

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DA LAVAGEM DE SOLOS CONTAMINADOS COM PRODUTOS PETROLÍFEROS

Cristina Maria da Rocha Bernardo

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE – RAMO DE PROJETO

Presidente do Júri: Professor Doutor Fernando Gomes Martins
(Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto)

Arguente: Professora Doutora Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos
(Professora Coordenadora com agregação do Instituto Superior de Engenharia do Porto)

Orientador académico: Professora Doutora Maria Cristina da Costa Vila
(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto)

Co-orientador académico: Professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza
(Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto)

Porto, Julho de 2012

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
Rua Dr. Roberto Frias
4200-465 PORTO
Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Correio eletrónico: feup@fe.up.pt

Endereço eletrónico: <http://www.fe.up.pt>

©Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente – 2011/2012 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2012.*

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este texto foi escrito ao abrigo do novo Acordo Ortográfico.

AGRADECIMENTOS

Em qualquer momento da nossa vida, em qualquer lugar, sempre precisamos do outro, daquela mão que se estende e nos ajuda. Porque sozinhos nunca seremos Alguém ou conquistaremos Algo. Neste sentido gostaria de agradecer a todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização desta dissertação. A todos eles o meu mais sentido e sincero obrigado.

Ao Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto pelas instalações e meios disponibilizados, pelo acolhimento, simpatia e apoio de professores e funcionários.

À minha orientadora Professora Cristina Vila. Pela orientação académica, pelos ensinamentos, mas também pela confiança depositada em mim, pela ajuda nas mais variadas tarefas em que me acompanhou, pela disponibilidade e simpatia com que sempre me atendeu.

Ao meu orientador Professor António Fiúza pela orientação académica, pela contribuição científica, pela experiência e conhecimento transmitidos ao longo deste trabalho, pela disponibilidade.

À Professora Manuela Carvalho que foi como uma orientadora. Pelas recomendações, pela simpatia, pelo incentivo e apoio prestado, pelo entusiasmo incutido ao longo do trabalho e por sempre pôr o meu espírito crítico e de engenheira a funcionar.

À Professora Aurora Futuro pela ajuda nas análises granulométricas com o granulómetro. À Professora Cidália Botelho e à Eng^a. Catarina Ferreira pela oportunidade de fazer as análises no FTIR no Departamento de Química.

Em termos pessoais gostaria de agradecer à minha família porque sem eles não seria a pessoa que sou, nem chegaria até aqui. À Vera que foi sempre um pilar nesta minha vida académica, ouvindo sempre as minhas desilusões e angústias, mas também celebrando comigo as minhas alegrias e pequenas vitórias. À Sabrina pelo companheirismo e amizade ao longo destes anos, pela sua autenticidade e humildade. À Ana pelo desafio a que nos propusemos juntas. Aos meus amigos e colegas de curso que me acompanharam e ajudaram durante todo este percurso universitário.

RESUMO

Com este trabalho pretendeu-se estudar a aplicabilidade da tecnologia da lavagem de solos contaminados com produtos petrolíferos. Os solos estudados provêm da camada superficial de solo que serve de proteção aos tanques de armazenamento de crude de uma refinaria. Pretende-se a descontaminação do solo, diminuindo a quantidade de solo enviada para aterro, bem como os custos inerentes, e aumentando o tempo de vida útil do solo.

Os solos foram caracterizados inicialmente de acordo com as suas propriedades físico-químicas (análise granulométrica, densidade a granel, humidade mássica, pH, condutividade, composição química em elementos menores, matéria orgânica e concentração em hidrocarbonetos petrolíferos totais). O esquema de lavagem adotado inclui uma peneiração seca de todo o material e separação do material acima de 2,00 mm, uma lavagem manual com agente desfloculante e peneiração via húmida do material abaixo dos 2,00 mm, e por último, hidrociclonagem do material abaixo dos 0,074 mm. Foi testada a lavagem com co-solvente usando como solventes a propanona (ou acetona), o etanol (ou álcool etílico) e o éter dietílico em percentagens variadas.

Todo o estudo foi condicionado pela intensa agregação do material, promovido pela significativa fração orgânica, quantidade apreciável de finos e elevada contaminação. A separação granulométrica por via seca com o objetivo de separar uma fração “limpa” de solo revelou-se inapropriada ao solo em estudo. Além disso verificou-se que todas as frações estavam fortemente contaminadas. A lavagem destes solos com água não promoveu remoções de TPH expressivas. A lavagem com co-solvente revelou-se mas eficaz. No Solo A conseguiu-se uma remoção em TPH de 40% (com 20% de co-solvente propanona) e no Solo B de 36% (com 20% de co-solvente éter dietílico).

Para estes dois solos em estudo e para esta contaminação, a lavagem de solos ou a lavagem de solos com co-solvente (propanona e éter dietílico) isoladamente não conseguem atenuar a contaminação para níveis aceitáveis. A técnica de lavagem de solos ou lavagem de solos com co-solvente deve ser acompanhada de outra(s) técnica(s) para a reabilitação destes solos.

Palavras-chave: Reabilitação de solos, Lavagem de solos, Hidrocarbonetos Petrolíferos Totais

ABSTRACT

Applicability of Soil Washing in Petroleum Contaminated Soils

The main goal of this work is to study the applicability of soil washing to soils contaminated by petroleum hydrocarbons. The soils under study (Soil A and B) come from the surface layer that serves as a protection to the crude storage tanks of a refinery. The purpose is the soil cleaning, reducing the amount of soil to be sent to landfill, as well as the cost, and increasing the useful life time of the soil.

The soils were initially characterized according to their physico-chemical properties (particle size analysis, bulk density, water content, pH, conductivity, chemical composition into smaller elements, organic matter and total petroleum hydrocarbons concentrations). The washing scheme adopted includes a dry screening and separation of the soil fraction above 2.00 mm, a manual washing of all the soil below 2.00 mm with disaggregation (with a dispersion agent), and finally an hydrocyclone separation of the soil fraction below 0.074 mm.

All the study was limited by the intense aggregation of material, promoted by significant organic fraction, appreciable amount of fines and high contamination level. The dry size separation in order to separate a "clean" fraction of the soil was unsuitable for the soils under study. Furthermore it was found that all the fractions were heavily contaminated. The soil washing with water did not show significant removal of TPH. The soil washing with co-solvent was more effective. The maximum TPH removal for the Soil A was 40% (with 20% co-solvent acetone) and for the Soil B 36% (20% co-solvent diethyl ether).

For these two soils under study and for this contamination, the soil washing or the soil washing with co-solvent (acetone and diethyl ether) alone cannot mitigate the contamination to acceptable levels. The technique of soil washing or soil washing with co-solvent must be accompanied by other(s) technique(s) for the remediation of these soils.

Keywords: Soil Remediation, Soil Washing, Total Petroleum Hydrocarbons

ABREVIATURAS

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

CI – Carbono Inorgânico

COT – Carbono Orgânico Total

CT – Carbono Total

ERH - *Electrical Resistance Heating*

FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (ou em português, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)

ISO - *International Organization for Standardization*

ISTD - *In-Situ Thermal Desorption*)

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil

PAH - *Polycyclic aromatic hydrocarbon* (ou em português, Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos)

TPH - *Total Petroleum Hydrocarbons* (ou em português, Hidrocarbonetos Petrolíferos Totais)

STAR - *Self-Sustaining Treatment for Active Remediation*

SVE – *Soil Vapour Extraction*

ÍNDICE

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract	iii
Abreviaturas	iv
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas	x
1. Considerações Iniciais	1
1.1 Importância e enquadramento do tema	1
1.2 Objetivos da dissertação.....	3
1.3 Organização e estrutura da dissertação	4
2. Introdução Teórica	5
2.1 O Solo.....	5
2.1.1 Fase Sólida.....	5
2.1.2 Fase Líquida e gasosa.....	8
2.2 Contaminação do solo por produtos petrolíferos.....	9
2.2.1 A contaminação	9
2.2.2 Os contaminantes.....	10
2.2.3 As consequências.....	12
2.3 Legislação aplicável.....	14
2.4 Tecnologias de reabilitação aplicadas a solos contaminados com produtos petrolíferos.....	16
2.4.1 Lavagem de solos.....	18
2.5 Resenha da investigação realizada no domínio da lavagem de solos contaminados com produtos petrolíferos	21
3. Metodologia Experimental.....	23
3.1 Recolha das amostras	23

3.2	Preparação das amostras.....	23
3.3	Caracterização inicial das amostras.....	23
3.3.1	Análise granulométrica	24
3.3.2	Densidade a granel (ou densidade seca).....	27
3.3.3	Humidade mássica	27
3.3.4	pH.....	28
3.3.5	Condutividade da fração líquida do solo.....	28
3.3.6	Composição química em elementos menores	29
3.3.7	Carbono Orgânico Total (Matéria Orgânica)	29
3.3.8	Concentração de Hidrocarbonetos Petrolíferos Totais, TPH.....	30
3.4	Lavagem do solo	32
3.5	Lavagem do solo com co-solvente.....	38
3.5.1	Seleção do co-solvente	38
3.5.2	Composição da mistura extractante	39
3.5.3	Determinação da concentração em TPH na solução de lavagem (fase líquida)..	40
4.	Resultados e Discussão.....	43
4.1	Caracterização inicial das amostras.....	43
4.2	Lavagem do solo	53
4.2.1	Balanço mássico do esquema de lavagem	53
4.2.2	Ensaio de hidrociclonagem	54
4.2.3	Contaminação das frações do solo	57
4.3	Lavagem do solo com co-solvente.....	58
4.3.1	Seleção do co-solvente	58
4.3.2	Composição da mistura extractante	60
4.3.3	Concentração em TPH na solução de lavagem (fase líquida).....	63
5.	Conclusões	65
6.	Sugestões de trabalho Futuro.....	67
7.	Bibliografia.....	69

Anexo A - Retas de calibração	74
A.1 Retas de calibração do Carbono Total (CT) e do Carbono Inorgânico (CI) usadas na determinação do Carbono Orgânico Total (COT) por intermédio de um analisador de COT .	75
A.2 Retas de calibração de TPH para determinação por intermédio de um analisador de FTIR	77
Anexo B - Procedimento experimental para a determinação de TPH em solos usando RemediAid – Total Petroleum Hydrocarbon Test Kit (da AZUR Environmental).....	79
Anexo C – Dados das curvas granulométricas	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Triângulo de Feret. (Fernandes 2006)	7
Figura 2. Esquema típico da lavagem de solos contaminados. Adaptado de (Deuren 2002)	19
Figura 3. Equipamento usado na peneiração via seca - peneirador mecânico da marca Retsch, modelo AS 200 basic, e série de peneiros ASTM.	25
Figura 4. Peneiração por via húmida usando o peneiro de abertura 0,074 mm (200 mesh).	26
Figura 5. Granulómetro da marca Malvern, modelo Mastersizer 200 e módulo Hydro 2000 G.	26
Figura 6. Medição da composição química de um solo com um analisador portátil de fluorescência por raio-X INNOV-X-SYSTEM, modelo α -4000S (CIGAR 2007).	29
Figura 7. Analisador de Carbono Orgânico Total TOC-V CSH/CSN e módulo para amostras sólidas TOC-V Series SSM-5000A, da Shimadzu Corporation.	30
Figura 8. Componentes do kit RemediAid - Total Petroleum Hydrocarbon Test Kit (da AZUR Environmental).	31
Figura 9. Esquema do processo de lavagem de solos definido para este estudo.	32
Figura 10. Fração do solo abaixo de 2,00 mm em solução com agente desfloculante.	33
Figura 11. Mozley C124 de Two Inch – disposição dos componentes, medidas (em mm) e modo de funcionamento. <i>Adaptado de Mozley (-)</i>	34
Figura 12. Esquema da instalação usada no ensaio de hidrociclonagem. <i>Adaptado de Mozley (-)</i>	35
Figura 13. Instalação usada no ensaio de hidrociclonagem.	36
Figura 14. Polpa de alimentação do hidrociclone.	36
Figura 15. Lavagem do solo com co-solvente e filtração da mistura por vácuo.	39
Figura 16. Procedimento analítico para determinação de TPH na solução de lavagem. a) Separação da fase orgânica; b) filtro em pregas com sulfato de sódio anidro molhado com tetracloreto de carbono; c) passagem da fase orgânico pelo filtro; d) recolha da amostra que será lida no FTIR.	41
Figura 17. Equipamento FTIR da Shimadzu Corporation, modelo IRAffinity-1; interior do aparelho, célula com a amostra para análise.	41
Figura 18. Ilustração dos solos utilizados neste trabalho, respetivamente, Solo B e A.	43
Figura 19. Composição química em elementos menores do Solo A determinada por espectroscopia de fluorescência por raio-X.	45

Figura 20. Composição química em elementos menores do Solo B determinada por espectroscopia de fluorescência por raio-X.	46
Figura 21. Representação gráfica das curvas granulométricas do solo A por peneiração por via húmida e por via seca.	47
Figura 22. Representação gráfica das curvas granulométricas do solo B por peneiração por via húmida e por via seca.	48
Figura 23. Representação gráfica das curvas granulométricas do solo A por peneiração por via húmida e com recurso ao granulómetro.	49
Figura 24. Representação gráfica das curvas granulométricas do solo B por peneiração por via húmida e com recurso ao granulómetro.	50
Figura 25. Representação gráfica das curvas granulométricas do Solo A e B.	51
Figura 26. Classificação do Solo A e B segundo o Triângulo de Feret.	52
Figura 27. Esquema de lavagem adotado neste estudo e pontos de referência para balanço material.	53
Figura 28. Curva granulométrica do <i>underflow</i> e <i>overflow</i> do ensaio de hidrociclonagem do Solo A.	55
Figura 29. Curva granulométrica do <i>underflow</i> e <i>overflow</i> do ensaio de hidrociclonagem do Solo B.	56
Figura 30. Soluções de lavagem, etanol, propanona e éter dietílico, respetivamente.	59
Figura 31. Lavagem do solo A e B com co-solvente propanona.	62
Figura 32. Lavagem do solo A e B com co-solvente éter dietílico.	62
Figura 33. Extração líquido-líquido da solução obtida após lavagem do solo B com etanol e éter dietílico, respetivamente.	64
Figura 34. Retas de calibração da área em função da massa de CT nos padrões.	75
Figura 35. Retas de calibração da área em função da massa de CI nos padrões.	76
Figura 36. Retas de calibração da altura do pico em função da concentração de TPH (mg/L) nos padrões.	78
Figura 37. Procedimento experimental para a determinação de TPH em solos usando os kits RemediAid. Adaptado de (AZUR_Environmental -)	82

