
8,507E-03	1,199E-02	1,665E-02	2,279E-02	3,078E-02	4,105E-02	5,408E-02	7,043E-02
4,552E-03	6,425E-03	8,933E-03	1,224E-02	1,656E-02	2,211E-02	2,916E-02	3,802E-02
1,122E-07	1,584E-07	2,202E-07	3,019E-07	4,082E-07	5,450E-07	7,188E-07	9,373E-07

19,5	20
198	198
1,977E+02	1,977E+02
1,973E+02	1,974E+02
1,969E+02	1,970E+02
1,964E+02	1,965E+02
1,958E+02	1,959E+02
1,951E+02	1,953E+02
1,942E+02	1,945E+02
1,933E+02	1,936E+02
1,922E+02	1,926E+02
1,910E+02	1,915E+02
1,896E+02	1,902E+02
1,881E+02	1,888E+02
1,864E+02	1,872E+02
1,845E+02	1,854E+02
1,825E+02	1,835E+02
1,803E+02	1,814E+02
1,778E+02	1,792E+02
1,752E+02	1,767E+02
1,725E+02	1,741E+02
1,695E+02	1,713E+02
1,663E+02	1,683E+02
1,630E+02	1,651E+02
1,595E+02	1,618E+02
1,558E+02	1,582E+02
1,519E+02	1,546E+02
1,479E+02	1,507E+02
1,438E+02	1,467E+02
1,395E+02	1,426E+02
1,351E+02	1,384E+02
1,307E+02	1,341E+02
1,261E+02	1,296E+02
1,215E+02	1,251E+02
1,168E+02	1,205E+02
1,120E+02	1,159E+02
1,073E+02	1,112E+02
1,026E+02	1,065E+02
9,782E+01	1,019E+02
9,312E+01	9,721E+01
8,847E+01	9,258E+01
8,388E+01	8,799E+01
7,936E+01	8,347E+01

7,493E+01	7,902E+01
7,061E+01	7,466E+01
6,640E+01	7,040E+01
6,230E+01	6,625E+01
5,834E+01	6,221E+01
5,452E+01	5,831E+01
5,085E+01	5,454E+01
4,732E+01	5,091E+01
4,394E+01	4,742E+01
4,073E+01	4,408E+01
3,767E+01	4,090E+01
3,477E+01	3,787E+01
3,202E+01	3,499E+01
2,944E+01	3,227E+01
2,700E+01	2,970E+01
2,472E+01	2,728E+01
2,259E+01	2,501E+01
2,059E+01	2,288E+01
1,874E+01	2,089E+01
1,702E+01	1,904E+01
1,543E+01	1,732E+01
1,396E+01	1,572E+01
1,260E+01	1,424E+01
1,135E+01	1,288E+01
1,021E+01	1,163E+01
9,167E+00	1,047E+01
8,213E+00	9,418E+00
7,345E+00	8,453E+00
6,556E+00	7,573E+00
5,841E+00	6,772E+00
5,195E+00	6,045E+00
4,612E+00	5,386E+00
4,086E+00	4,790E+00
3,614E+00	4,253E+00
3,191E+00	3,769E+00
2,813E+00	3,335E+00
2,475E+00	2,945E+00
2,174E+00	2,596E+00
1,906E+00	2,285E+00
1,668E+00	2,008E+00
1,458E+00	1,761E+00
1,272E+00	1,542E+00
1,107E+00	1,348E+00
9,628E-01	1,177E+00
8,356E-01	1,025E+00
7,240E-01	8,915E-01
6,261E-01	7,739E-01
5,404E-01	6,705E-01
4,653E-01	5,795E-01

3,996E-01	4,995E-01
3,418E-01	4,289E-01
2,909E-01	3,662E-01
2,455E-01	3,100E-01
2,043E-01	2,588E-01
1,660E-01	2,108E-01
1,288E-01	1,640E-01
9,074E-02	1,157E-01
4,904E-02	6,260E-02
1,209E-06	1,543E-06

ANEXO II

PROCESSAMENTO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CONTAMINAÇÃO

Contaminação de solos por BTEX

Solo: Areia de Fontainebleau
 Linha verde
 Volume total da linha: 3089 mL
 Volume Total de ar: 1531 mL
 Massa de solo: 3490 g
 Teor em água: 0,017%
 Massa de água: 0,593 g

Benzeno 0,50 µl massa 440 µg

H 0,23

1780 mg/L
 Massa máxima na água

Mm 880 g

1,06 mg

Amostra de vapor		Benzeno										
n°	tempo hora	volume µL	área	conc. vapor ng.ml ⁻¹	massa vapor µg	massa removida ng	conc. água ng.ml ⁻¹	vol. t. água ml	massa na água ng	massa adsorvida µg	conc. adsorvida µg.g ⁻¹	
1	2,00	500	6975	99,8	152,7	49,9	433,8	0,593	257,2	287	0,082	
2	3,24	500	6271	89,5	137,0	95	389,2	0,593	230,8	303	0,087	
3	4,99	500	5128	72,9	111,6	131	316,9	0,593	187,9	328	0,094	
4	12,50	500	4699	66,6	102,0	164	289,7	0,593	171,8	338	0,097	
5	14,50	500	4184	59,1	90,5	194	257,1	0,593	152,5	349	0,100	
6	15,50	500	3974	56,1	85,9	222	243,8	0,593	144,6	354	0,101	
7	16,75	500	4041	57,1	87,3	251	248,0	0,593	147,1	352	0,101	
8	18,74	500	3192	44,7	68,4	273	194,3	0,593	115,2	371	0,106	
9	19,49	500	3832	54,0	82,7	300	234,8	0,593	139,2	357	0,102	
10	20,25	500	3432	48,2	73,8	324	209,5	0,593	124,2	366	0,105	
11	22,50	500	3314	46,5	71,1	347	202,0	0,593	119,8	368	0,106	
12	23,50	500	3580	50,3	77,1	372	218,9	0,593	129,8	362	0,104	
13	24,48	500	3206	44,9	68,7	395	195,2	0,593	115,8	371	0,106	
14	25,01	500	2694	37,4	57,3	414	162,8	0,593	96,5	382	0,110	
15	25,68	500	1936	26,4	40,4	427	114,8	0,593	68,1	399	0,114	
16	26,50	500	3218	45,1	69,0	449	196,0	0,593	116,2	370	0,106	
17	29,26	500	2180	30,0	45,9	464	130,3	0,593	77,2	394	0,113	
18	30,24	500	3190	44,7	68,4	487	194,2	0,593	115,2	371	0,106	
19	31,01	500	2914	40,6	62,2	507	176,7	0,593	104,8	377	0,108	
20	31,73	500	2274	31,3	48,0	523	136,2	0,593	80,8	391	0,112	
21	32,50	500	3367	47,2	72,3	546	205,4	0,593	121,8	367	0,105	
22	33,25	500	3364	47,2	72,3	570	205,2	0,593	121,7	367	0,105	
23	34,01	500	4705	66,7	102,1	603	290,1	0,593	172,0	337	0,097	

24	34,75	500	9413	135,3	207,1	671	588,1	0,593	348,7	232	0,066
25	35,50	500	3795	53,5	81,9	698	232,5	0,593	137,9	357	0,102
26	36,24	500	1925	26,2	40,2	711	114,1	0,593	67,7	399	0,114
27	37,01	500	2611	36,2	55,5	729	157,5	0,593	93,4	384	0,110
28	37,75	500	3401	47,7	73,1	753	207,5	0,593	123,1	366	0,105
29	46,25	500	2916	40,7	62,3	773	176,8	0,593	104,9	377	0,108
30	47,50	500	2118	29,1	44,5	787	126,3	0,593	74,9	395	0,113
31	48,00	500	2756	38,3	58,7	807	166,7	0,593	98,9	380	0,109
32	48,74	500	2688	37,4	57,2	825	162,4	0,593	96,3	382	0,109
33	49,99	500	3273	45,9	70,2	848	199,4	0,593	118,3	369	0,106
34	50,75	500	3026	42,3	64,7	869	183,8	0,593	109,0	374	0,107
35	139,75	500	3966	56,0	85,7	897	243,3	0,593	144,3	353	0,101
36	140,50	500	1556	20,9	32,0	908	90,8	0,593	53,8	407	0,117
37	141,50	500	1415	18,8	28,8	917	81,8	0,593	48,5	410	0,118

Contaminação de Solos por BTEX

Solo: Benzeno
 Linha verde 0,50 µl
 Volume total da linha: 3089 g 0,50 µl
 Volume Total de ar: 1531 mL massa
 Massa de solo: 3490 g 879,1 µg
 Teor em água: 0,017% H
 Massa na água: 0,593 g 0,23
Massa máxima na água 1,06 mg

nº	Amostra de vapor		Benzeno									
	tempo dia	tempo hora	volume µl	área	conc. vapor ng ml-l	massa vapor µg	massa removida ng	conc. água ng ml-l	vol. t. água ml	massa água ng	massa adsorvid µg	conc. adsorvida µg g ⁻¹
1	0,06	1,50	500	4427	62,7	98,1	31,3	272,5	0,593	161,6	781	0,224
2	0,09	2,25	500	8743	125,5	196,5	94	545,7	0,593	323,6	682	0,195
3	0,15	3,50	500	8558	122,8	192,3	155	534,0	0,593	316,6	686	0,197
4	0,19	4,50	500	3280	46,0	72,0	178	199,9	0,593	118,5	807	0,231
5	0,22	5,25	500	8075	115,8	181,3	236	503,4	0,593	298,5	697	0,200
6	0,25	6,00	500	7269	104,0	162,9	288	452,4	0,593	268,3	716	0,205
7	0,28	6,75	500	7491	107,3	168,0	342	466,4	0,593	276,6	710	0,204
8	0,41	9,75	500	6865	98,2	153,7	391	426,8	0,593	253,1	725	0,208
9	0,44	10,50	500	6697	95,7	149,9	439	416,2	0,593	246,8	729	0,209
10	0,47	11,25	500	6866	98,2	153,7	488	426,9	0,593	253,1	725	0,208
11	0,50	12,00	500	5860	83,5	130,8	530	363,2	0,593	215,4	748	0,214
12	0,53	12,75	500	6580	94,0	147,2	577	408,8	0,593	242,4	731	0,209
13	0,77	18,50	500	6232	88,9	139,3	621	386,7	0,593	229,3	739	0,212
14	2,24	53,75	500	4287	60,6	95,0	652	263,6	0,593	156,3	783	0,224
15	2,27	54,50	500	2355	32,5	50,9	668	141,3	0,593	83,8	827	0,237
16	2,30	55,25	500	3706	52,2	81,7	694	226,8	0,593	134,5	797	0,228
17	2,33	56,00	500	4031	56,9	89,1	722	247,4	0,593	146,7	789	0,226
18	2,37	56,75	500	4267	60,3	94,5	753	262,4	0,593	155,6	784	0,225
19	2,40	57,50	500	4174	59,0	92,4	782	256,5	0,593	152,1	786	0,225
20	2,42	58,00	500	4150	58,6	91,8	811	254,9	0,593	151,2	786	0,225
21	2,45	58,75	500	4270	60,4	94,6	842	262,5	0,593	155,7	784	0,225
22	2,48	59,50	500	4418	62,5	97,9	873	271,9	0,593	161,2	780	0,224
23	2,51	60,25	500	4046	57,1	89,5	901	248,4	0,593	147,3	789	0,226

24	2,82	67,75	500	3840	54,1	84,8	928	235,3	0,593	139,5	793	0,227
25	2,85	68,50	500	3786	53,3	83,5	955	231,9	0,593	137,5	794	0,228
26	2,91	69,75	500	3287	46,1	72,2	978	200,3	0,593	118,8	806	0,231

Contaminação de Solos por BTEX

Solo: 1758,1 µg
 Linha verde massa
 Volume total da linha: 3089 g
 Volume total de ar: 1531 ml
 Massa de solo: 3490 g
 Teor em água: 0,017%
 massa de água: 0,593 g

1,06 mg

Massa máxima de água

Amostra de vapor			Benzeno										
n°	tempo dia	tempo hora	tempo µl	volume	área	conc. vapor ng ml-l	massa vapor µg	massa removida ng	conc. água ng ml-l	vol. t. água ml	massa na água ng	massa adsorvida µg	conc. adsorvida µg g ⁻¹
1	0,07	1,75	500	16191	233,9	358,2	117	1017,1	0,593	603,1	1399	0,401	
2	0,10	2,50	500	16458	237,8	364,1	236	1034,0	0,593	613,2	1393	0,399	
3	0,18	4,25	500	14869	214,7	328,7	343	933,4	0,593	553,5	1429	0,409	
4	0,21	4,99	500	14718	212,5	325,3	449	923,9	0,593	547,9	1432	0,410	
5	0,62	14,76	500	12847	185,3	283,6	542	805,4	0,593	477,6	1473	0,422	
6	0,74	17,76	500	12036	173,4	265,5	629	754,1	0,593	447,2	1491	0,427	
7	0,89	21,24	500	11634	167,6	256,6	713	728,7	0,593	432,1	1500	0,430	
8	0,92	22,01	500	10918	157,2	240,6	791	683,3	0,593	405,2	1516	0,434	
9	0,95	22,75	500	11226	161,7	247,5	872	702,8	0,593	416,8	1509	0,432	
10	1,32	31,75	500	10309	148,3	227,0	946	644,8	0,593	382,4	1530	0,438	
11	1,40	33,50	500	10843	156,1	239,0	1024	678,6	0,593	402,4	1518	0,435	
12	1,43	34,25	500	10830	155,9	238,7	1102	677,8	0,593	401,9	1518	0,435	
13	1,57	37,75	500	9760	140,3	214,8	1172	610,0	0,593	361,8	1542	0,442	
14	1,62	38,76	500	10974	158,0	241,9	1251	686,9	0,593	407,3	1515	0,434	
15	2,03	48,74	500	9408	135,2	207,0	1319	587,8	0,593	348,5	1549	0,444	
16	2,12	50,76	500	9321	133,9	205,0	1386	582,3	0,593	345,3	1551	0,445	
17	2,20	52,75	500	9528	136,9	209,6	1454	595,4	0,593	353,0	1547	0,443	
18	2,20	52,75	500	9352	134,4	205,7	1521	584,2	0,593	346,4	1551	0,444	
19	3,83	91,99	500	6543	93,5	143,1	1568	406,4	0,593	241,0	1613	0,462	
20	3,85	92,45	500	6993	100,0	153,1	1618	434,9	0,593	257,9	1603	0,459	
21	4,48	107,50	500	6040	86,2	131,9	1661	374,6	0,593	222,1	1624	0,465	
22	4,53	108,74	500	6050	86,3	132,1	1704	375,2	0,593	222,5	1624	0,465	
23	4,54	109,01	500	5913	84,3	129,1	1747	366,5	0,593	217,4	1627	0,466	
24	4,58	110,01	500	5601	79,8	122,1	1787	346,8	0,593	205,6	1634	0,468	

Contaminação de Solos por BTEX

Solo: Areia de Fontanebleau
 Linha verde: 3089 mL
 Volume total da linha: 1531 mL
 Volume total de ar: 3490 g
 Massa de solo: 0,017%
 Teor em água: 0,593 g
 Massa de água: 1,06 mg

n°	Amostra de vapor		Benzeno											
	Tempo dia	Tempo hora	Volume µl	área	conc. vapor ng/ml	massa vapor µg	massa removida ng	conc. água ng/ml	vol. total água ml	massa na H ₂ O ng	massa adsorvida µg	conc. Adsorvida µg.g ⁻¹		
1	0,05	1,25	500	14889	215,0	329,1	107	934,7	0,593	554,3	2307	0,661		
2	0,47	11,25	500	14629	211,2	323,3	213	918,2	0,593	544,5	2312	0,792		
3	0,51	12,25	500	14225	205,3	314,3	316	892,7	0,593	529,3	2321	0,795		
4	0,65	15,50	500	13956	201,4	308,3	416	875,6	0,593	519,2	2327	0,797		
5	0,76	18,25	500	12043	173,5	265,7	503	754,5	0,593	447,4	2370	0,812		
6	1,23	29,50	500	12166	175,3	268,4	591	762,3	0,593	452,1	2367	0,811		
7	1,31	31,50	500	12094	174,3	266,8	678	757,8	0,593	449,4	2368	0,811		
8	1,41	33,75	500	11841	170,6	261,2	763	741,8	0,593	439,9	2374	0,813		
9	1,41	33,75	500	10090	145,1	222,2	836	630,9	0,593	374,1	2413	0,827		
10	1,97	47,25	500	11068	159,4	244,0	916	692,8	0,593	410,8	2391	0,819		
11	2,03	48,75	500	11143	160,4	245,6	996	697,6	0,593	413,7	2389	0,819		
12	2,15	51,50	500	10985	158,1	242,1	1075	687,6	0,593	407,7	2393	0,820		