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas das diferentes frações de TPH. <i>Adaptado de ATSDR (1999)</i>	10
Tabela 2. Frações separadas do crude e respetiva temperatura de ebulição, composição química e destino final. <i>Adaptado de McCain (1990)</i>	12
Tabela 3. Classificação dos solos em função do pH. (Jones 2001)	28
Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos co-solventes usados, etanol, éter dietílico e propanona. Fonte: The Merck Index (O'Neil 2001)	38
Tabela 5. Composição das soluções extractante estudadas.	39
Tabela 6. Caracterização inicial dos solos em estudo.	44
Tabela 7. Composição granulométrica do Solo A e B e respetivas frações a considerar para a classificação pelo diagrama de Feret.	52
Tabela 8. Balanço material do esquema de lavagem do solo; valores experimentais e valores dados pelas curvas granulométricas dos solos ('), respetivamente.	54
Tabela 9. Concentrações de sólidos nos caudais de alimentação, <i>overflow</i> e <i>underflow</i> dos ensaios de hidrociclonagem realizados com o Solo A e B.	54
Tabela 10. Concentração de TPH nas diferentes frações do Solo A e B.	57
Tabela 11. Resultados da lavagem do solo com propanona, etanol e éter dietílico num volume de solução de 150 mL.	58
Tabela 12. Resultados da lavagem do solo com propanona, etanol e éter dietílico após segunda lavagem com água destilada do bolo de filtração.	59
Tabela 13. Resultados da lavagem do solo A com propanona em percentagens variadas.	60
Tabela 14. Resultados da lavagem do solo B com propanona em percentagens variadas.	60
Tabela 15. Resultados da lavagem do solo A com éter dietílico em percentagens variadas.	61
Tabela 16. Resultados da lavagem do solo B com éter dietílico em percentagens variadas.	61
Tabela 17. Concentração em TPH na solução de lavagem após lavagem do solo.	64
Tabela 18. Padrões de CT utilizados (em mg) e respetivas áreas obtidas.	75
Tabela 19. Padrões de CI utilizados (em mg) e respetivas áreas obtidas.	76
Tabela 20. Concentração em TPH dos padrões utilizados e respetiva altura do pico obtida por FTIR.	77
Tabela 21. Fatores de resposta (declive e ordenada na origem) para os hidrocarbonetos mais comuns.	83

Tabela 22. Resultado da peneiração por via húmida e seca para o Solo A.	85
Tabela 23. Resultado da peneiração por via húmida e seca para o Solo B.	85
Tabela 24. Dados obtidos pelo granulómetro e pela peneiração húmida do solo A e B, resultam na curva granulométrica característica dos dois solos.	86
Tabela 25. Análise granulométrica do <i>overflow</i> e <i>underflow</i> da hidrociclonagem do Solo A e B.	87

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 Importância e enquadramento do tema

O solo é um recurso vital, tanto como a água ou o ar. É sobre ele, nele e com ele que se constrói, se produz, se movimenta e se usufrui de praticamente tudo o que é essencial à vida. No entanto, é um recurso sem renovação à escala humana, sendo necessário contrariar as pressões crescentes a que tem sido sujeito, protegendo-o.

A atividade humana representa a maior ameaça para o solo, afetando gravemente a capacidade de desempenho das suas funções e contribuindo de forma crescente, e por vezes irreversível, para a sua degradação. A contaminação do solo pode ainda ser mais grave, possibilitando a restrição total ao seu uso futuro ou constituindo um risco para a saúde humana. Muita desta contaminação provém de atividades industriais, tais como explorações mineiras, aterros, postos ou armazenagem de combustíveis e locais de deposição de resíduos. No caso particular da contaminação dos solos por produtos petrolíferos, é principalmente fruto de situações de atividades onde a manipulação ou o armazenamento incorreto de substâncias perigosas provoca a contaminação do solo em que estão instaladas.

O crude é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e a contaminação varia em função das características físico-químicas do solo e dos hidrocarbonetos em causa. A contaminação por estes compostos é um tema atual e considerado em muitos países um dos mais comuns. A recuperação destas situações é uma necessidade urgente, com objetivo último de minimizar todo o tipo de riscos que daí advém.

Desde os finais dos anos 70, houve um grande desenvolvimento da investigação neste domínio. Uma grande diversidade de tecnologias tem sido estudada com a finalidade de serem aplicadas a contaminações com diferentes composições químicas, localizadas em vários tipos de solo e a diferentes profundidades. As tecnologias existentes são baseadas em processos físico-químicos, térmicos e biológicos.

Neste estudo foram recolhidas amostras de solo contaminado numa refinaria portuguesa. Atualmente, estes solos são removidos periodicamente (quando se mostram visivelmente muito carregados de contaminante), sendo posteriormente encaminhados para aterro. Com

este trabalho, pretende-se estudar uma solução económica para o tratamento dos solos das bacias de proteção dos tanques de armazenamento de crude, com vista à sua reutilização após tratamento e, conseqüentemente, redução da quantidade encaminhada para aterro.

A técnica de lavagem de solos foi a técnica selecionada. Esta é uma tecnologia *ex-situ* que utiliza separações físicas e químicas para remover contaminantes orgânicos, entre outros, e cujo objetivo principal é concentrar a contaminação numa fração granulométrica específica, reduzindo as dificuldades de tratamento devidas à heterogeneidade do solo. É também aplicada como um pré-tratamento para reduzir o volume dos solos contaminados que devem ser tratados por outros processos específicos.

1.2 Objetivos da dissertação

Esta dissertação tem como objetivo principal o estudo da aplicabilidade da tecnologia de lavagem de solos à camada superficial de solo usada nas bacias de proteção dos tanques de armazenamento de crude de uma refinaria portuguesa.

Para atingir o objetivo maior, definiram-se objetivos mais pequenos, sendo eles:

- Caracterização inicial do solo em estudo;
- Separação granulométrica da fração grosseira do solo (partículas de calibre superior a 2,00 mm);
- Definição do esquema de lavagem da fração do solo abaixo de 2,00 mm; aplicação à escala piloto.
- Teste de lavagem do solo com co-solvente (adição de um solvente orgânico); aplicação à escala laboratorial.

1.3 Organização e estrutura da dissertação

Esta dissertação é constituída por seis capítulos. O presente capítulo (Considerações Iniciais) aborda a importância e o enquadramento do tema no cenário atual da reabilitação dos solos contaminados, inserindo a problemática dos solos contaminados com produtos petrolíferos, as tecnologias já existentes e em particular a lavagem de solos. Ainda neste capítulo definem-se os objetivos desta dissertação e apresenta-se a organização do texto, bem como os principais pontos que constam nos diferentes capítulos.

O Capítulo 2 (Introdução Teórica) é um enquadramento teórico ao tema da dissertação. Inicia-se com a descrição do solo, onde são focadas as suas propriedades físico-químicas em cada uma das fases do sistema (sólida, líquida e gasosa). Faz-se uma síntese da problemática dos solos contaminados por produtos petrolíferos e das suas consequências, referindo ainda as propriedades dos contaminantes e os principais indicadores da sua presença. Destaca-se a lacuna na legislação portuguesa neste domínio e mostra-se a legislação aplicável. É feita uma abordagem às técnicas utilizadas na reabilitação de solos com este tipo de contaminação com enfoque na lavagem de solos. Por último, é feita uma análise à investigação realizada no domínio da lavagem de solos contaminados com produtos petrolíferos.

No Capítulo 3 (Materiais e Métodos) apresentam-se todos os procedimentos experimentais tomados. É descrita a forma como se ensaiou e calculou todas as propriedades da caracterização físico-química dos solos, o esquema de lavagem de solos adotado e ainda a lavagem do solo com co-solventes. Sempre que possível ilustra-se o processo ou o equipamento utilizado.

No Capítulo 4 (Resultados e Discussão) são apresentados os resultados obtidos e faz-se a sua discussão.

No Capítulo 5 (Conclusões) tecem-se conclusões a partir dos resultados obtidos.

O Capítulo 6 (Sugestões de Trabalho Futuro) é uma consequência do anterior e são propostas algumas ideias para a continuação e melhoria deste trabalho de investigação.

2. INTRODUÇÃO TEÓRICA

2.1 O Solo

Não há uma definição única e objetiva de solo. O termo solo toma diversos significados consoante os grupos profissionais que o utilizam. Segundo a ISO 11074-1 de 1996 o solo é a “camada superficial da crosta terrestre constituída por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos”. É por isso a interface entre a litosfera, a atmosfera e a biosfera. Numa perspetiva mais funcional, o solo é o meio natural que serve de suporte para o desenvolvimento das plantas terrestres. Além disto, funciona como regulador do ciclo hidrológico e dos ciclos biogeoquímicos, exerce funções de natureza socioeconómica, como suporte de infraestruturas, é fonte de matérias-primas e ainda reserva de património natural e cultural. O solo é então um meio natural multifuncional e dinâmico cujo grau de modificação reflete as condições a que esteve sujeito ao longo da sua formação, não só as diversas condições ambientais ao longo de milhares de anos, mas também as condições face à ação humana, particularmente sentida nestes últimos séculos. Por tudo isto, é um recurso natural precioso, mas também finito, limitado e não renovável. (Mineiro 1978; ISO 1996; Costa 1999; Fiúza 2009a)

O solo é uma mistura complexa de materiais sólidos, líquidos e gasosos. Assim e considerando-o como um sistema anisotrópico, é possível distingui-lo em três fases: sólida, líquida e gasosa (Fang 1997; Costa 1999). Abaixo destaca-se a composição de cada uma das fases e as suas principais características físico-químicas, com especial importância neste estudo.

2.1.1 Fase Sólida

A fase sólida do solo é considerada a matriz do solo e é constituída essencialmente por matéria mineral sólida e matéria orgânica (Costa 1999).

A fração mineral provém da decomposição da rocha-mãe e da meteorização a que foi sujeita. A matéria mineral sólida inclui fragmentos de rocha, minerais primários e secundários, resultantes da alteração dos primeiros, de dimensões e em proporções extraordinariamente variáveis (Costa 1999). As partículas do solo classificam-se de acordo com a sua dimensão. Assim, por ordem crescente de dimensões, classificam-se argilas (<0,002 mm), siltes (0,002 a

0,06 mm), areias (0,06 a 2 mm), cascalhos (2 a 60 mm), calhaus (60 a 200 mm) e pedras (>200 mm) (Fernandes 2006).

A fração grosseira (>2,00 mm) é constituída por minerais primários (quartzo essencialmente) e fragmentos de rocha. Nesta fração há um predomínio de partículas grossas (distinguíveis macroscopicamente) o que leva a grandes espaços entre as partículas sólidas e, conseqüentemente, à não retenção de água. Além disso, é um material quimicamente muito estável, praticamente inerte. As forças de interação das partículas com o exterior são maioritariamente de origem gravítica. (Costa 1999; Fernandes 2006; Das 2007; Vallejo and Ferrer 2011)

A fração arenosa é dividida em areia grossa (0,60 a 2,00 mm), média (0,20 a 0,60 mm) e fina (0,06 a 0,20 mm). É principalmente constituída por minerais primários (na maior parte quartzo e feldspato) e, por vezes, agregados, ambos ainda distinguíveis a olho nu. As propriedades físico-químicas variam com a sua dimensão. A areia grossa é relativamente inerte, tem fraco poder de retenção, é muito permeável e não plástica. A areia fina tem propriedades intermédias entre as areias grossas e os siltes. A presença de agregados pode afetar estas características. (Costa 1999; Fernandes 2006; Das 2007; Vallejo and Ferrer 2011)

A fração siltosa situa-se entre a areia e a argila, daí a sua composição ser uma transição gradual entre estas duas frações, com constituintes de uma ou de outra fração. Destaca-se o seu considerável poder de retenção, a sua plasticidade quando húmida e a sua tenacidade quando seca. (Costa 1999)

A fração argilosa é composta por partículas microscópicas e submicroscópicas de mica, argilominerais e outros minerais que na sua constituição são essencialmente silicatos de alumínio, magnésio e ferro. Ela é crucial na agregação dos solos minerais e nas ligações com as substâncias orgânicas. As características mais particulares das argilas são a sua reduzida dimensão, forma laminar e o facto de serem quimicamente muito ativas; em conjunto estas características têm grande influência nas propriedades do solo. A reduzida dimensão das partículas origina uma grande superfície específica (razão entre a superfície exterior e a massa da partícula), devido à proporcionalidade inversa destas duas grandezas. A superfície específica é ainda engrandecida devido à forma laminar da partícula. Uma grande superfície específica significa uma grande área de contacto entre a partícula e o exterior, promovendo a interação entre ambos. Por outro lado, a natureza e o arranjo dos átomos destas partículas conferem-lhe a capacidade da adsorção da água. Para baixos teores em humidade, a carga

negativa das partículas é equilibrada pelos cátions mais próximos, devido a forças de atração electrostática. Por sua vez, quando as argilas estão em contacto com água, os cátions de sais dissolvidos na água e das próprias moléculas de água flutuam à sua superfície, formando a dupla camada difusa. Outro facto que ajuda a atração da água às partículas de argila é a partilha de átomos de hidrogénio das moléculas de água com átomos de oxigénio na superfície da argila. As forças de atração diminuem progressivamente com a distância à partícula, uma vez que a concentração de iões também diminui. Cada partícula atrai até si cátions e moléculas de água até ficar eletricamente neutralizada. Toda esta atividade química manifesta-se no desenvolvimento de forças de superfície, que se traduzem num comportamento coloidal, assumindo propriedades de importância considerável como plasticidade e adsorção. (Mineiro 1978; Costa 1999; Fernandes 2006; Das 2007)

A grande maioria dos solos naturais consiste na mistura das frações acima descritas. A sua quantidade relativa determina o grupo textural a que um solo pertence estabelecendo, conseqüentemente, as suas características físico-químicas. A classificação do solo, em função da textura, pode ser feita com recurso ao diagrama triangular de Feret, Figura 1. Neste diagrama, o solo é dividido nas frações areia, silte e argila; as suas percentagens no solo conduzem a um ponto no interior do diagrama, que corresponde a uma determinada denominação. (Mineiro 1978; Costa 1999; Fernandes 2006)

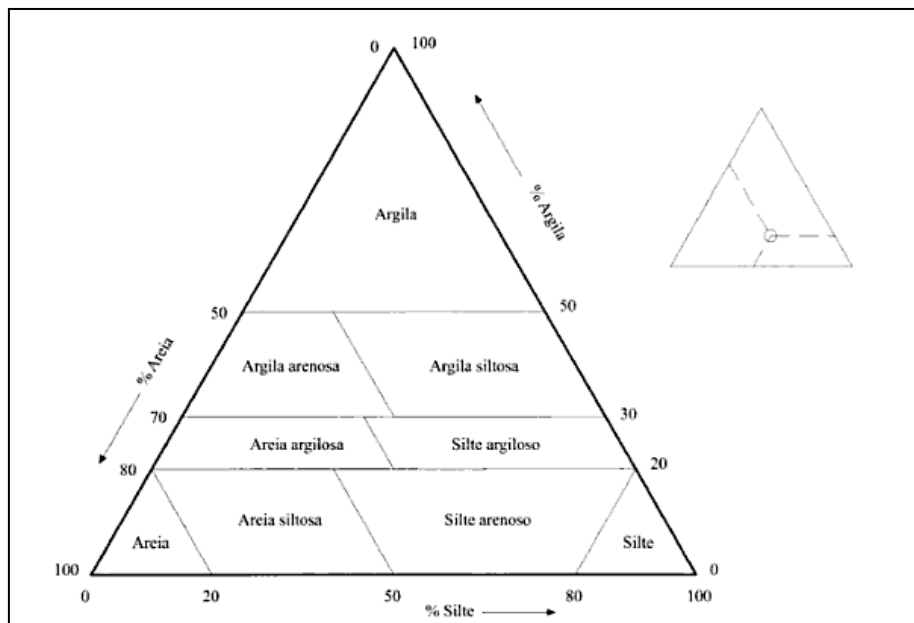


Figura 1. Triângulo de Feret. (Fernandes 2006)

À matéria mineral está associada a matéria orgânica, em proporções variáveis. Esta provém de restos vegetais e animais em variados estados de decomposição, produtos excretados e produtos de síntese originados pelos seres vivos. É constituída, essencialmente, por uma mistura de hidratos de carbono, proteínas, gorduras e resinas, sendo por isso a principal fonte de energia para os organismos que vivem no solo. A percentagem de matéria orgânica de um solo define-o como orgânico ou mineral; nos solos mais comuns, os minerais, a percentagem da fração orgânica varia entre 1 e 5%, já nos solos orgânicos este valor situa-se entre 20 e 30%. A matéria orgânica acumula-se essencialmente na camada mais superficial e tende a influenciar as propriedades físicas do solo. (Fang 1997; Costa 1999; Jones 2001)

2.1.2 Fase líquida e gasosa

A fase líquida do solo é constituída essencialmente por água onde está dissolvido ar e outras substâncias provenientes tanto da fração mineral como da orgânica. O ar é considerado a *atmosfera do solo*. Ambos ocupam os espaços intersticiais existentes entre partículas sólidas e entre agregados de partículas, designados por poros. Estes são unidades de organização importantes, uma vez que é neles que circula o ar e/ou a água com substâncias dissolvidas, permitindo assim o desenvolvimento da atividade microbiana existente no solo. (Costa 1999; Hillel 2004; Das 2007)

A quantidade de poros e, conseqüentemente, a quantidade de água e ar no solo, depende da textura do solo. Além disso, a fase líquida e gasosa disputam o mesmo espaço. Dado que as duas fases são descontínuas e variáveis, devido às reações químicas e à atividade biológica, as proporções de água e ar podem variar consideravelmente num curto período de tempo. (Costa 1999; Hillel 2004; Das 2007)

2.2 Contaminação do solo por produtos petrolíferos

2.2.1 A contaminação

Entende-se por solo contaminado um solo onde há poluição ou contaminação⁽¹⁾ comprovada, causada pela incorporação de substâncias estranhas à matriz do solo que alteram as suas características naturais, causando impacto negativo à saúde humana e ao meio ambiente (CETESB 2001).

A contaminação do solo deve-se essencialmente às atividades industriais como, por exemplo, explorações mineiras, aterros, postos ou armazenagem de combustíveis, locais de deposição de resíduos, mas também na indústria metalúrgica, química, explorações agrícolas, etc. No caso particular da contaminação dos solos por produtos petrolíferos, esta está relacionada com a exploração, produção, armazenamento, transporte, distribuição e destino final do petróleo e seus derivados. No entanto a contaminação ocorre maioritariamente nos locais de venda de combustíveis e refinarias. Nas refinarias essencialmente nos pontos de interceção das condutas, nas zonas de armazenagem ou nos locais de trasfega. Já nos postos de abastecimento de combustíveis, são os tanques de armazenamento enterrados no solo os lugares que oferecem maior perigo de contaminação. Estes, ao longo do tempo, vão-se deteriorando e sofrendo algumas ruturas. (Bhandari, Dove et al. 1994; Jorge 2001)

Quando ocorre um derrame e os produtos petrolíferos são derramados no solo, os contaminantes movem-se através do solo podendo atingir aquíferos. Certos compostos individuais separam-se da mistura original, outros evaporam para a atmosfera, alguns dissolvem-se nas águas subterrâneas, outros permanecem no solo por longos períodos de tempo e outros vão sendo degradados por organismos presentes no solo. Tudo dependerá das condições de transporte no sistema água-ar-solo e da interação entre as propriedades físico-químicas dos compostos. Algumas das principais características físico-químicas estão expostas na Tabela 1. A solubilidade indica o grau com que um composto se dissolve na fase aquosa. A pressão de vapor representa a tendência dos compostos para a evaporação. A constante de

⁽¹⁾ Distinção entre contaminação e poluição. Contaminação é a presença de determinada substância num local onde naturalmente isso não ocorre, ou cuja concentração está acima da concentração natural no ecossistema; pode resultar em efeitos biológicos adversos para as comunidades residentes. Poluição ocorre na presença de um contaminante no meio ambiente a uma concentração cujos níveis quantitativos excedem os valores limite estipulados, existindo um risco significativo quer para a saúde humana, quer para o meio ambiente. (Chapman 2007)

Henry expressa a relação entre a quantidade distribuída na fase gasosa e na fase aquosa. O coeficiente de partilha do carbono orgânico é uma medida da tendência de um composto se manter adsorvido pela matéria orgânica do solo. (ATSDR 1999; Fiúza 2009a)

Tabela 1. Propriedades físico-químicas das diferentes frações de TPH. *Adaptado de ATSDR (1999).*

	Solubilidade (mg/L)	Pressão de Vapor (atm)	Contante de Henry	Log K_{oc}⁽²⁾
Aromáticos				
C ₅ -C ₇ (Benzeno)	220	0,11	1,5	3
C _{>7} -C ₈ (Tolueno)	130	0,035	0,86	3,1
C _{>8} -C ₁₀	65	0,0063	0,39	3,2
C _{>10} -C ₁₂	25	0,00063	0,13	3,4
C _{>12} -C ₁₆	5,8	0,000048	0,028	3,7
C _{>16} -C ₂₁	0,65	0,0000011	0,0025	4,2
C _{>21} -C ₃₅	0,0066	0,00000000044	0,000017	5,1
Alifáticos				
C ₅ -C ₇	36	0,35	47	2,9
C _{>7} -C ₈	5,4	0,063	50	3,6
C _{>8} -C ₁₀	0,43	0,0063	55	4,5
C _{>10} -C ₁₂	0,034	0,00063	60	5,4
C _{>12} -C ₁₆	0,00076	0,000076	69	6,7
C _{>16} -C ₃₅	0,0000025	0,0000011	85	8,8

2.2.2 Os contaminantes

O petróleo é um recurso mineral, essencialmente constituído por hidrocarbonetos. A nível molecular, o petróleo é uma complexa mistura de hidrocarbonetos, compostos orgânicos de enxofre, azoto e oxigénio, compostos contendo metais na sua composição, particularmente vanádio, níquel, ferro e cobre. Segundo Speight (1991), o petróleo apresenta a seguinte composição elementar média: 83 a 87% de carbono, 10 a 14% de hidrogénio, 0,05 a 6% de

⁽²⁾ Coeficiente de Partilha do Carbono Orgânico

enxofre, 0,1 a 2% de azoto e 0,05 a 1,5% de oxigénio. Os metais encontram-se em concentrações abaixo de 0,1%.

Os hidrocarbonetos são compostos constituídos apenas por carbono e hidrogénio, aos quais se podem juntar outros átomos, dando origem a diferentes compostos de outros grupos funcionais. Variam na sua massa molecular, podendo existir no estado gasoso, líquido e sólido. Têm baixa polaridade e, por isso, baixa solubilidade em água. Em contraste têm grande solubilidade em solventes orgânicos (não polares) e óleos. Os hidrocarbonetos são divididos segundo a sua estrutura (linear, ramificada ou cíclica) e o seu grau de saturação (existência de ligações simples, duplas ou triplas entre os átomos de carbono). No petróleo destacam-se compostos alcanos (parafinas), alcenos (olefinas) e aromáticos. Os alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados, os alcenos são hidrocarbonetos insaturados que contêm uma ou mais ligações duplas nas suas moléculas e os compostos aromáticos são hidrocarbonetos não saturados (apresentam ligações duplas e triplas) que contêm pelo menos um anel benzénico nas suas moléculas. A distribuição de parafinas, olefinas e hidrocarbonetos aromáticos na composição do petróleo depende da sua origem geológica. (McCain 1990; EPA 2001; Newman and Unger 2003; Walker 2006)

A origem do petróleo é um fenómeno complexo e ainda não completamente conhecido. A teoria hoje aceite considera que o petróleo resultou da decomposição em ambiente anaeróbico, e sob a ação de microrganismos, de elevadas quantidades de matéria orgânica acumulada no fundo de certas lagunas ao longo de milhares de anos. (McCain 1990; DENR 2003)

Pela sua complexidade de formação e aplicabilidade, o petróleo é considerado por muitos um bem precioso, necessário à humanidade. O petróleo em estado bruto (crude) é refinado e dá origem a diversos produtos como combustíveis líquidos, solventes, lubrificantes, óleos de aquecimento, etc. Para a produção destes produtos é necessário destilar o crude, separando-o nos seus componentes. O crude é então aquecido até à ebulição, sendo depois introduzido numa coluna de destilação fracionada, onde os componentes são separados pela sua volatilidade. (McCain 1990; EPA 2001) Na Tabela 2 são apresentados as típicas frações em que é separado o petróleo, algumas das suas propriedades e os destinos finais em que são usados.