Contaminação de Solos por BTEX

Solo: Areia de Fontanebleau
 Linha verde
 Volume total da linha: 3089 ml
 Volume total de ar: 1531 ml
 Massa de solo: 3490 g
 Teor em água: 0,017%
 Massa de água: 0,593 g

Benzeno
 0,50 µl
 0,50 µl
 1,00 µl
 1,00 µl
 1,00 µl

massa
 3515,2 µg

Massa máxima na água 1,06 mg

n°	Amostra de vapor			Benzeno									
	tempo dia	tempo hora	volume µl	área	conc. vapor ng ml-1	massa vapor µg	massa removida ng	conc. água ng ml-1	vol. t. água ml	massa na água ng	massa adsorvida µg	conc. adsorvida µg g ⁻¹	
1	0,04	1,00	500	23859	345,6	529,1	173	1502,5	0,593	891,0	2985	0,855	
2	1,57	37,75	500	13482	194,5	297,8	270	845,6	0,593	501,5	3217	0,922	
3	1,62	38,75	500	13691	197,5	302,4	369	858,9	0,593	509,3	3212	0,920	
4	1,75	42,00	500	13931	201,0	307,8	469	874,0	0,593	518,3	3206	0,919	
5	1,83	44,00	500	14148	204,2	312,6	571	887,8	0,593	526,5	3201	0,917	
6	2,29	55,00	500	13119	189,2	289,7	666	822,7	0,593	487,8	3224	0,924	
7	2,38	57,00	500	12965	187,0	286,2	759	812,9	0,593	482,1	3228	0,925	
8	2,46	59,00	500	13292	191,7	293,5	855	833,6	0,593	494,3	3220	0,923	
9	2,55	61,25	500	13334	192,3	294,5	952	836,3	0,593	495,9	3219	0,922	
10	3,07	73,75	500	12286	177,1	271,1	1040	769,9	0,593	456,6	3243	0,929	
11	3,12	74,75	500	12542	180,8	276,8	1130	786,1	0,593	466,2	3237	0,927	

Contaminação de Solos por BTEX

Solo: Areia de Fontanebleau Benzeno 4394,1 µg
 massa
 Linha verde 0,50 µl
 Volume total da linha: 3089 mL
 Volume total de ar: 1531 mL
 Massa de solo: 3490 g
 Teor em água: 0,017%
 Massa de água: 0,593 g
 Massa máxima na água 1,06 mg

Amostra de vapor		Benzeno									
n°	tempo hora	volume µl	área	conc. vapor ng mL ⁻¹	massa vapor µg	massa removida ng	conc. água ng mL ⁻¹	vol. t. água mL	massa na água ng	massa adsorvida µg	conc. adsorvida µg.g ⁻¹
1	0,17	500	35238	511,2	782,7	256	2222,7	0,593	1318,1	3610	1,034
2	1,75	500	25265	366,0	560,4	439	1591,4	0,593	943,7	3832	1,098
3	2,50	500	26343	381,7	584,4	629	1659,7	0,593	984,2	3808	1,091
4	3,00	500	22936	332,1	508,5	796	1444,0	0,593	856,3	3884	1,113
5	4,75	500	24972	361,8	553,9	976	1572,9	0,593	932,7	3838	1,100
6	15,50	500	21393	309,7	474,1	1131	1346,4	0,593	798,4	3918	1,123
7	21,00	500	20834	301,5	461,6	1282	1311,0	0,593	777,4	3930	1,126
8	23,25	500	19504	282,2	432,0	1423	1226,8	0,593	727,5	3960	1,135
9	34,75	500	17484	252,8	387,0	1549	1098,9	0,593	651,7	4005	1,148
10	35,00	500	18982	274,6	420,4	1687	1193,8	0,593	707,9	3971	1,138
11	35,75	500	18892	273,3	418,4	1823	1188,1	0,593	704,5	3973	1,138
12	39,25	500	18186	263,0	402,6	1955	1143,4	0,593	678,0	3989	1,143
13	44,75	500	17911	259,0	396,5	2084	1126,0	0,593	667,7	3995	1,145
14	69,75	500	13790	199,0	304,6	2184	865,1	0,593	513,0	4087	1,171
15	70,75	500	13674	197,3	302,1	2283	857,8	0,593	508,7	4089	1,172

Contaminação de solos por BTEX

Solo: Areia de Fontainebleau Benzeno massa 5271,8 µg
 Linha verde 0,50 µL
 Volume total da linha: 3089 mL 0,50 µL
 Volume total de ar: 1531 mL 1,00 µL
 Massa de solo: 3490 g 1,00 µL
 Teor em água: 0,017% massa máxima na água 1,00 µL
 Massa de água: 0,593 g 1,06 mg

Amostra de vapor		Benzeno									
n°	tempo hora	volume µL	área	conc. vapor ng mL ⁻¹	massa vapor µg	massa removida ng	conc. água ng mL ⁻¹	vol. t. água mL	massa na água ng	massa adsorvida µg	conc. adsorvida µg.g ⁻¹
1	0,25	500	31752	460,5	705,0	230	2002,1	0,593	1187,2	4565	1,308
2	6,25	500	27148	393,4	602,4	427	1710,6	0,593	1014,4	4668	1,338
3	28,50	500	17779	257,1	393,5	555	1117,6	0,593	662,7	4877	1,397
4	31,25	500	20356	294,6	451,0	703	1280,7	0,593	759,5	4819	1,381
5	34,75	500	19587	283,4	433,8	844	1232,1	0,593	730,6	4836	1,386
6	46,50	500	18502	267,6	409,7	978	1163,4	0,593	689,9	4860	1,393
7	49,25	500	18514	267,8	409,9	1112	1164,1	0,593	690,3	4860	1,393
8	52,25	500	17027	246,1	376,8	1235	1070,0	0,593	634,5	4893	1,402
9	64,50	500	16781	242,5	371,3	1356	1054,4	0,593	625,3	4899	1,404
10	67,25	500	17113	247,4	378,7	1480	1075,5	0,593	637,7	4891	1,401
11	70,25	500	18236	263,7	403,7	1612	1146,5	0,593	679,9	4866	1,394
12	71,5	500	16726	241,7	370,1	1733	1051,0	0,593	623,2	4899	1,404
13	72,25	500	16677	241,0	369,0	1853	1047,9	0,593	621,4	4900	1,404
14	82,5	500	15377	222,1	340,0	1964	965,6	0,593	572,6	4929	1,412
15	84,75	500	14798	213,7	327,1	2071	928,9	0,593	550,9	4942	1,416
16	86,75	500	15247	220,2	337,1	2181	957,3	0,593	567,7	4932	1,413
17	87,75	500	15645	226,0	346,0	2294	982,5	0,593	582,6	4923	1,411
18	89	500	14836	214,2	328,0	2401	931,3	0,593	552,3	4941	1,416

48,74	0,0374
49,99	0,0459
50,75	0,0423
140,50	0,0209
141,50	0,0188

V cons.	0,0198	0,0461	0,0841	0,1558	0,1864	0,1981	0,2192
Tempo	140	211	319	358	429	519	602

Tempo	Cvapor		Cads	
	V cons.	0	V cons.	0
140	0,0198	0	0,11714	0
211	0,0461	0	0,2309	0
319	0,0841	0	0,46535	0
358	0,1558	0	0,81912	0
429	0,1864	0	0,9232	0
519	0,1981	0	1,16936	0
602	0,2192	0	1,41139	0

Tempo (hora)	Conc. vapor ($\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$)				
0,00	0,2810	0,00		0,2810	
0,00	0,2810	2,00		0,0998	
2,00	0,0998	3,24		0,0895	
3,24	0,0895	4,99		0,0729	
4,99	0,0729	12,50		0,0666	
12,50	0,0666	14,50		0,0591	
14,50	0,0591	15,50		0,0561	
15,50	0,0561	16,75		0,0571	
16,75	0,0571	18,74		0,0447	
18,74	0,0447	19,49		0,0540	
19,49	0,0540	20,25		0,0482	
20,25	0,0482	22,50		0,0465	
22,50	0,0465	23,50		0,0503	
23,50	0,0503	24,48		0,0449	
24,48	0,0449	25,01		0,0374	
25,01	0,0374	25,68		0,0264	
25,68	0,0264	26,50		0,0451	
26,50	0,0451	29,26		0,0300	
29,26	0,0300	30,24		0,0447	
30,24	0,0447	31,01		0,0406	
31,01	0,0406	31,73		0,0313	
31,73	0,0313	32,50		0,0472	
32,50	0,0472	33,25		0,0472	
33,25	0,0472	35,50		0,0535	
35,50	0,0535	36,24		0,0262	
36,24	0,0262	37,01		0,0362	
37,01	0,0362	37,75		0,0477	
37,75	0,0477	46,25		0,0407	
46,25	0,0407	47,50		0,0291	
47,50	0,0291	48,00		0,0383	
48,00	0,0383	48,74		0,0374	
48,74	0,0374	49,99		0,0459	
49,99	0,0459	50,75		0,0423	
50,75	0,0423	140,50		0,0209	
140,50	0,0209	141,50		0,0188	
141,50	0,0188	143,75		0,1443	
143,75	2,25	0,1443	0,1255	145,00	0,1416
145,00	3,50	0,1416	0,1228	146,75	0,1346
146,75	5,25	0,1346	0,1158	147,50	0,1229
147,50	6,00	0,1229	0,1040	148,25	0,1261
148,25	6,75	0,1261	0,1073	151,25	0,1170
151,25	9,75	0,1170	0,0982	152,00	0,1145
152,00	10,50	0,1145	0,0957	152,75	0,1170
152,75	11,25	0,1170	0,0982	153,50	0,1024
153,50	12,00	0,1024	0,0835	154,25	0,1128
154,25	12,75	0,1128	0,0940	160,00	0,1078
160,00	18,50	0,1078	0,0889	195,25	0,0795
195,25	53,75	0,0795	0,0606	196,00	0,0513
196,00	54,50	0,0513	0,0325	196,75	0,0710
196,75	55,25	0,0710	0,0522	197,50	0,0757
197,50	56,00	0,0757	0,0569	198,25	0,0792
198,25	56,75	0,0792	0,0603	199,00	0,0778
199,00	57,50	0,0778	0,0590	199,50	0,0775
199,50	58,00	0,0775	0,0586	200,25	0,0792
200,25	58,75	0,0792	0,0604	201,00	0,0814
201,00	59,50	0,0814	0,0625	201,75	0,0759

201,75	60,25	0,0759	0,0571	209,25	0,0729
209,25	67,75	0,0729	0,0541	210,00	0,0722
210,00	68,50	0,0722	0,0533	211,25	0,0649
211,25	<u>69,75</u>	0,0649	<u>0,0461</u>	213,00	0,2988
213,00	1,75	0,2988	0,2339	213,75	0,3027
213,75	2,50	0,3027	0,2378	215,50	0,2796
215,50	4,25	0,2796	0,2147	216,24	0,2774
216,24	4,99	0,2774	0,2125	226,01	0,2501
226,01	14,76	0,2501	0,1853	229,01	0,2383
229,01	17,76	0,2383	0,1734	232,49	0,2325
232,49	21,24	0,2325	0,1676	233,26	0,2221
233,26	22,01	0,2221	0,1572	234,00	0,2265
234,00	22,75	0,2265	0,1617	243,00	0,2132
243,00	31,75	0,2132	0,1483	244,75	0,2210
244,75	33,50	0,2210	0,1561	245,50	0,2208
245,50	34,25	0,2208	0,1559	249,00	0,2052
249,00	37,75	0,2052	0,1403	250,01	0,2229
250,01	38,76	0,2229	0,1580	259,99	0,2001
259,99	48,74	0,2001	0,1352	262,01	0,1988
262,01	50,76	0,1988	0,1339	264,00	0,2018
264,00	52,75	0,2018	0,1369	264,00	0,1993
264,00	52,75	0,1993	0,1344	303,24	0,1584
303,24	91,99	0,1584	0,0935	303,70	0,1649
303,70	92,45	0,1649	0,1000	318,75	0,1510
318,75	107,50	0,1510	0,0862	319,99	0,1512
319,99	108,74	0,1512	0,0863	320,26	0,1492
320,26	109,01	0,1492	0,0843	321,26	0,1447
321,26	<u>110,01</u>	0,1447	<u>0,0798</u>	332,51	0,3559
332,51	11,25	0,3559	0,2112	333,51	0,3500
333,51	12,25	0,3500	0,2053	336,76	0,3461
336,76	15,50	0,3461	0,2014	350,76	0,3200
350,76	29,50	0,3200	0,1753	352,76	0,3189
352,76	31,50	0,3189	0,1743	355,01	0,3153
355,01	33,75	0,3153	0,1706	355,01	0,2898
355,01	33,75	0,2898	0,1451	368,51	0,3040
368,51	47,25	0,3040	0,1594	370,01	0,3051
370,01	48,75	0,3051	0,1604	372,76	0,3028
372,76	51,50	0,3028	0,1581		
374,26	<u>53,00</u>			375,26	0,6484
375,26	1,00	0,6484	<u>0,3456</u>	412,01	0,4973
412,01	37,75	0,4973	0,1945	413,01	0,5003
413,01	38,75	0,5003	0,1975	416,26	0,5038
416,26	42,00	0,5038	0,2010	418,26	0,5070
418,26	44,00	0,5070	0,2042	429,26	0,4920
429,26	55,00	0,4920	0,1892	431,26	0,4898
431,26	57,00	0,4898	0,1870	433,26	0,4945
433,26	59,00	0,4945	0,1917	435,51	0,4951
435,51	61,25	0,4951	0,1923	448,01	0,4799
448,01	73,75	0,4799	0,1771	449,01	0,4836
449,01	<u>74,75</u>	0,4836	<u>0,1808</u>	449,18	0,9948
449,18	0,17	0,9948	0,5112	450,76	0,8496
450,76	1,75	0,8496	0,3660	451,51	0,8653
451,51	2,50	0,8653	0,3817	452,01	0,8157
452,01	3,00	0,8157	0,3321	453,76	0,8454
453,76	4,75	0,8454	0,3618	464,51	0,7933
464,51	15,50	0,7933	0,3097	470,01	0,7851

470,01	21,00	0,7851	0,3015	472,26	0,7658
472,26	23,25	0,7658	0,2822	483,76	0,7364
483,76	34,75	0,7364	0,2528	484,01	0,7582
484,01	35,00	0,7582	0,2746	484,76	0,7569
484,76	35,75	0,7569	0,2733	488,26	0,7466
488,26	39,25	0,7466	0,2630	493,76	0,7426
493,76	44,75	0,7426	0,2590	518,76	0,6826
518,76	69,75	0,6826	0,1990	519,76	0,6809
519,76	70,75	0,6809	0,1973	520,01	1,1414
520,01	0,25	1,1414	0,4605	526,01	1,0743
526,01	6,25	1,0743	0,3934	548,26	0,9380
548,26	28,50	0,9380	0,2571	551,01	0,9755
551,01	31,25	0,9755	0,2946	554,51	0,9643
554,51	34,75	0,9643	0,2834	566,26	0,9485
566,26	46,50	0,9485	0,2676	569,01	0,9487
569,01	49,25	0,9487	0,2678	572,01	0,9270
572,01	52,25	0,9270	0,2461	584,26	0,9234
584,26	64,50	0,9234	0,2425	587,01	0,9283
587,01	67,25	0,9283	0,2474	590,01	0,9446
590,01	70,25	0,9446	0,2637	591,26	0,9226
591,26	71,50	0,9226	0,2417	592,01	0,9219
592,01	72,25	0,9219	0,2410	602,26	0,9030
602,26	82,50	0,9030	0,2221	604,51	0,8946
604,51	84,75	0,8946	0,2137	606,51	0,9011
606,51	86,75	0,9011	0,2202	607,51	0,9069
607,51	87,75	0,9069	0,2260	608,76	0,8951
608,76	89,00	0,8951	0,2142		