Tabela 2. Frações separadas do crude e respetiva temperatura de ebulição, composição química e destino final. *Adaptado de McCain (1990).*

Fração de crude	Temperatura de ebulição (temperatura de fusão)	Número de Carbonos equivalentes	Usos
Gás residual Gás de Petróleo Liquefeito (GPL)	< 40 °C	C ₁ – C ₂ C ₃ – C ₆	Gás combustível Gás combustível engarrafado, solventes (uso doméstico e industrial)
Gasolina	40 a 175 °C	C ₅ – C ₁₀	Combustível para motores, solventes
Querosene	175 a 235 °C	C ₁₁ – C ₁₂	Combustíveis de aviação (<i>jet fuel</i>), iluminação
Gasóleo de baixa massa molecular	235 a 305 °C	C ₁₃ – C ₁₇	Gasóleo, combustível de fornos
Gasóleo de alta massa molecular	305 a 400 °C	C ₁₈ – C ₂₅	Lubrificantes, óleos
Lubrificantes e ceras	400 a 510 °C (40 °C)	C ₂₆ – C ₃₈	Lubrificantes, óleos, ceras, vaselina, parafina
Resíduos	> 510 °C	> C ₃₈	Alcatrão, asfalto, material de coberturas e telhados, conservantes da madeira

Em termos ambientais é comum usar o conceito de Hidrocarbonetos Petrolíferos Totais (TPH – Total Petroleum Hydrocarbons). Estes, sendo os principais elementos da constituição do crude, são indicadores deste tipo de contaminação em solos. A determinação de TPH num solo indica a existência ou não de contaminação por produtos petrolíferos, quantifica a contaminação e permite o acompanhamento do processo de reabilitação. Sempre que é detetada este tipo de contaminação, realizam-se também análises referentes aos compostos tóxicos presentes, tais como Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) e Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX). Com este tipo de informação é possível avaliar o risco ambiental. (Weisman 1998; ATSDR 1999; EPA 2001)

2.2.3 As consequências

O petróleo é o motor da sociedade moderna, no entanto é também uma das piores fontes de poluição, capaz de causar efeitos nefastos no planeta. No geral, a contaminação levanta problemas associados ao risco da segurança de pessoas e propriedades, risco para a saúde

pública e ecossistemas, limitações ao desenvolvimento urbano e redução do valor imobiliário das propriedades. (Sánchez 1998; CLARINET 2002)

Os seres humanos podem estar expostos à contaminação por diferentes vias. As principais incluem o contacto dérmico, a ingestão de solo, a inalação de partículas finas de solo e vapores, a ingestão e contacto com água contaminada. Além disto, há ainda a entrada na cadeia alimentar por colheitas agrícolas em locais contaminados. Os efeitos na saúde humana dependem de vários fatores, entre eles o tipo de hidrocarbonetos em causa, a sua toxicidade, o tempo de exposição à contaminação e a concentração do contaminante. (Loehr 1999; Jorge 2001; ATSDR 2004; Fiúza 2009a)

As substâncias ambientalmente perigosas presentes nos produtos petrolíferos são de fácil absorção pelos seres vivos, possuem longos períodos de degradação, são altamente instáveis e de elevada volatilidade. Com estas características, podem permanecer durante longos períodos de tempo nos ciclos naturais, causando danos significativos. (Jorge 2001)

No caso particular dos BTEX, estes compostos são altamente tóxicos (embora com diferentes toxicidades), podendo afetar o sistema nervoso central. Inalar estes compostos por algumas horas pode causar apenas fadiga, dor de cabeça, náuseas e sonolência, mas quando a exposição é mais longa e continuada pode resultar em danos permanentes no sistema nervoso central. O estudo de exposição ao conjunto destes compostos é, geralmente, baseado no benzeno, por ser o mais perigoso. O benzeno é cancerígeno, mesmo em baixas concentrações pode causar leucemia ou outros tipos de cancro, afeta o sistema nervoso central e pode provocar problemas na gravidez, podendo inclusive levar a alterações no embrião. Efeitos sinérgicos com outros contaminantes podem ocorrer. (ATSDR 1999; Jorge 2001; Fiúza 2009a)

2.3 Legislação aplicável

Após anos de ações de proteção do solo de natureza indireta e esparsa, surgiu em 2006 a “Estratégia Temática de Proteção do Solo”. Esta pretende garantir a proteção e a utilização sustentável do solo, com base na maior prevenção da degradação do solo e na reabilitação dos solos degradados, garantindo um nível de funcionalidade mínimo coerente com a sua utilização, atual e futura, e tendo sempre em consideração os custos da reabilitação dos solos. (CCE 2002; CCE 2006)

A Comissão Europeia obriga os Estados Membros a tomarem medidas específicas nos solos que julguem conveniente e necessária a intervenção. No entanto, dá total liberdade quanto à forma de o fazerem, sendo cada Estado a definir o limite do risco, as metas a atingir, as medidas a tomar para atingir essas metas (CCE 2006). Em Portugal, até ao momento, pouco ou nada foi feito neste sentido. Não existe legislação específica de avaliação e reabilitação de solos contaminados. A APA (Agência Portuguesa do Ambiente) aconselha o recurso a qualquer regulamentação europeia. Uma das normalmente usadas é a legislação holandesa. Esta é reconhecida e aceite, robusta (criada há mais de 20 anos), atualizada, *standard* e flexível (Sequeira and Schreuder 2012). A legislação holandesa contempla dois valores distintos (T de *Target* e I de *Intervention*) de qualidade do solo e da água subterrânea, baseados no risco potencial e considerando solos *standard* com 10% de matéria orgânica e 25% de argilas, para outros solos devem fazer-se correlações pré-estabelecidas (Carlou 2007):

Valor de intervenção (I) - valor acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente. A ultrapassagem desse valor (média), num volume de solo de 25 m³, indica a necessidade de ações de reabilitação na área estudada.

Valor alvo (T) – É o valor acima do qual se considera existir contaminação do solo. Constitui um valor de fundo nacional (Holanda).

Para óleos derivados do crude (*mineral oil*), os valores alvo e de intervenção são de 50 e 5000 mg/ kg solo (peso seco), respetivamente.

O vazio legislativo existente sobre a matéria e a falta de informação não são sinónimos de que em Portugal não existam solos contaminados. Pelo contrário, segundo a APA, existem situações de contaminação de solos, dispersas ao longo de todo o território.

Por tudo o que atrás se disse, percebe-se que a contaminação dos solos, especialmente por compostos petrolíferos é grave, podendo levar a efeitos nefastos quer para o Homem, quer para o ecossistema. Estas situações de contaminação do solo são cada vez menos compatíveis com uma política ambiental sustentável e com a compreensão de que os solos não podem ser dissociados de um conjunto de compartimentos ambientais que estão interligados e dos quais depende a sobrevivência e qualidade de vida das espécies animais e vegetais. Na tentativa de evitar situações de contaminação e remediar as já existentes, evitando o seu agravamento, foram surgindo nas últimas três décadas, diversas metodologias para reabilitação de locais contaminados, baseadas em processos físico-químicos, térmicos e biológicos.

2.4 Tecnologias de reabilitação aplicadas a solos contaminados com produtos petrolíferos

Existem atualmente várias tecnologias estabelecidas e comercialmente disponíveis para a reabilitação de solos contaminados por compostos petrolíferos. No entanto a escolha do melhor sistema a adotar é complexa. Esta requer uma revisão das tecnologias de tratamento existentes, de modo a, posteriormente, estudar a sua aplicabilidade ao caso de estudo, tendo em conta fatores como as propriedades do solo, a existência de água subterrânea, a profundidade da contaminação, as propriedades dos contaminantes e o nível de contaminação do solo, etc. Fatores de ordem económica e temporal são também decisivos (Fiúza 2009b).

Existem vários modos de classificar e agrupar as tecnologias. Tendo em linha de conta o local onde o solo é tratado, as tecnologias dividem-se em *in-situ*, caso sejam aplicadas ao solo na sua origem, isto é, diretamente no local contaminado e sem escavação, e *ex-situ*, caso o solo tenha de ser escavado e transportado para uma estação de tratamento nas imediações do local (*on-site*) ou noutra (*off-site*). Considerando a sua fundamentação conceptual, as tecnologias dividem-se em tecnologia físicas, químicas, térmicas e biológicas, podendo algumas ter uma conceção mista. (Ginn 2003; Fiúza 2009b)

Tecnologias biológicas

A biorremediação baseia-se na capacidade dos microrganismos degradar (metabolizar) os contaminantes presentes no solo ou nas águas subterrâneas. Os microrganismos são essencialmente bactérias e/ou fungos e encontram-se presentes no solo ou são inoculados e introduzidos. Os processos de degradação podem ser aeróbios, de onde resulta dióxido de carbono, água e biomassa, ou anaeróbios (na ausência de oxigénio), de onde resulta metano, entre outros. Por vezes os contaminantes não são completamente degradados, mas apenas transformados em produtos intermédios que podem ser menos, mais ou igualmente perigosos do que o contaminante original (Deuren 2002).

A biorremediação *in-situ* envolve normalmente a percolação ou injeção de água com oxigénio e nutrientes dissolvidos. As tecnologias mais comuns são a atenuação natural, a bio-ventilação, o bio-arrastamento. Na biorremediação *ex-situ* usam-se reatores ou o solo é espalhado em camadas. O revolvimento do material propicia a atividade microbiana (Fiúza 2009b).

Por terem um baixo custo, eficácia comprovada e um amplo campo de aplicação a nível industrial são das tecnologias mais usadas em contaminantes derivados de produtos petrolíferos (Nathanail 2004).

Tecnologias térmicas

As tecnologias térmicas têm em comum o uso do calor. As elevadas temperaturas fazem rapidamente atingir processos físico-químicos como a volatilização, a combustão e a pirólise que estabilizam, removem ou destroem os contaminantes do solo. As altas temperaturas e a necessidades de tratar a corrente gasosa resultante inflacionam o custo final das operações, tornando estas tecnologias caras. As principais tecnologias térmicas usadas neste tipo de contaminantes são a dessorção térmica a baixa temperatura, a incineração, ERH (*Electrical Resistance Heating*), ISTD (*In-Situ Thermal Desorption*), STAR (*Self-Sustaining Treatment for Active Remediation*). (Lighty, Silcox et al. 1990; Deuren 2002; Nathanail 2004; Fiúza 2009b)

Tecnologias físicas e químicas

Métodos químicos e físicos podem ser usados separadamente, mas são geralmente combinados e usados em conjunto. Os processos físico-químicos disponíveis para a reabilitação de solos contaminados por hidrocarbonetos são, geralmente, mais dispendiosos e intensivos, energética e tecnicamente, que os processos biológicos. (Stegmann 2001)

O tratamento químico utiliza um conjunto de reações químicas para destruir, mobilizar, fixar ou neutralizar os contaminantes. As reações mais comuns são de oxidação/redução que convertem quimicamente os contaminantes em compostos não perigosos, menos tóxicos, mais estáveis ou inertes. Os agentes oxidantes mais comuns são, por exemplo, o ozono, o peróxido de hidrogénio, os hipocloritos, o permanganato de potássio, o reagente de Fenton (peróxido de hidrogénio e ferro), o cloro, o dióxido de cloro. As tecnologias químicas podem ser aplicadas *in-situ* e *ex-situ* em solos e em águas subterrâneas. As principais são a mobilização química *in-situ* (*soil flushing*), a oxidação ou a redução *in-situ* e a extração química *off-site*. (Deuren 2002; EPA 2003; Fiúza 2009b)

O tratamento físico tem como objetivo remover os contaminantes da zona contaminada (solo ou água subterrânea), ficando estes concentrados para tratamento posterior ou para

deposição em aterro. Os processos físicos podem ser utilizados para tratar uma vasta gama de contaminantes orgânicos, podendo ser utilizados *in-situ* e *ex-situ*. Dentro as tecnologias físicas destacam-se as mais utilizadas, como a ventilação do solo (SVE – *Soil Vapour Extraction*), o arrastamento *in-situ* (*air sparging*), a extração multi-fásica, a electrocinética, a lavagem de solos e o arrastamento por ar (*air stripping*). (Stegmann 2001; Nathanail 2004; Fiúza 2009b)

2.4.1 Lavagem de solos

A lavagem de solos é uma técnica de reabilitação de solos contaminados *ex-situ* e de fundamento físico-químico. É aplicada a contaminantes inorgânicos, orgânicos e até radioativos (Fiúza 2009b).

O processo é baseado na:

- i) Separação física dos contaminantes;

O conceito assenta na redução do volume de solo a tratar por concentração do contaminante na fração fina do solo (argilas e siltes). Esta separação é feita pelos tamanhos das partículas e é baseada no facto de os contaminantes terem tendência a ligar-se, química ou fisicamente, a argilas e siltes. Estas partículas estão, por sua vez, ligadas a partículas de areia e cascalho por processos físicos. Processos de lavagem que separam as partículas mais finas (argilas e siltes) das partículas de areias e cascalho permitem a separação e concentração do contaminante num pequeno volume de solo. (EPA 2003; Nathanail 2004; Pearl 2006)

A redução de volume de solo por este processo pode ser superior a 80%. No entanto para atingir este valor e a técnica continuar a ser economicamente viável a fração de siltes e argilas deve ser abaixo de 30-35% do peso do solo e a percentagem de matéria orgânica baixa. (Bhandari, Dove et al. 1994; Pearl 2006)

- ii) Extração química dos contaminantes;

O contacto e agitação de um solo contaminado com uma determinada água de lavagem (com ou sem aditivos) promove o transporte dos contaminantes da fase sólida para a fase líquida.

- iii) Combinação de ambos os processos anteriores.

A técnica de lavagem de solos é uma técnica de pré-reabilitação relativamente barata. A separação física dos contaminantes é um processo simples e barato. No entanto se adicionar a extração química, o uso de reagentes e o tratamento da água de lavagem podem aumentar significativamente os custos de operação. (Pearl 2006)

Não há um esquema de lavagem único e universal. A definição e aplicação dos processos de lavagem dependem das soluções no mercado, dos contaminantes em causa, das suas concentrações, da adição de reagentes químicos na lavagem, etc. (Richard A 1995; Stegmann 2001; Deuren 2002) No entanto o esquema de lavagem mais comum é apresentado na Figura 2.