Tempo (hora)	Conc. adsorvida ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
	0,000		0,00	0,000	
	0,081		2,00	0,081	
	0,086		3,24	0,086	
	0,093		4,99	0,093	
	0,096		12,50	0,096	
	0,099		14,50	0,099	
	0,101		15,50	0,101	
	0,100		16,75	0,100	
	0,106		18,74	0,106	
	0,102		19,49	0,102	
	0,104		20,25	0,104	
	0,105		22,50	0,105	
	0,103		23,50	0,103	
	0,106		24,48	0,106	
	0,109		25,01	0,109	
	0,114		25,68	0,114	
	0,106		26,50	0,106	
0,00	0,112		29,26	0,112	
2,00	0,106		30,24	0,106	
3,24	0,108		31,01	0,108	
4,99	0,112		31,73	0,112	
12,50	0,105		32,50	0,105	
14,50	0,105		33,25	0,105	
15,50	0,102		35,50	0,102	
16,75	0,114		36,24	0,114	
18,74	0,110		37,01	0,110	
19,49	0,104		37,75	0,104	
20,25	0,108		46,25	0,108	
22,50	0,113		47,50	0,113	
23,50	0,109		48,00	0,109	
24,48	0,109		48,74	0,109	
25,01	0,105		49,99	0,105	
25,68	0,107		50,75	0,107	
26,50	0,117		140,50	0,117	
29,26	0,118		141,50	0,118	
30,24	0,313	0,195	143,75	0,313	
31,01	0,314	0,197	145,00	0,314	
31,73	0,317	0,200	146,75	0,317	
32,50	0,323	0,205	147,50	0,323	
33,25	0,321	0,204	148,25	0,321	
35,50	0,325	0,208	151,25	0,325	
36,24	0,326	0,209	152,00	0,326	
37,01	0,325	0,208	152,75	0,325	
37,75	0,332	0,214	153,50	0,332	
46,25	0,327	0,209	154,25	0,327	
47,50	0,329	0,212	160,00	0,329	
48,00	0,342	0,224	195,25	0,342	
48,74	0,346	0,228	196,75	0,346	
49,99	0,344	0,226	197,50	0,344	
50,75	0,342	0,225	198,25	0,342	
140,50	0,343	0,225	199,00	0,343	
141,50	0,343	0,225	199,50	0,343	
143,75	2,25	0,342	0,225	200,25	0,342
145,00	3,50	0,341	0,224	201,00	0,341
146,75	5,25	0,344	0,226	201,75	0,344

147,50	6,00	0,345	0,227	209,25	0,345
148,25	6,75	0,345	0,228	210,00	0,345
151,25	9,75	0,349	0,231	211,25	0,349
152,00	10,50	0,747	0,399	213,00	0,747
152,75	11,25	0,745	0,397	213,75	0,745
153,50	12,00	0,756	0,407	215,50	0,756
154,25	12,75	0,757	0,408	216,25	0,757
160,00	18,50	0,769	0,420	226,00	0,769
195,25	53,75	0,774	0,426	229,00	0,774
196,75	55,25	0,777	0,428	232,50	0,777
197,50	56,00	0,781	0,433	233,25	0,781
198,25	56,75	0,779	0,431	233,25	0,779
199,00	57,50	0,785	0,437	243,00	0,785
199,50	58,00	0,782	0,433	244,75	0,782
200,25	58,75	0,782	0,433	245,50	0,782
201,00	59,50	0,789	0,440	249,00	0,789
201,75	60,25	0,781	0,432	250,00	0,781
209,25	67,75	0,791	0,443	260,00	0,791
210,00	68,50	0,792	0,443	262,00	0,792
211,25	69,75	0,790	0,442	264,00	0,790
213,00	1,75	0,791	0,443	264,00	0,791
213,75	2,50	0,810	0,461	303,25	0,810
215,50	4,25	0,807	0,458	303,70	0,807
216,25	5,00	0,813	0,465	318,75	0,813
226,00	14,75	0,813	0,464	320,00	0,813
229,00	17,75	0,814	0,465	320,25	0,814
232,50	21,25	0,816	0,467	321,26	0,816
233,25	22,00	1,474	0,659	322,51	1,474
233,25	22,00	1,605	0,790	332,51	1,605
243,00	31,75	1,608	0,793	333,51	1,608
244,75	33,50	1,610	0,795	336,76	1,610
245,50	34,25	1,625	0,810	339,51	1,625
249,00	37,75	1,624	0,809	350,76	1,624
250,00	38,75	1,625	0,809	352,76	1,625
260,00	48,75	1,627	0,811	355,01	1,627
262,00	50,75	1,640	0,825	355,01	1,640
264,00	52,75	1,633	0,817	368,51	1,633
264,00	52,75	1,632	0,817	370,01	1,632
303,25	92,00	1,633	0,818	372,76	1,633
303,70	92,45			374,26	
318,75	107,50	2,485	0,852	375,26	2,485
320,00	108,75	2,553	0,920	412,01	2,553
320,25	109,00	2,552	0,918	413,01	2,552
321,26	110,01	2,550	0,917	416,26	2,550
322,51	1,25	2,549	0,915	418,26	2,549
332,51	11,25	2,555	0,922	429,26	2,555
333,51	12,25	2,556	0,923	431,26	2,556
336,76	15,50	2,554	0,921	433,26	2,554
339,51	18,25	2,554	0,921	435,51	2,554
350,76	29,50	2,561	0,927	448,01	2,561
352,76	31,50	2,559	0,926	449,01	2,559
355,01	33,75	3,588	1,029	449,18	3,588
355,01	33,75	3,653	1,094	450,76	3,653
368,51	47,25	3,646	1,087	451,51	3,646
370,01	48,75	3,668	1,110	452,01	3,668
372,76	51,50	3,655	1,096	453,76	3,655
374,26	53,00	3,678	1,120	464,51	3,678

375,26	1,00	3,682	1,123	470,01	3,682
412,01	37,75	3,691	1,132	472,26	3,691
413,01	38,75	3,704	1,145	483,76	3,704
416,26	42,00	3,694	1,135	484,01	3,694
418,26	44,00	3,695	1,136	484,76	3,695
429,26	55,00	3,699	1,140	488,26	3,699
431,26	57,00	3,701	1,142	493,76	3,701
433,26	59,00	3,728	1,169	518,76	3,728
435,51	61,25	3,729	1,170	519,76	3,729
448,01	73,75	5,032	1,304	520,01	5,032
449,01	74,75	5,062	1,334	526,01	5,062
449,18	0,17	5,124	1,395	548,26	5,124
450,76	1,75	5,107	1,378	551,01	5,107
451,51	2,50	5,112	1,383	554,51	5,112
452,01	3,00	5,119	1,390	566,26	5,119
453,76	4,75	5,119	1,390	569,01	5,119
464,51	15,50	5,128	1,400	572,01	5,128
470,01	21,00	5,130	1,401	584,26	5,130
472,26	23,25	5,128	1,399	587,01	5,128
483,76	34,75	5,120	1,392	590,01	5,120
484,01	35,00	5,130	1,401	591,26	5,130
484,76	35,75	5,130	1,402	592,01	5,130
488,26	39,25	5,139	1,410	602,26	5,139
493,76	44,75	5,143	1,414	604,51	5,143
518,76	69,75	5,140	1,411	606,51	5,140
519,76	70,75	5,137	1,408	607,51	5,137
520,01	0,25	5,142	1,414	608,76	5,142
526,01	6,25				
548,26	28,50				
551,01	31,25				
554,51	34,75				
566,26	46,50				
569,01	49,25				
572,01	52,25				
584,26	64,50				
587,01	67,25				
590,01	70,25				
591,26	71,50				
592,01	72,25				
602,26	82,50				
604,51	84,75				
606,51	86,75				
607,51	87,75				
608,76	89,00				