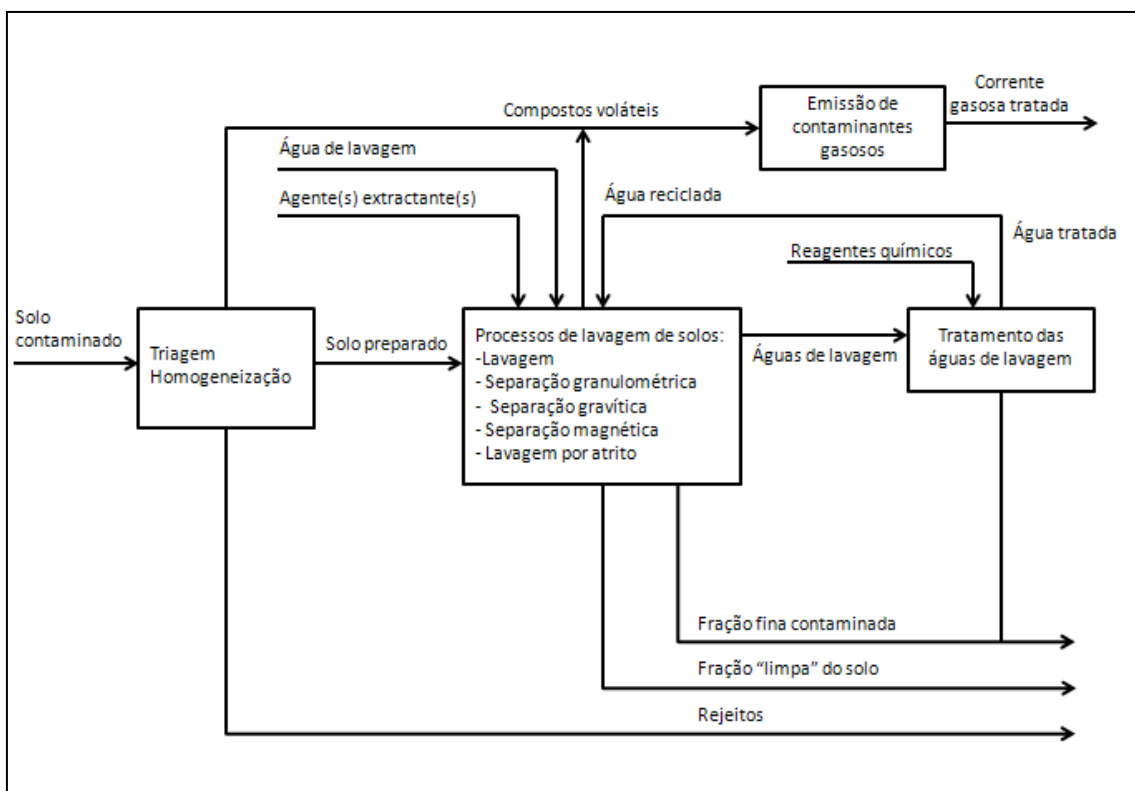


Figura 2. Esquema típico da lavagem de solos contaminados. Adaptado de (Deuren 2002)

O solo entra no processo de lavagem e é primeiramente homogeneizado e triado, de onde se retira o material grosseiro. Posteriormente o solo segue para um módulo de lavagem onde se pretende remover os contaminantes. O solo é dividido por granulometria e separa-se a fração fina (geralmente abaixo dos 0,074 mm – 200 mesh). A água de lavagem resultante é encaminhada para uma estação de tratamento, onde são removidos os contaminados e algum solo remanescente. É depois reintroduzida no sistema para nova lavagem de solo

contaminado. Um dos resíduos gerados é uma corrente gasosa com os contaminantes volatilizados, que é encaminhada para uma estação de tratamento. A fração do solo contaminada (fração fina) é tratada ou reencaminhada para aterro. A fração de solo “limpa” pode ser reciclada como material de enchimento relativamente inerte no local sujeito a reabilitação ou noutro local, ou pode ser reencaminhada para um aterro de resíduos não perigosos (com custos menores). De salientar que a fração limpa pode conter alguma contaminação e esta deve estar abaixo dos níveis exigidos por lei. (Kuhlman and Greenfield 1999; Pearl 2006)

No geral, a técnica de lavagem de solos têm uma série de fatores que limita a eficiência do processo. Misturas complexas de contaminantes podem dificultar a lavagem; a distribuição granulométrica pode resultar numa grande quantidade de finos que não beneficia o processo, um solo com grande fração orgânica pode precisar de pré-tratamento; a água de lavagem resultante pode ser de difícil tratamento; passos adicionais ao tratamento podem ser necessários dependendo do nível de contaminação existente; a remoção dos compostos orgânicos adsorvidos nas partículas de reduzida dimensão (principalmente argilas) pode tornar-se difícil. (Deuren 2002; Pearl 2006)

2.5 Resenha da investigação realizada no domínio da lavagem de solos contaminados com produtos petrolíferos

A técnica de lavagem de solos foi proposta, por diversos autores, como uma técnica que pode ser utilizada no tratamento de solos contaminados com produtos petrolíferos. (Nash 1987; Nash 1988; Nunno T.J. 1988; Esposito P. 1989; Pheiffer 1990; Bhandari, Dove et al. 1994; Feng, Lorenzen et al. 2001)

Além disso, esta é ou foi uma técnica de reabilitação de solos bem definida e aplicada em vários países da Europa (como Holanda, Alemanha, Bélgica, Suíça, Reino Unido), da América do Norte e no Japão. Em todos estes locais esta técnica é utilizada para tratamento de contaminantes inorgânicos e orgânicos (Pearl 2007).

Num dos primeiros trabalhos publicados sobre lavagem de solos contaminados com hidrocarbonetos petrolíferos, (Bhandari, Dove et al. 1994) usam a lavagem de solos seguida de biorremediação. A lavagem de solos é feita à escala laboratorial com amostras de 500 g de três solos, sendo um natural e dois artificialmente contaminados. As contaminações iniciais das amostras de solo variam muito (de < 100 a > 14 000 ppm). Os autores referem ter conseguido com a lavagem com água destilada percentagens de remoção entre os 44 e os 55%, mas que mesmo assim fica aquém da concentração limite para o TPH de 100 mg/kg solo.

Neste trabalho de Bhandari, Dove et al. (1994) há que referir que são estudados solos com contaminações ensaiadas em laboratório. Estas não têm em conta o fator tempo da contaminação que condiciona a sorção do contaminante. A lavagem apenas com água destilada e para solos com contaminações tão diversas suscita algumas dúvidas relativamente às percentagens de remoção conseguidas dado que a passagem dos hidrocarbonetos da fase sólida (fortemente adsorvidos nos siltes e argilas) para a fase líquida e a afinidade com a água são limitadas.

Pearl (2006) mostra exemplos de aplicação desta técnica. No Reino Unido, num estudo à escala piloto, um solo com 62% de siltes e argilas (< 0,063 mm), contaminado com gasóleo, numa concentração inicial em TPH entre os 3000 e os 4000 ppm, foi separado granulometricamente e lavado, tendo resultado uma fração limpa de 69% do solo e uma remoção de TPH superior a 90%. Em Gasworks (igualmente no Reino Unido) numa aplicação à escala industrial, com 50 t/h para um volume total de solos contaminado de 152 000 m³. Separou-se uma fração limpa de solo de 83% e conseguiu-se uma remoção de TPH entre 75 e

90%. Outros casos reais, desta vez na Alemanha, perto de Berlim. Dois solos com uma contaminação em TPH aproximadamente de 5000 ppm são lavados e é conseguida uma remoção perto dos 100%.

Nos casos de estudo relatados acima, todos têm em comum o facto de a reprodutibilidade destes resultados não ser explicada, nem descritos os métodos analíticos usados. É ainda de frisar que existem objetivos múltiplos de descontaminação – tratamento de metais pesados em simultâneo com compostos orgânicos.

Um outro estudo, levado a cabo por Torres (2007), aponta para uma remoção máxima de 35% num solo inicialmente contaminado com TPH numa gama entre 34 502 a 51 915 mg/kg de solo.

Algumas ressalvas à aplicação da tecnologia de lavagem de solos são referidas por diversos autores. (Pearl 2006) salienta o facto de nem todos os solos serem adequados ao tratamento pela técnica de lavagem de solos. O potencial de aplicabilidade deve ser testado em laboratório previamente. A distribuição granulométrica tem um papel chave e este autor assume como regra que a lavagem de solos só deve ser aplicada a solos com frações mássicas de siltes e argilas inferiores a 30-35%. (Bhandari, Dove et al. 1994) sugerem que a fração de matéria orgânica do solo deve ser baixa. Estes autores admitem mesmo a possibilidade de tratamentos adicionais à lavagem para se obter os limites de contaminação propostos.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Recolha das amostras

Neste estudo foram utilizadas duas amostras distintas de solo denominadas Solo A e Solo B. Ambas foram recolhidos no estrato superficial do solo das bacias de proteção dos tanques de armazenamento de crude de uma refinaria portuguesa. As amostras foram seguidamente colocadas em sacos de plástico e encaminhadas para o laboratório.

O Solo A foi recolhido em Maio de 2011 e o Solo B em Março de 2012 na mesma refinaria portuguesa.

3.2 Preparação das amostras

As amostras foram espalhadas em tabuleiros e deixadas a secar ao ar (temperatura ambiente do laboratório entre 22 e 25 °C) durante 5 dias, em todos eles as amostras foram revolvidas várias vezes para homogeneização. A secagem ao ar foi necessária para algumas das posteriores análises feitas ao solo.

3.3 Caracterização inicial das amostras

Foi levado a cabo um conjunto de testes físicos e químicos para a caracterização inicial das amostras, entre os quais a composição granulométrica do solo, a densidade a granel, a humidade (mássica), o pH, a condutividade, a composição química em elementos menores e a concentração em hidrocarbonetos petrolíferos totais (TPH).

Seguem-se os princípios dos métodos, os materiais e equipamentos utilizados e o procedimento usado para cada um dos parâmetros indicados.

3.3.1 Análise granulométrica

A composição granulométrica é definida como a distribuição em percentagem do peso total das partículas do solo de acordo com as suas dimensões. Por peneiração, faz-se passar o solo por uma série de peneiros de malha quadrada cada vez mais apertada. O material retido num determinado peneiro representa a fração do solo com dimensão superior à da malha desse peneiro e inferior à do peneiro precedente. É determinada a massa do material retido para cálculo das percentagens face à massa total da amostra. Um método alternativo e mais automático é o recurso a granulómetros. Estes aparelhos analisam a fração mais fina do solo (o tamanho máximo das partículas admissível depende do equipamento) por difração dos raios laser através de uma suspensão que contém uma amostra representativa do solo. (Fernandes 2006; Das 2007)

Neste estudo, a análise granulométrica dos solos foi feita por peneiração seca, por peneiração húmida e com recurso a um granulómetro de raios laser.

Para a análise granulométrica por peneiração seca, desagregou-se previamente os torrões de uma amostra de solo (de forma a não reduzir o tamanho individual das partículas) e, por meio de um divisor de amostras, seleccionou-se uma porção. Dessa porção pesaram-se 1000 g de amostra que se fez agitar durante 20 minutos a uma amplitude de vibração de aproximadamente 1,8 mm e posteriormente durante 10 minutos a uma amplitude de aproximadamente 0,9 mm. Foi utilizado o peneirador mecânico da marca Retsch, modelo AS 200 basic, e uma série de peneiros ASTM (*American Society for Testing and Materials*) de malha quadrada com uma abertura de 4,75 mm (4 mesh), 1,70 mm (12 mesh), 0,850 mm (20 mesh), 0,425 mm (40 mesh), 0,300 mm (50 mesh), 0,212 mm (70 mesh), 0,150 mm (100 mesh), 0,106 mm (140 mesh) e 0,075 mm (200 mesh) – Figura 3.



Figura 3. Equipamento usado na peneiração via seca - peneirador mecânico da marca Retsch, modelo AS 200 basic, e série de peneiros ASTM.

A análise granulométrica por peneiração húmida foi baseada nas especificações E 195-1966 e E 239-1970 do LNEC (LNEC-Portugal 1967; LNEC-Portugal 1971). Desta feita, desagregou-se de igual forma os torrões de uma amostra de solo (de forma a não reduzir o tamanho individual das partículas) e, por meio de um divisor de amostras, selecionou-se uma porção. Dessa porção pesaram-se 500 g que se fizeram passar pelo peneiro 4,75 mm (4 mesh). O material que ficou retido foi novamente desagregado e peneirado e, de seguida, lavado e seco na estufa a 106 °C. Do material que passou neste peneiro, tomaram-se cerca de 100 g que se colocaram num gobelé e onde se adicionou 250 mL de água com 0,5 g de hexametáfosfato de sódio (agente desfloculante) previamente dissolvido. Agitou-se bem com uma vareta de vidro e deixou-se repousar durante pelo menos uma hora, agitando de vez em quando. Transferiu-se então a suspensão para o peneiro 0,074 mm (200 mesh), onde o material foi lavado por meio de um jacto de água – Figura 4. O material que passou através do peneiro foi desprezado e o material retido seco na estufa a 106 °C. Depois de seco foi peneirado por via seca, utilizando os peneiros de abertura 2,36 mm (8 mesh), 0,850 mm (20 mesh), 0,425 mm (40 mesh), 0,212 mm (70 mesh), 0,106 mm (140 mesh) e 0,074 mm (200 mesh).



Figura 4. Peneiração por via húmida usando o peneiro de abertura 0,074 mm (200 mesh).

Na análise granulométrica com recurso ao granulómetro, fez-se passar uma porção de solo pelo peneiro 2,00 mm (10 mesh). Da fração passada, tomou-se uma pequena porção à qual foram adicionadas umas gotas de água, de forma a formar uma pasta. Num outro ensaio, o material foi previamente desfloculado. Foi adicionada solução desfloculante ao material; utilizando-se hexametáfosfato de sódio numa concentração de 2 gramas por litro de água. Agitou-se durante uma hora e colocou-se o material na estufa à temperatura de 30 °C. Depois de seco adicionou-se algumas gotas de água, como anteriormente, de forma a formar uma pasta. O material é colocado no compartimento agitado do granulómetro e procede-se à análise conforme as indicações do fabricante. O granulómetro usado é da marca Malvern, modelo Mastersizer 200 e módulo Hydro 2000 G – Figura 5.



Figura 5. Granulómetro da marca Malvern, modelo Mastersizer 200 e módulo Hydro 2000 G.