ANEXO III

PROCESSAMENTO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESCONTAMINAÇÃO

Remediação n°

Xisto 1,3% de água

Tempo vent acumul	Caudal mL.min ⁻¹	Vtotal acumul mL	Vtotal acumul L	Ensaio vol. mL	Contaminação:		Conc. µg.mL ⁻¹	Massa acumul mg
					10 ml de BTEX BENZENO Benzeno calibração declive	Área do pico u.a.		
0	0	0	0			0	0	0
6	48,57	221,45	0,2215	0,5	133532	138858	2,0798	0,2303
40	47,5	1861,76	1,8618	0,5	133532	2675684	40,0755	34,8041
74	46,66	3452,11	3,4521	0,5	133532	2806668	42,0374	100,0982
108	47,66	5075,46	5,0755	0,5	133532	2767543	41,4514	167,8640
142	49,03	6705,17	6,7052	0,5	133532	2835348	42,4669	236,2455
177	48,11	8421,13	8,4211	0,5	133532	2743463	41,0907	307,9363
225	49,95	10773,79	10,7738	0,5	133532	2763213	41,3865	404,9564
259	48,7	12444,31	12,4443	0,5	133532	2948419	44,1605	476,4107
294	47,32	14121,55	14,1216	0,5	133532	2757206	41,2966	548,0768
1116	49,82	54135,37	54,1354	0,5	133532	121122	1,8141	1410,5882
1150	49,32	55821,73	55,8217	0,5	133532	101457	1,5196	1413,3991
1230	49,7	59776,38	59,7764	0,5	133532	64445	0,9652	1418,3124
1263	48,45	61365,43	61,3654	0,5	133532	63113	0,9453	1419,8304
1304	47,49	63373,35	63,3734	0,5	133532	49115	0,7356	1421,5180
1344	50,24	65320,40	65,3204	0,5	133532	39969	0,5986	1422,8169
1378	38,36	66838,49	66,8385	0,5	133532	38943	0,5833	1423,7140
1412	43,07	68176,85	68,1768	0,5	133532	32994	0,4942	1424,4351
1471	47,78	70854,64	70,8546	0,5	133532	24976	0,3741	1425,5976
1522	45,2	73229,60	73,2296	0,5	133532	21650	0,3243	1426,4268
1556	42,36	74794,97	74,7950	0,5	133532	21835	0,3270	1426,9366
1592	41,74	76249,77	76,2498	0,5	133532	17825	0,2670	1427,3687
1645	45,61	78607,65	78,6077	0,5	133532	14716	0,2204	1427,9433
2747	43,78	128242,99	128,2430	0,5	133532	5546	0,0831	1435,4749
2784	44,88	129885,25	129,8852	0,5	133532	5636	0,0844	1435,6124
2849	44,78	132799,09	132,7991	0,5	133532	5429	0,0813	1435,8539
2899	45,2	135048,07	135,0481	0,5	133532	5584	0,0836	1436,0394
2935	45,15	136624,43	136,6244	0,5	133532	5454	0,0817	1436,1697
3035	19,34	140855,38	140,8554	0,5	133532	10808	0,1619	1436,6849
3069	21,06	141559,37	141,5594	0,5	133532	35274	0,5283	1436,9279
3103	52,7	143165,75	143,1657	0,5	133532	15485	0,2319	1437,5385
3138	50,89	145004,72	145,0047	0,5	133532	14150	0,2119	1437,9466
3172	51,28	146768,17	146,7682	0,5	133532	13479	0,2019	1438,3115
3210	49,2	148660,78	148,6608	0,5	133532	12781	0,1914	1438,6837
3411	50,28	158516,67	158,5167	0,5	133532	14209	0,2128	1440,6758
3445	51,62	160273,46	160,2735	0,5	133532	13249	0,1984	1441,0371
3489	50,62	162515,80	162,5158	0,5	133532	11613	0,1739	1441,4545
4503	57,87	219002,02	219,0020	0,5	133532	1229	0,0184	1446,8869
4538	49,24	220758,90	220,7589	0,5	133532	1359	0,0204	1446,9210
4573	49,53	222483,14	222,4831	0,5	133532	1676	0,0251	1446,9602
4709	44,15	228483,84	228,4838	0,5	133532	1778	0,0266	1447,1154
4839	40,65	233939,23	233,9392	0,5	133532	2113	0,0316	1447,2743
4937	38,9	237679,04	237,6790	0,5	133532	1989	0,0298	1447,3892
4971	38,11	238990,90	238,9909	0,5	133532	2270	0,0340	1447,4311
6156	41,53	288570,21	288,5702	0,5	133532	2353	0,0352	1449,1476
6201	40,07	290435,40	290,4354	0,5	133532	1819	0,0272	1449,2058
6234	40,99	291777,74	291,7777	0,5	133532	1853	0,0278	1449,2427
6354	39,15	296796,10	296,7961	0,5	133532	2001	0,0300	1449,3876

6430	40,36	299846,15	299,8461	0,5	133532	2179	0,0326	1449,4831
7489	45,91	345994,12	345,9941	0,5	133532	1573	0,0236	1450,7797
7564	43,2	349339,56	349,3396	0,5	133532	1780	0,0267	1450,8637
7609	41,28	351240,36	351,2404	0,5	133532	1463	0,0219	1450,9099
9235	22,56	421988,93	421,9889	0,5	133532	5221	0,0782	1454,4512
9269	24,27	422802,72	422,8027	0,5	133532	11482	0,1720	1454,5530
9319	27,14	424036,02	424,0360	0,5	133532	7813	0,1170	1454,7312
9354	26,31	424960,18	424,9602	0,5	133532	7482	0,1121	1454,8371
9425	27,1	426847,23	426,8472	0,5	133532	7201	0,1079	1455,0446
10542	34,06	461151,75	461,1518	0,5	133532	2297	0,0344	1457,4846
10627	27,35	463815,10	463,8151	0,5	133532	2199	0,0329	1457,5743
10668	27,1	464928,23	464,9282	0,5	133532	1948	0,0292	1457,6089
10733	29,15	466766,61	466,7666	0,5	133532	1862	0,0279	1457,6613
11863	32,77	502117,80	502,1178	0,5	133532	1272	0,0191	1458,4910
11940	32,11	504613,22	504,6132	0,5	133532	1535	0,0230	1458,5435
12117	25,39	509659,03	509,6590	0,5	133532	1820	0,0273	1458,6703
12192	28,77	511685,90	511,6859	0,5	133532	1565	0,0234	1458,7217
12200	16,3	511860,08	511,8601	0,5	133532	1367	0,0205	1458,7255
12235	15,51	512429,02	512,4290	0,5	133532	9343	0,1399	1458,7711
12269	16,18	512938,21	512,9382	0,5	133532	13708	0,2053	1458,8590
12337	18,22	514161,05	514,1611	0,5	133532	13537	0,2028	1459,1085
12374	18,68	514842,18	514,8422	0,5	133532	13706	0,2053	1459,2475
13516	23,35	538277,22	538,2772	0,5	133532	5307	0,0795	1462,5843
13567	23,14	539495,38	539,4954	0,5	133532	5359	0,0803	1462,6816
13670	21,56	541671,46	541,6715	0,5	133532	4240	0,0635	1462,8380
13767	20,52	543729,93	543,7299	0,5	133532	4071	0,0610	1462,9661
13816	15,18	544665,92	544,6659	0,5	141560	883	0,0125	1463,0005
13853	17,93	545423,01	545,4230	0,5	141560	13897	0,1963	1463,0795
13887	20,18	546065,02	546,0650	0,5	141560	16054	0,2268	1463,2154
13947	20,68	547294,30	547,2943	0,5	141560	16288	0,2301	1463,4962
14046	20,27	549320,95	549,3210	0,5	141560	15878	0,2243	1463,9567
14086	17,22	550130,96	550,1310	0,5	141560	16182	0,2286	1464,1402
14227	16,34	552613,20	552,6132	0,5	141560	17748	0,2507	1464,7351
15389	21,02	574524,33	574,5243	0,5	141560	1990	0,0281	1467,7903
15424	19,81	575292,47	575,2925	0,5	141560	2173	0,0307	1467,8129
15471	25,02	576249,19	576,2492	0,5	141560	2012	0,0284	1467,8411
15603	19,56	579215,89	579,2159	0,5	141560	1889	0,0267	1467,9229
16855	23,35	607898,71	607,8987	0,5	141560	677	0,0096	1468,4428
16888	26,69	608663,44	608,6634	0,5	141560	812	0,0115	1468,4509
16931	9,93	609183,51	609,1835	0,5	141560	845	0,0119	1468,4569
17013	8,92	609956,36	609,9564	0,5	141560	720	0,0102	1468,4655
18464	8	623951,54	623,9515	0,5	141560	1241	0,0175	1468,6594
19671	7,76	633699,50	633,6995	0,5	141560	1351	0,0191	1468,8378
19725	7,8	634095,48	634,0955	0,5	141560	1594	0,0225	1468,8461
19845	4,26	634828,86	634,8289	0,5	141560	1437	0,0203	1468,8618
19877	9,21	635022,62	635,0226	0,5	141560	3587	0,0507	1468,8687
19915	10,63	635384,66	635,3847	0,5	141560	3364	0,0475	1468,8864
19968	13,55	636022,35	636,0223	0,5	141560	3211	0,0454	1468,9161
20014	13,76	636654,55	636,6546	0,5	141560	3136	0,0443	1468,9444
20090	14,3	637723,33	637,7233	0,5	141560	2904	0,0410	1468,9900
21206	17,3	655754,49	655,7545	0,5	141560	2044	0,0289	1469,6203
21249	16,6	656484,28	656,4843	0,5	141560	2112	0,0298	1469,6417
21439	13,72	659376,97	659,3770	0,5	141560	1724	0,0244	1469,7201
21483	10,68	659875,60	659,8756	0,5	141560	1686	0,0238	1469,7321
22620	12,72	674352,82	674,3528	0,5	141560	1195	0,0169	1470,0267
22743	14,59	676032,38	676,0324	0,5	141560	895	0,0126	1470,0515