3.3.2 Densidade a granel (ou densidade seca)

A densidade a granel de um solo (ρ) expressa a razão entre a massa de partículas sólidas e o volume total de solo (partículas sólidas e poros preenchidos por água e ar), (Hillel 2004). Isto é:

$$\rho = \frac{M_s}{V_T} = \frac{M_s}{V_s + V_a + V_w} \quad (1)$$

Onde:

ρ – Densidade a granel (ou densidade seca)

M_s – Massa seca de um determinado volume de solo (seco a 106 °C durante 24 horas)

V_T – Volume total de solo antes da secagem

V_s – Volume de partículas sólidas

V_a – Volume de ar

V_w – Volume de água

Para a sua determinação, encheu-se uma proveta de 100 mL com a amostra de solo, deixando-a cair livremente a fim de não sofrer qualquer tipo de compactação. Colocou-se a amostra na estufa a 106 °C durante 24 h, ao fim das quais se determinou a massa da amostra de solo seco. A densidade foi calculada segundo a expressão (1).

3.3.3 Humidade mássica

A humidade mássica (θ_m) expressa a razão entre a massa de água presente no solo e a massa de partículas desse solo seco (Hillel 2004). Isto é:

$$\theta_m = \frac{M_w}{M_{seca}} = \frac{M_{húmida} - M_{seca}}{M_{seca}} \quad (2)$$

Onde:

θ_m – Humidade mássica

M_w – Massa de água presente no solo

M_{seca} – Massa de solo seca em estufa a 106 °C durante 24 horas

$M_{húmida}$ – Massa de solo seca à temperatura ambiente

Para a sua determinação, colocou-se uma amostra de 50 g de solo (massa húmida) na estufa a 106 °C durante 24h. Ao fim deste período determinou-se a massa seca da amostra. A humidade mássica foi calculada segundo a expressão (2).

3.3.4 pH

O pH é definido como o logaritmo decimal negativo da concentração de iões H^+ de uma solução. O pH de um solo mede a sua acidez ou basicidade, numa escala de 0 a 14, sendo 7 o ponto neutro. Neste estudo usou-se a classificação proposta por Jones (2001), indicada abaixo:

Tabela 3. Classificação dos solos em função do pH. (Jones 2001)

Categoria	pH
Ácido	< 4,5
Ligeiramente ácido	4,5 - 6,5
Neutro	6,6 – 7,5
Ligeiramente básico	7,6 – 9,5
Básico	> 9,5

Para determinação do pH do solo, adicionou-se 40 mL de água destilada a 20 g de solo (proporção líquido/sólido v/m de 2:1) e, com auxílio de um agitador magnético, manteve-se a solução em agitação, a velocidade moderada, durante 20 minutos. A amostra repousou depois durante 30 minutos e mediu-se o pH introduzindo o eléctrodo no sobrenadante. O medidor de pH usado foi o inoLab pH level 1 da WTW.

3.3.5 Condutividade da fração líquida do solo

A determinação da condutividade eléctrica expressa a concentração de sais solúveis em solução (Jones 2001).

Para a determinação da condutividade do solo, introduziu-se o sensor de condutividade no sobrenadante da amostra usada na determinação do pH e registou-se o valor lido em $\mu S/cm$. O medidor de condutividade usado foi o inoLab Cond 730 da WTW.

3.3.6 Composição química em elementos menores

Um dos métodos para determinar a composição química dos solos é a espectroscopia de fluorescência de raio-X de energia dispersiva. Esta é uma técnica de análise não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos químicos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a concentração em que cada elemento se encontra presente. O princípio do método é baseado na medição do espectro de energia emitido pelos eletrões de um dado átomo ao regressarem ao seu estado de equilíbrio, depois de terem sido excitados. A fluorescência é proporcional à concentração do composto analisado (EPA 2007).

O equipamento utilizado foi o analisador portátil de fluorescência por raio-X INNOV-X-SYSTEM, modelo α -4000S da INNOV-X-CANADA. Colocou-se o analisador em contacto com o solo, como mostra a Figura 6, e procedeu-se à leitura.



Figura 6. Medição da composição química de um solo com um analisador portátil de fluorescência por raio-X INNOV-X-SYSTEM, modelo α -4000S (CIGAR 2007).

3.3.7 Carbono Orgânico Total (Matéria Orgânica)

De uma forma geral, considera-se que 58% da matéria orgânica do solo é carbono (C) e, por isso, a determinação do COT é utilizada como estimativa da fração orgânica do solo (Klute and Page 1982).

A determinação do Carbono Orgânico Total (COT) por combustão a alta temperatura pressupõe a determinação do carbono total (CT) e do carbono inorgânico (CI). O COT é obtido pela diferença entre o CT e o CI ($COT = CT - CI$). Na determinação do CT a amostra é injetada numa câmara de reação a alta temperatura (900 °C) que decompõe completamente todos os

carbonatos presentes na amostra. O CO₂ resultante da oxidação da matéria orgânica e do carbono inorgânico é depois transportado por um gás de arraste e medido. Na determinação do CI mede-se o carbono inorgânico, injetando a amostra numa câmara de reação onde é acidificada. Em condições ácidas, todo o carbono inorgânico é convertido em CO₂, o qual é transferido para o detetor e medido. Nestas condições o carbono orgânico não é oxidado e apenas se quantifica o carbono inorgânico. (Schumacher 2002)

O equipamento usado foi o analisador de Carbono Orgânico Total TOC-V CSH/CSN e o módulo para amostras sólidas TOC-V Series SSM-5000A, ambos da Shimadzu Corporation – Figura 7. Seguiram-se as instruções do fabricante para as análises. Os padrões foram feitos com glucose (40% de carbono) e carbonato de sódio (11,32% de carbono). As respetivas retas de calibração encontram-se no Anexo A1.



Figura 7. Analisador de Carbono Orgânico Total TOC-V CSH/CSN e módulo para amostras sólidas TOC-V Series SSM-5000A, da Shimadzu Corporation.

3.3.8 Concentração de Hidrocarbonetos Petrolíferos Totais, TPH

A concentração de TPH no solo foi medida com recurso a testes colorimétricos expeditos denominados RemediAid - Total Petroleum Hydrocarbon Test Kit e comercializados pela AZUR Environmental, Figura 8.



Figura 8. Componentes do kit RemediAid - Total Petroleum Hydrocarbon Test Kit (da AZUR Environmental).

O método baseia-se numa combinação das reações de alquilação de Friedel-Crafts e colorimetria. A amostra tomada é colocada em contacto com sulfato de sódio anidro, agente secante, é posteriormente adicionado diclorometano para a extração dos hidrocarbonetos petrolíferos do solo. Após agitação e sedimentação desta mistura, decanta-se o sobrenadante para um outro tubo que contém Florisil, cuja principal função é a redução de interferências. A fase líquida é extraída e adicionado cloreto de alumínio (catalisador da reação) que leva ao desenvolvimento de cor, mais ou menos intensa conforme a concentração de hidrocarbonetos petrolíferos. Ao fim de um determinado tempo é medida a absorvância num colorímetro e calculada a concentração de TPH no solo em mg de TPH por kg de solo. Os valores de precisão e exatidão do método, segundo o fabricante, são de 7% e 1,8%, respetivamente. (EPA 2001; AZUR Environmental -)

O procedimento experimental em detalhe destes testes RemediAid, bem como a fórmula de cálculo e os dados necessários são fornecidos pelo fabricante e indicados no Anexo B.

Neste método toma-se uma amostra muito pequena (1 g de solo), o que pode por em causa a representatividade das amostras, que por sua vez pode interferir na validade e fiabilidade dos resultados. Na tentativa de contrariar este facto, operou-se sempre nas mesmas condições (incluindo operador) e fez-se leituras em duplicado.

3.4 Lavagem do solo

O esquema abaixo (Figura 9) ilustra o procedimento de lavagem de solos adotado neste estudo. O processo inclui uma peneiração seca de todo o material, seguida de uma lavagem manual com agente desflocculante e peneiração via húmida do material abaixo dos 2,00 mm, por último, hidrociclonação do material abaixo dos 0,074 mm, fracionando o material em dois caudais distintos: *underflow* e *overflow*, isto é, em partículas acima e abaixo do calibre de corte do hidrociclone, respetivamente.

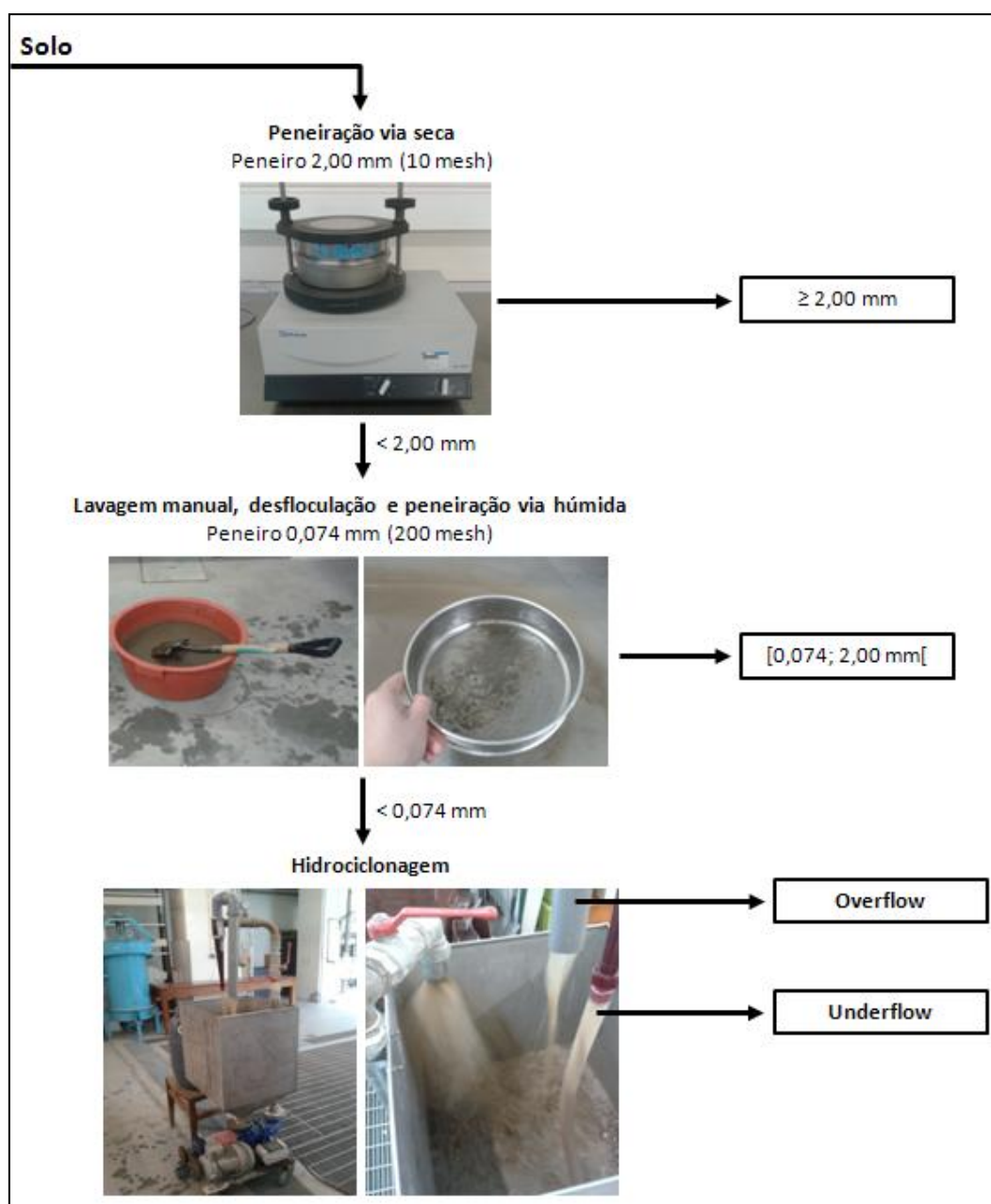


Figura 9. Esquema do processo de lavagem de solos definido para este estudo.

Na primeira etapa deste processo fez-se passar todo o material pelo peneiro 2,00 mm (10 mesh), por via seca. O material aqui retido foi posto de parte e, portanto, excluído da posterior lavagem. Moeu-se uma amostra do material (devido à grande granulometria) e determinou-se a concentração em TPH. O material abaixo dos 2,00 mm seguiu para a lavagem.

Este passo inicial foi baseado na literatura, em que a maioria dos autores só lava o solo de calibre inferior a 2,00 mm. Além disso, isto vai de encontro a um dos princípios da técnica de lavagem de solos que exclui da lavagem o material mais grosseiro, teoricamente não contaminado.

O material abaixo dos 2,00 mm foi então colocado num grande recipiente contendo uma solução de hexametáfosfato de sódio (agente desfloculante), numa concentração de 2 g/L (Figura 10). O tempo de contacto foi de três horas. Inicialmente mexeu-se bem de modo a homogeneizar a mistura, mas depois foi deixada em repouso agitando apenas de vez em quando. O material retido no peneiro 0,074 mm (200 mesh) foi seco em estufa à temperatura de 30 °C (baixa temperatura na tentativa de impedir a volatilização dos TPH) e posteriormente mediu-se a concentração em TPH. Já o material que passou através do peneiro foi encaminhado para o hidrociclone.

Esta fase intermédia deveu-se à dificuldade encontrada na separação em diferentes frações granulométricas (intensa agregação do material) e ao hidrociclone disponível no laboratório que só suportava uma granulometria do material de entrada até 0,100 mm (150 mesh). Assim, esta foi a solução encontrada para a lavagem do material de calibre entre 0,074 e 2,00 mm. Nesta gama de granulometria, as partículas não são quimicamente muito reativas e o contaminante não adsorve tanto na sua superfície, comparativamente às argilas. Assim, julgou-se apropriado este tipo de lavagem.