22831	7,26	676943,51	676,9435	0,5	141560	920	0,0130	1470,0632
22953	12,47	677982,82	677,9828	0,5	141560	947	0,0134	1470,0769
23924	15,64	692822,04	692,8220	0,5	141560	812	0,0115	1470,2613
23969	15,72	693560,13	693,5601	0,5	141560	1061	0,0150	1470,2711
24011	10,59	694021,34	694,0213	0,5	141560	726	0,0103	1470,2769
24050	9,93	694421,48	694,4215	0,5	141560	717	0,0101	1470,2810
24341	7,92	695877,10	695,8771	0,5	141560	948	0,0134	1470,2981
25620	8,13	705963,58	705,9636	0,5	141560	1098	0,0155	1470,4439
25740	8,76	706979,94	706,9799	0,5	141560	929	0,0131	1470,4584
25788	21,09	707567,66	707,5677	0,5	141560	4179	0,0590	1470,4796
25822	19,04	708209,69	708,2097	0,5	141560	6342	0,0896	1470,5273
25857	17,49	708869,60	708,8696	0,5	141560	6594	0,0932	1470,5876
25891	19,4	709494,36	709,4944	0,5	141560	6290	0,0889	1470,6445
25966	17,52	710710,68	710,7107	0,5	141560	6819	0,0963	1470,7571
26023	19,15	711757,32	711,7573	0,5	141560	6002	0,0848	1470,8519
26063	22,19	712529,42	712,5294	0,5	141560	6639	0,0938	1470,9209

TOLUENO				ETILBENZENO			
Tolueno calibração	Área do pico	Conc.	Massa acumul	Etilbenzeno calibração	Área do pico	Conc.	Massa acumul
declive	u.a.	$\mu\text{g.mL}^{-1}$	mg	declive	u.a.	$\mu\text{g.mL}^{-1}$	mg
	0	0	0		0	0	0
132407	33392	0,5044	0,0559	134017	7674	0,1145	0,0127
132407	687467	10,3841	8,9861	134017	171961	2,5663	2,2113
132407	709302	10,7140	25,7628	134017	169876	2,5351	6,2678
132407	695385	10,5037	42,9847	134017	163378	2,4382	10,3045
132407	727297	10,9858	60,4956	134017	177619	2,6507	14,4512
132407	693782	10,4795	78,9124	134017	165159	2,4647	18,8402
132407	696411	10,5192	103,6138	134017	164852	2,4602	24,6335
132407	746723	11,2792	121,8213	134017	178521	2,6642	28,9137
132407	691897	10,4511	140,0447	134017	161847	2,4153	33,1734
132407	864245	13,0544	610,3157	134017	240115	3,5834	153,1883
132407	865519	13,0736	632,3464	134017	241285	3,6008	159,2458
132407	804890	12,1578	682,2371	134017	231523	3,4551	173,1977
132407	903947	13,6541	702,7454	134017	258969	3,8647	179,0135
132407	848355	12,8144	729,3186	134017	252564	3,7691	186,6776
132407	822996	12,4313	753,8958	134017	255963	3,8199	194,0657
132407	880088	13,2937	773,4222	134017	275855	4,1167	200,0899
132407	826632	12,4862	790,6736	134017	261547	3,9032	205,4567
132407	772918	11,6749	823,0229	134017	258207	3,8533	215,8419
132407	758995	11,4646	850,5005	134017	261286	3,8993	225,0480
132407	816518	12,3335	869,1268	134017	291302	4,3472	231,5024
132407	718110	10,8470	885,9883	134017	265053	3,9555	237,5418
132407	680452	10,2782	910,8937	134017	265949	3,9689	246,8842
132407	141039	2,1304	1218,8455	134017	333246	4,9732	468,8056
132407	137796	2,0814	1222,3040	134017	339562	5,0674	477,0503
132407	114986	1,7369	1227,8669	134017	321623	4,7997	491,4260
132407	108833	1,6439	1231,6685	134017	335091	5,0007	502,4465
132407	107194	1,6192	1234,2404	134017	355993	5,3127	510,5753
132407	19059	0,2879	1238,2747	134017	24632	0,3676	522,5918
132407	54407	0,8218	1238,6653	134017	172241	2,5704	523,6259
132407	37668	0,5690	1239,7824	134017	242400	3,6175	528,5960
132407	37768	0,5705	1240,8301	134017	262896	3,9233	535,5296
132407	37346	0,5641	1241,8305	134017	275076	4,1051	542,6085
132407	34360	0,5190	1242,8554	134017	257084	3,8366	550,1237
132407	34660	0,5235	1247,9930	134017	277378	4,1394	589,4292
132407	34481	0,5208	1248,9104	134017	286383	4,2738	596,8194
132407	32864	0,4964	1250,0509	134017	285905	4,2667	606,3948
132407	8090	0,1222	1267,5223	134017	144042	2,1496	787,6112
132407	8475	0,1280	1267,7421	134017	148852	2,2214	791,4508
132407	8894	0,1343	1267,9683	134017	163523	2,4403	795,4698
132407	8465	0,1279	1268,7550	134017	175298	2,6161	810,6407
132407	8079	0,1220	1269,4367	134017	190625	2,8448	825,5362
132407	7829	0,1183	1269,8860	134017	193463	2,8871	836,2544
132407	7658	0,1157	1270,0394	134017	192598	2,8742	840,0335
132407	2356	0,0356	1273,7891	134017	132521	1,9777	960,3106
132407	2373	0,0358	1273,8557	134017	126673	1,8904	963,9179
132407	2022	0,0305	1273,9003	134017	133071	1,9859	966,5196
132407	2142	0,0324	1274,0581	134017	130770	1,9515	976,3993

132407	2339	0,0353	1274,1613	134017	130528	1,9479	982,3461
132407	1282	0,0194	1275,4234	134017	73438	1,0960	1052,5806
132407	1531	0,0231	1275,4944	134017	72688	1,0848	1056,2283
132407	1688	0,0255	1275,5406	134017	74181	1,1070	1058,3114
132407	5800	0,0876	1279,5417	134017	16062	0,2397	1105,9513
132407	8559	0,1293	1279,6299	134017	25745	0,3842	1106,2052
132407	4909	0,0742	1279,7554	134017	20694	0,3088	1106,6325
132407	4349	0,0657	1279,8200	134017	20705	0,3090	1106,9180
132407	3358	0,0507	1279,9298	134017	19326	0,2884	1107,4817
132407	2390	0,0361	1281,4191	134017	13566	0,2025	1115,9011
132407	2547	0,0385	1281,5184	134017	12749	0,1903	1116,4240
132407	2549	0,0385	1281,5612	134017	12670	0,1891	1116,6352
132407	2304	0,0348	1281,6286	134017	12415	0,1853	1116,9793
132407	1505	0,0227	1282,6455	134017	7364	0,1099	1122,1966
132407	1579	0,0239	1282,7037	134017	7488	0,1117	1122,4732
132407	1520	0,0230	1282,8218	134017	8052	0,1202	1123,0582
132407	1928	0,0291	1282,8745	134017	8468	0,1264	1123,3081
132407	1851	0,0280	1282,8795	134017	2855	0,0426	1123,3228
132407	5402	0,0816	1282,9107	134017	8108	0,1210	1123,3694
132407	6432	0,0972	1282,9562	134017	9562	0,1427	1123,4365
132407	5084	0,0768	1283,0625	134017	7128	0,1064	1123,5888
132407	4746	0,0717	1283,1131	134017	6471	0,0966	1123,6579
132407	3254	0,0492	1284,5291	134017	4192	0,0626	1125,5225
132407	3650	0,0551	1284,5926	134017	4154	0,0620	1125,5984
132407	3516	0,0531	1284,7103	134017	4015	0,0599	1125,7310
132407	3439	0,0519	1284,8185	134017	3810	0,0569	1125,8512
139527	967	0,0139	1284,8493	140628	2000	0,0284	1125,8911
139527	6910	0,0990	1284,8920	140628	8689	0,1236	1125,9487
139527	6652	0,0954	1284,9544	140628	7314	0,1040	1126,0217
139527	6011	0,0862	1285,0660	140628	5541	0,0788	1126,1341
139527	5471	0,0784	1285,2328	140628	4805	0,0683	1126,2832
139527	5513	0,0790	1285,2965	140628	4765	0,0678	1126,3383
139527	5706	0,0818	1285,4961	140628	4781	0,0680	1126,5068
139527	4745	0,0680	1287,1373	140628	3622	0,0515	1127,8161
139527	4744	0,0680	1287,1896	140628	3849	0,0547	1127,8569
139527	4793	0,0687	1287,2550	140628	3834	0,0545	1127,9091
139527	4557	0,0653	1287,4538	140628	4168	0,0593	1128,0780
139527	2213	0,0317	1288,8455	140628	4112	0,0585	1129,7668
139527	2108	0,0302	1288,8692	140628	3838	0,0546	1129,8100
139527	1845	0,0264	1288,8839	140628	3843	0,0547	1129,8384
139527	1847	0,0265	1288,9044	140628	3865	0,0550	1129,8808
139527	1598	0,0229	1289,2499	140628	3915	0,0557	1130,6550
139527	1508	0,0216	1289,4669	140628	3757	0,0534	1131,1868
139527	1671	0,0240	1289,4759	140628	4269	0,0607	1131,2094
139527	1420	0,0204	1289,4922	140628	3938	0,0560	1131,2522
139527	2596	0,0372	1289,4977	140628	4198	0,0597	1131,2634
139527	2462	0,0353	1289,5109	140628	4496	0,0639	1131,2858
139527	1910	0,0274	1289,5309	140628	4020	0,0572	1131,3244
139527	1710	0,0245	1289,5473	140628	3937	0,0560	1131,3602
139527	1717	0,0246	1289,5735	140628	3435	0,0489	1131,4162
139527	1186	0,0170	1289,9487	140628	3203	0,0456	1132,2673
139527	1549	0,0222	1289,9630	140628	2788	0,0397	1132,2984
139527	1594	0,0228	1290,0281	140628	2645	0,0376	1132,4102
139527	1299	0,0186	1290,0385	140628	2770	0,0394	1132,4294
139527	1113	0,0160	1290,2887	140628	2452	0,0349	1132,9670
139527	1439	0,0206	1290,3195	140628	2385	0,0339	1133,0248