Figura 10. Fração do solo abaixo de 2,00 mm em solução com agente desfloculante.

Na última fase do processo (hidrociclonagem) foi utilizado um hidrociclone Mozley C124 de duas polegadas da marca Mozley. A Figura 11 ilustra o esquema do hidrociclone usado, os seus componentes, medidas (em mm) e modo de funcionamento.

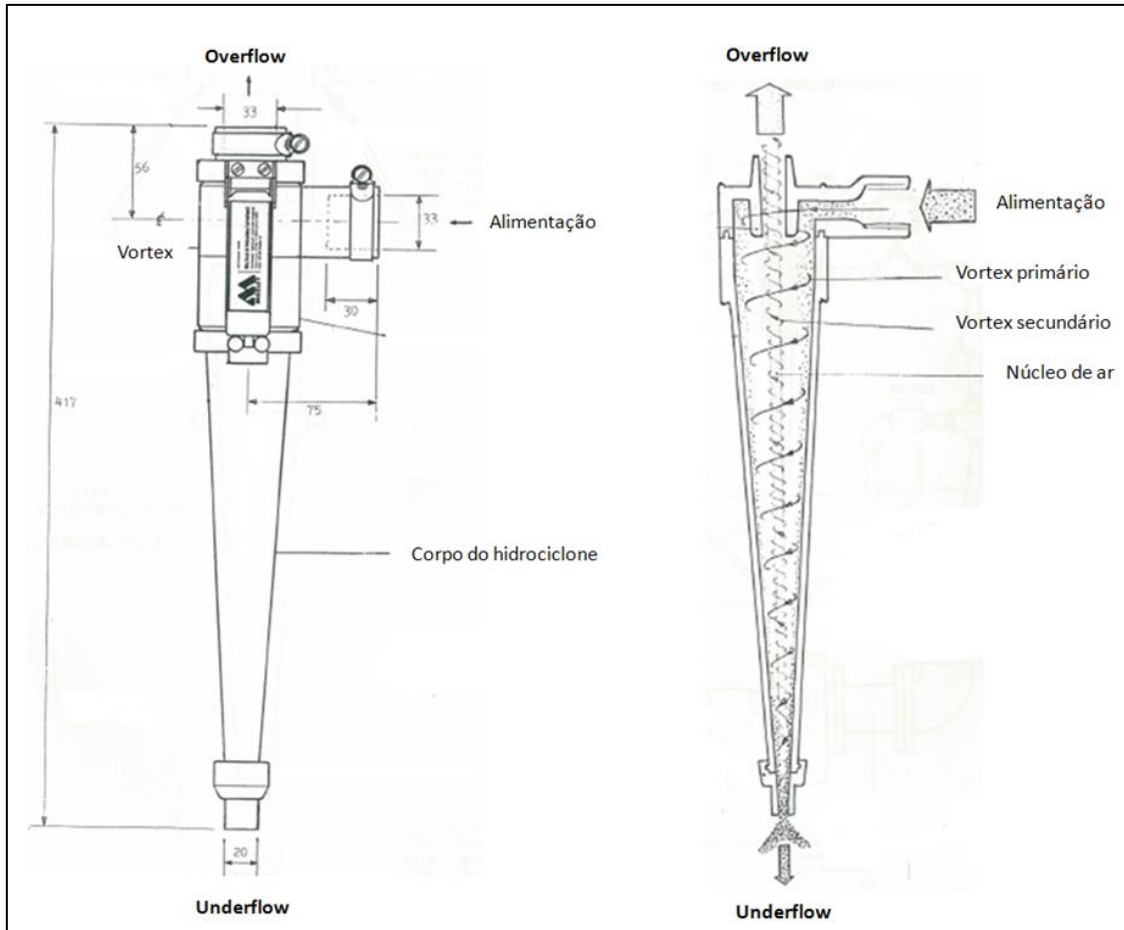


Figura 11. Mozley C124 de Two Inch – disposição dos componentes, medidas (em mm) e modo de funcionamento. *Adaptado de Mozley (-).*

O hidrociclone é um dispositivo que utiliza a força centrífuga para separar as partículas suspensas de um dado fluido (polpa), segundo um calibre de corte definido e ajustável em função das condições operatórias da bomba. A polpa de alimentação entra no ciclone sob pressão, forma-se um movimento rotacional, as partículas mais grossas direcionam-se para as paredes do ciclone devido à força centrífuga e as mais finas acumulam-se no centro do equipamento. O material mais grosseiro (com calibre maior que o calibre de corte) sai por baixo do ciclone (*underflow*), enquanto o material mais fino (com calibre menor que o calibre de corte) sobe pelo núcleo de ar e “transborda” do ciclone, saindo pela parte superior (*overflow*). (Currie 1973; Mozley -)

Neste estudo a hidrociclonação tinha como objetivo separar a fração mais fina do solo, siltes e argilas, estas últimas teoricamente mais contaminadas. Ao mesmo tempo, com a intensa agitação da polpa promoveu-se a lavagem do solo.

A Figura 12 esquematiza a instalação montada em circuito contínuo, a Figura 13 ilustra a instalação real usada no laboratório.

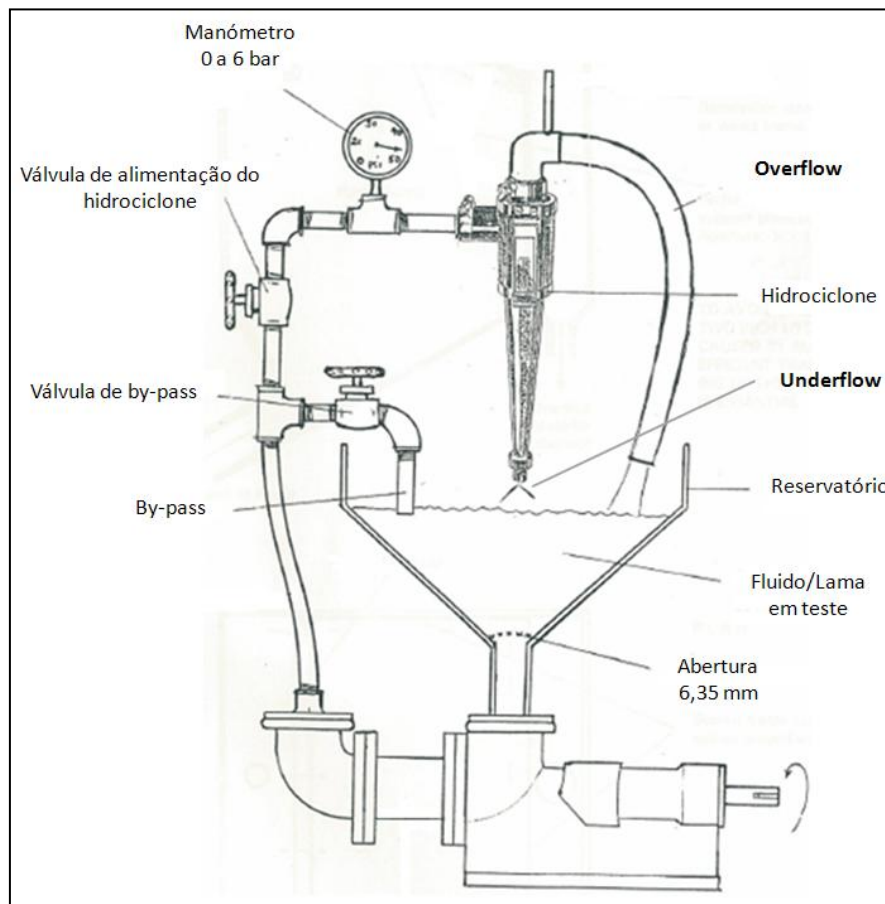


Figura 12. Esquema da instalação usada no ensaio de hidrociclonação. *Adaptado de Mozley (-).*

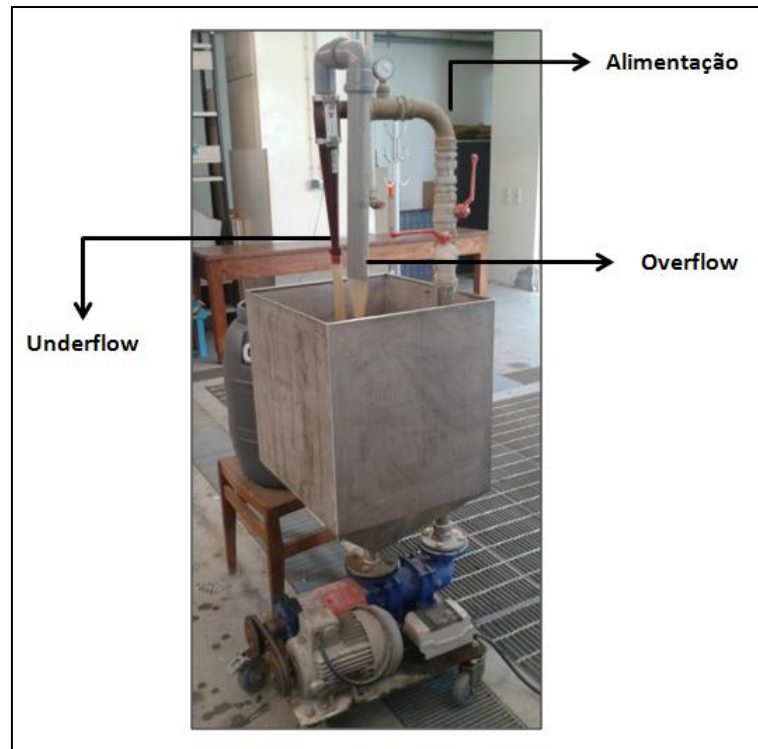


Figura 13. Instalação usada no ensaio de hidrociclonagem.

A hidrociclonagem foi feita com uma polpa que na sua composição continha o material abaixo dos 0,074 mm em solução com a água de lavagem da peneiração via húmida – Figura 14. Note-se que é uma solução mais diluída, somente com partículas sólidas abaixo de 0,074 mm.



Figura 14. Polpa de alimentação do hidrociclone.

A polpa foi então colocada no reservatório e procedeu-se ao ensaio de hidrociclonagem. Deixou-se estabilizar os fluxos por recirculação durante alguns minutos, sem retirar qualquer amostra, e posteriormente iniciou-se a recolha do *underflow* e do *overflow*. Ambos foram colocados em recipientes fechados e retiradas amostras. Estas amostras foram secas em estufa a 30 °C e posteriormente determinada a concentração em sólidos, a concentração em TPH e a granulometria (com recurso ao granulómetro).

De acordo com as instruções do fabricante, o hidrociclone deve operar entre 5 e 50 psi (aproximadamente 0,34 e 3,45 bar). Desta forma, com o Solo B, operou-se a uma pressão de 2,0 bar, o caudal do *underflow* foi de 0,33 L/s e do *overflow* de 0,17 L/s. Com o Solo A, operou-se a uma pressão de 1,5 bar e, o caudal do *underflow* foi de 0,11 L/s e do *overflow* de 0,25 L/s.

3.5 Lavagem do solo com co-solvente

A fim de aumentar a eficiência da lavagem do solo, pretendeu-se nesta fase avaliar a adição de um solvente, passando a ter como solução de lavagem uma mistura de água com um solvente orgânico (co-solvente).

3.5.1 Seleção do co-solvente

A fim de determinar qual seria o melhor na extração dos TPH do solo, foram testados três solventes: etanol, éter dietílico e propanona. Na Tabela 4 indicam-se as suas principais propriedades físico-químicas. As mais importantes relacionam-se com o facto de se pretender que todos os solventes sejam miscíveis em água nas proporções estudadas e que não evaporem à temperatura ambiente.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos co-solventes usados, etanol, éter dietílico e propanona.

Fonte: The Merck Index (O'Neil 2001)

	Éter dietílico	Etanol	Propanona
Fórmula química	$C_2H_5OC_2H_5$	C_2H_6O	CH_3COCH_3
Massa molar (g/mol)	74,12	46,07	58,08
Ponto de fusão (°C)	-116,3	-114,1	-94
Ponto de ebulição (°C)	34,6	78,5	56,5
Solubilidade em água a 20 °C (g/L)	69	Miscível	Miscível

Colocaram-se então em três gobelés 75 gramas do solo B com 150 mL do respetivo solvente orgânico (razão líquido/sólido de 2:1). Taparam-se os gobelés de forma a evitar a evaporação dos solventes orgânicos. As misturas foram mantidas em agitação por um agitador mecânico, a uma velocidade de rotação baixa, igual em ambas, por um período de contacto de 15 minutos. No final da agitação, filtraram-se as misturas por vácuo. O material sólido foi seco em estufa a

30 °C e posteriormente determinou-se a concentração em TPH. A Figura 15 abaixo ilustra o processo de lavagem e filtração. Após este procedimento lavou-se de novo as amostras dos solos, desta vez apenas com água destilada, nas mesmas condições à exceção do tempo de contacto que foi de 30 minutos.



Figura 15. Lavagem do solo com co-solvente e filtração da mistura por vácuo.

3.5.2 Composição da mistura extractante

Selecionados os melhores co-solventes, o objetivo dos ensaios seguintes passou a ser definir a composição da solução de lavagem, definindo as proporções de água e de co-solvente na mistura. Assim, foram usados três gobelés tendo-se colocado em cada um 75 g de solo e adicionado água e o solvente orgânico nas quantidades expressas na Tabela 5. Manteve-se a razão líquido/sólido e a velocidade de agitação, mas aumentou-se o tempo de contacto para 60 minutos.

Tabela 5. Composição das soluções extractante estudadas.