139527	1387	0,0199	1290,3379	140628	2232	0,0317	1133,0547
139527	1193	0,0171	1290,3571	140628	2344	0,0333	1133,0885
139527	1111	0,0159	1290,6022	140628	2069	0,0294	1133,5541
139527	902	0,0129	1290,6128	140628	2239	0,0318	1133,5768
139527	869	0,0125	1290,6187	140628	1834	0,0261	1133,5901
139527	1257	0,0180	1290,6248	140628	2130	0,0303	1133,6014
139527	1374	0,0197	1290,6522	140628	2552	0,0363	1133,6499
139527	1134	0,0163	1290,8335	140628	2170	0,0309	1133,9885
139527	1212	0,0174	1290,8506	140628	2156	0,0307	1134,0198
139527	2742	0,0393	1290,8673	140628	3689	0,0525	1134,0442
139527	2782	0,0399	1290,8927	140628	3629	0,0516	1134,0776
139527	2318	0,0332	1290,9168	140628	2897	0,0412	1134,1083
139527	2066	0,0296	1290,9364	140628	2124	0,0302	1134,1306
139527	2302	0,0330	1290,9745	140628	2155	0,0306	1134,1676
139527	1845	0,0264	1291,0056	140628	1757	0,0250	1134,1967
139527	1999	0,0287	1291,0269	140628	2169	0,0308	1134,2183

O-XILENO

o-Xileno calibração declive	Área do pico u.a.	Conc. $\mu\text{g mL}^{-1}$	Massa acumul mg
	0	0	0
135912	4015	0,0591	0,0065
135912	96080	1,4139	1,2146
135912	94236	1,3867	3,4415
135912	89869	1,3225	5,6405
135912	98576	1,4506	7,9001
135912	92410	1,3599	10,3114
135912	91272	1,3431	13,4910
135912	98517	1,4497	15,8237
135912	89560	1,3179	18,1447
135912	135423	1,9928	84,3819
135912	136747	2,0123	87,7589
135912	130665	1,9228	95,5398
135912	146384	2,1541	98,7790
135912	142376	2,0951	103,0451
135912	145131	2,1357	107,1639
135912	154339	2,2712	110,5088
135912	147395	2,1690	113,4801
135912	145280	2,1379	119,2465
135912	145745	2,1447	124,3319
135912	162439	2,3904	127,8814
135912	148567	2,1862	131,2104
135912	148596	2,1867	136,3658
135912	198644	2,9231	263,1786
135912	202013	2,9727	268,0198
135912	194574	2,8632	276,5223
135912	203485	2,9944	283,1091
135912	218016	3,2082	287,9978
135912	12990	0,1912	295,1891
135912	120149	1,7680	295,8787
135912	179709	2,6445	299,4228
135912	194420	2,8610	304,4850
135912	209974	3,0899	309,7320
135912	195396	2,8753	315,3769
135912	215570	3,1722	345,1788
135912	223579	3,2901	350,8552
135912	227876	3,3533	358,3035
135912	135542	1,9946	509,3432
135912	142023	2,0899	512,9312
135912	155495	2,2882	516,7056
135912	171827	2,5285	531,1573
135912	190563	2,8042	545,7034
135912	195757	2,8806	556,3335
135912	192471	2,8323	560,0808
135912	175764	2,5864	694,4091
135912	170576	2,5101	699,1621
135912	182668	2,6880	702,6510
135912	180917	2,6623	716,0758

135912	184751	2,7187	724,2819
135912	140705	2,0705	834,7882
135912	143443	2,1108	841,7825
135912	150707	2,2177	845,8963
135912	20583	0,3029	935,0608
135912	60475	0,8899	935,5461
135912	64200	0,9447	936,6775
135912	68946	1,0146	937,5828
135912	67327	0,9907	939,4749
135912	51332	0,7554	969,4247
135912	51012	0,7507	971,4302
135912	50815	0,7478	972,2642
135912	49676	0,7310	973,6235
135912	31898	0,4694	994,8412
135912	31632	0,4655	996,0076
135912	34910	0,5137	998,4780
135912	35634	0,5244	999,5301
135912	4023	0,0592	999,5809
135912	13860	0,2040	999,6557
135912	18769	0,2762	999,7780
135912	16461	0,2422	1000,0950
135912	16172	0,2380	1000,2585
135912	18159	0,2672	1006,1781
135912	14750	0,2171	1006,4731
135912	13385	0,1970	1006,9236
135912	12530	0,1844	1007,3161
144003	2489	0,0346	1007,4185
144003	14359	0,1994	1007,5071
144003	14081	0,1956	1007,6339
144003	12332	0,1713	1007,8594
144003	11559	0,1605	1008,1956
144003	11570	0,1607	1008,3257
144003	12629	0,1754	1008,7428
144003	10809	0,1501	1012,3091
144003	11148	0,1548	1012,4262
144003	11325	0,1573	1012,5755
144003	11268	0,1565	1013,0410
144003	11262	0,1564	1017,5286
144003	10553	0,1466	1017,6444
144003	10257	0,1425	1017,7196
144003	10361	0,1439	1017,8302
144003	10860	0,1508	1019,8926
144003	10858	0,1508	1021,3628
144003	11965	0,1662	1021,4255
144003	11363	0,1578	1021,5443
144003	8090	0,1124	1021,5705
144003	9869	0,1371	1021,6156
144003	10021	0,1392	1021,7037
144003	9845	0,1367	1021,7909
144003	9210	0,1279	1021,9324
144003	7964	0,1106	1024,0828
144003	8709	0,1210	1024,1673
144003	8266	0,1148	1024,5083
144003	8086	0,1123	1024,5649
144003	7494	0,1041	1026,1312
144003	7484	0,1039	1026,3059

144003	7211	0,1002	1026,3989
144003	7306	0,1015	1026,5037
144003	6169	0,0857	1027,8922
144003	6908	0,0959	1027,9593
144003	6528	0,0907	1028,0023
144003	6429	0,0893	1028,0383
144003	7548	0,1048	1028,1796
144003	6328	0,0879	1029,1515
144003	6611	0,0918	1029,2428
144003	5631	0,0782	1029,2928
144003	7250	0,1007	1029,3502
144003	6429	0,0893	1029,4129
144003	5623	0,0781	1029,4652
144003	5221	0,0725	1029,5568
144003	4977	0,0691	1029,6309
144003	5087	0,0707	1029,6849

ANEXO IV

CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS QUE NÃO CONSTAM DO TEXTO

pH e Eh

A determinação do pH para cada um dos solos estudados foi realizada em 5 mL de água, após ter estado 1 hora em contacto com 5 g de solo e em regime de agitação. A água utilizada na lexiviação tinha pH = 6,72.

Para cada um destes solos, a determinação do potencial redox foi realizada em 50 mL de água após ter passado, por acção da gravidade, por 10 g de solo. Utilizou-se como eléctrodo indicador um eléctrodo de platina. As medições foram efectuadas à temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. A água utilizada nesta medição tinha Eh = 53 ± 10 mV (pH=6,72)

Os resultados obtidos foram:

Solos	pH da água após lexiviação	Eh da água após lexiviação
Areia de Fontainebleau	6,70	47 ± 10 mV (pH=6,68)
Solo residual do granito	6,59	43 ± 10 mV (pH=6,60)
Solo residual do xisto	6,37	37 ± 10 mV (pH=6,48)





FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000064484