Volume total da solução de lavagem (mL)	CO-SOLVENTE		ÁGUA	
	% Co-solvente	Volume de co-solvente (mL)	% Água	Volume de água (mL)
150	20	30	80	120
150	10	15	90	135
150	0	0	100	150

Os co-solventes a testados foram a propanona e o éter dietílico. Neste último a percentagem de éter na solução só vai até 10% (exclui-se o ponto de 20%), uma vez que proporções superiores não são solúveis em água.

3.5.3 Determinação da concentração em TPH na solução de lavagem (fase líquida)

Mediu-se a concentração em TPH na solução de lavagem a fim de determinar a quantidade de TPH que passou do solo para a solução de lavagem e confirmar os resultados obtidos pelas determinações de TPH no solo. Para tal seguiu-se o procedimento 5520 A (Óleos e Gorduras) sugerido no livro “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (Clesceri, Greenberg et al. 1998). Este método utiliza equipamento FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ou, em português, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

Os equipamentos FTIR são uma das formas de análise por espectroscopia de infravermelho. Esta baseia-se nas vibrações dos átomos e moléculas. Faz-se passar um feixe de luz infravermelha através de uma amostra e mede-se a quantidade de energia absorvida pela amostra a cada comprimento de onda. A partir dessa informação obtém-se o espectro de absorção que mostra em que comprimentos de onda a amostra absorve a radiação. A interpretação dos espectros obtidos levará a conclusões sobre quais os compostos presentes e em que concentrações. A técnica de FTIR alia o processo matemático da transformada de Fourier com melhorias computacionais significativas, que permitiu minimizar o tempo necessário para a análise e melhorar a precisão e exatidão dos dados. (Griffiths 1983; Stuart 2000)

O procedimento analítico foi o seguinte. Acidificou-se previamente cada solução de lavagem obtida nos ensaios de lavagem e colocou-se cada uma num balão de 100 mL, que se perfez com água destilada. A solução foi depois deitada numa ampola e adicionaram-se 3 mL de tetracloreto de carbono. Agitou-se vigorosamente durante 2 minutos e posteriormente deixou-se em repouso até que a separação da fase orgânica fosse claramente visível. Esta foi filtrada num filtro em pregas com sulfato de sódio anidro (≈ 10 g) e vertida para um balão de 50 mL. O sulfato de sódio anidro impede a passagem de água. Repetiu-se o procedimento de extração da fase orgânica. Perfez-se o volume do balão de 50 mL com tetracloreto de carbono. Retirou-se uma pequena amostra para a célula do equipamento de FTIR e procedeu-se à análise.

Alguns dos passos do procedimento adotado são ilustrados abaixo – Figura 16, bem como o equipamento usado, equipamento FTIR da Shimadzu Corporation, modelo IRAffinity-1 – Figura 17. As retas de calibração usadas encontram-se no Anexo A2.

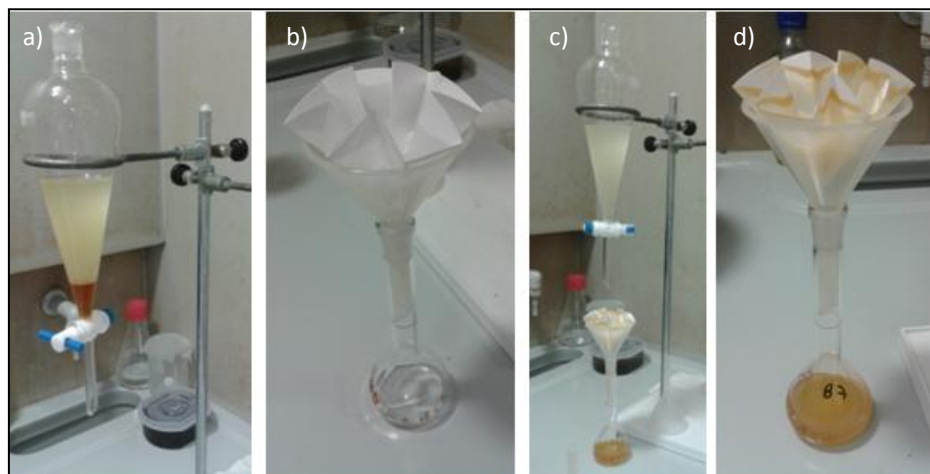


Figura 16. Procedimento analítico para determinação de TPH na solução de lavagem. a) Separação da fase orgânica; b) filtro em pregas com sulfato de sódio anidro molhado com tetracloreto de carbono; c) passagem da fase orgânico pelo filtro; d) recolha da amostra que será lida no FTIR.



Figura 17. Equipamento FTIR da Shimadzu Corporation, modelo IRAffinity-1; interior do aparelho, célula com a amostra para análise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização inicial das amostras

A Figura 18 ilustra os dois solos estudados neste trabalho e denota as diferenças físicas entre eles. O Solo B é escuro e apresenta um elevado número de aglomerados grosseiros de partículas de todos os calibres, enquanto o solo A tem uma aparência mais seca, é mais claro e tem menos aglomerados de partículas. O cheiro intenso a produtos petrolíferos é característico de ambos e já sinal evidente da contaminação.

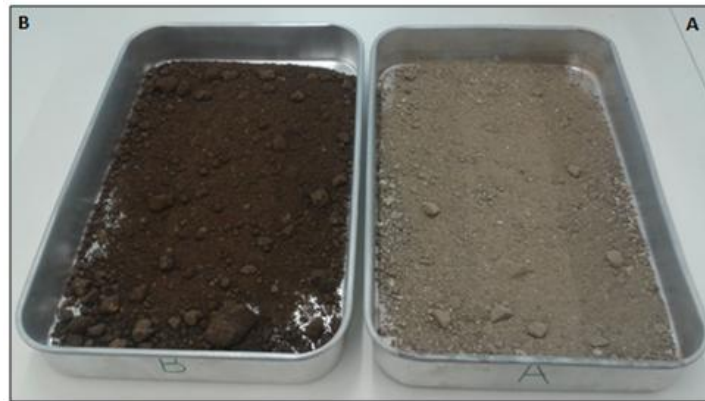


Figura 18. Ilustração dos solos utilizados neste trabalho, respectivamente, Solo B e A.

Ambos os solos foram caracterizados e na Tabela 6 resumem-se alguns dos parâmetros ensaiados nessa caracterização inicial. Os ensaios foram feitos em duplicado e tomou-se o valor médio, indicado na tabela.

Tabela 6. Caracterização inicial dos solos em estudo.

	Densidade a granel kg/dm ³	Humidade (mássica) %	pH -	Condutividade µS/cm	COT (matéria orgânica) %	TPH mg/kg solo
Solo A						
Ensaio 1	1,21	2,8	4,28	2 350	2,9	10 872
Ensaio 2	1,18	3,0	4,32	2 370	2,9	10 817
Valor médio	1,20	2,9	4,30	2 360	2,9	10 845
Solo B						
Ensaio 1	1,14	4,1	5,43	184	3,4	14 069
Ensaio 2	1,17	4,7	5,39	160	3,7	14 218
Valor médio	1,16	4,4	5,41	172	3,6	14 144

Embora com aparências distintas, os dois solos não variam muito, nem exibem comportamentos discrepantes quanto às suas propriedades físico-químicas. Vejamos:

Os Solos A e B têm uma densidade a granel próxima, 1,20 e 1,16 kg/dm³, respetivamente. Ambos os valores são baixos, refletindo o facto de no ensaio se ter enchido a proveta com o solo em queda livre, não havendo qualquer compactação.

A humidade do Solo A é de 2,9 % e a do Solo B de 4,4%. Isto vai de encontro ao visível na Figura 18 e sentido pelo tato e a olho nu, o Solo A é mais seco que o Solo B. Mesmo assim esta diferença entre os dois solos não é significativa. Outro facto a ter em conta é que o Solo A foi recolhido primeiro (cerca de um ano antes) e com o tempo poderá ter perdido alguma água.

Ambos os solos mostram uma tendência ácida, provavelmente fruto da contaminação em compostos petrolíferos e da sua composição mineralógica. O Solo A é classificado como ácido com um pH de 4,30 e o Solo B como ligeiramente ácido com um pH de 5,41.

A condutividade do Solo A é de 2 360 µS/cm, muito maior que a do Solo B de apenas 172 µS/cm. Isto denota que o Solo A tem muitos sais solúveis comparativamente ao Solo B. A análise à composição química do solo A (Figura 19) veio revelar uma contaminação em ferro e uma maior concentração de elementos químicos menores presentes no solo que explica este facto.

O solo A apresenta 2,9% de Carbono Orgânico Total presente no solo, enquanto o solo B 3,6%. O solo B tem, por isso, uma fração orgânica maior. A análise ao TPH veio a revelar que o solo B

tem uma contaminação em TPH superior ao solo A, o que também vai de encontro a este facto. As consideráveis percentagens de matéria orgânica promovem a aglomeração do material, visível em ambos os solos.

A concentração em TPH denota que ambos os solos estão contaminados por produtos petrolíferos. O solo B tem uma contaminação em TPH superior ao solo A. Embora este possa ter perdido alguma contaminação durante o longo tempo (cerca de um ano) que esteve armazenado, esta diferença tem sobretudo a ver com a periodicidade não constante de substituição destes solos nas bacias de proteção dos tanques da refinaria.

As Figuras 19 e 20 mostram a composição química em elementos menores do Solo A e B, respetivamente.

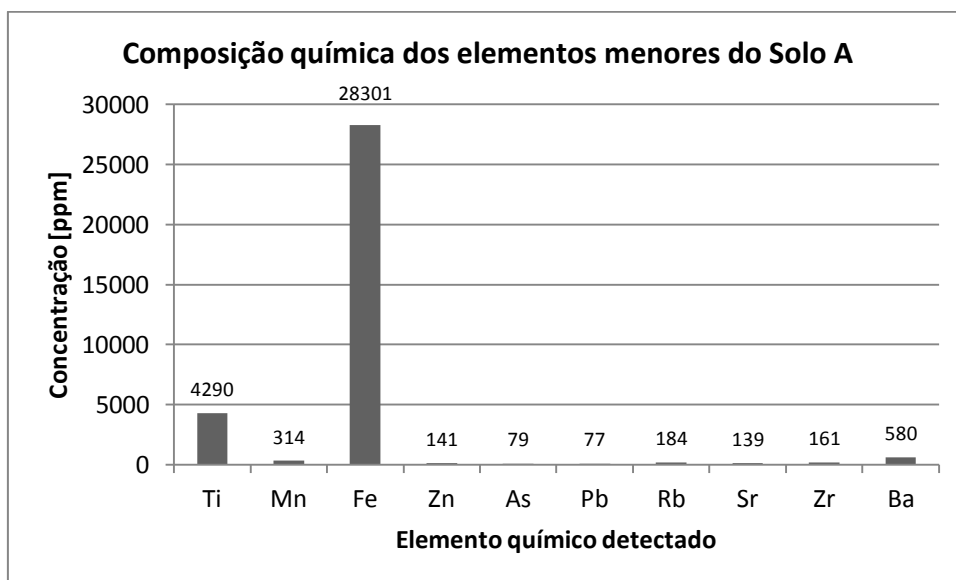


Figura 19. Composição química em elementos menores do Solo A determinada por espectroscopia de fluorescência por raio-X.

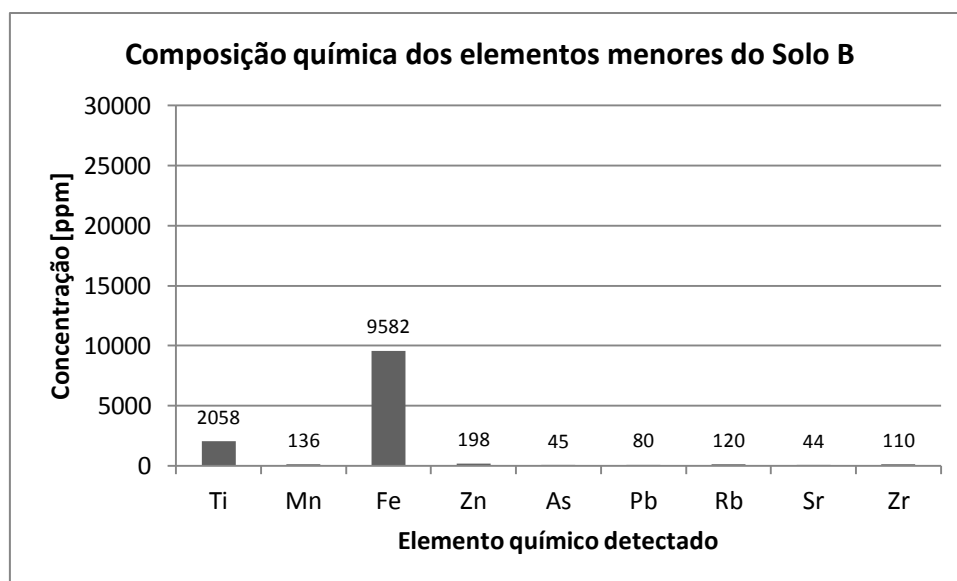


Figura 20. Composição química em elementos menores do Solo B determinada por espectroscopia de fluorescência por raio-X.

No Solo B foram detetados os seguintes elementos químicos menores: ferro (Fe), titânio (Ti), manganês (Mn), rubídio (Rb), zircônio (Zr), zinco (Zn), estrôncio (Sr), arsênio (As), chumbo (Pb). No Solo A acresce o bário (Ba).

Os Solos A e B apresentam uma composição química em elementos menores semelhante, embora no Solo A as concentrações dos elementos químicos sejam superiores, com exceção do zinco. Ambos os solos apresentam o ferro como elemento químico maioritário. Mesmo assim, a concentração em ferro no Solo A é cerca de três vezes maior do que no Solo B. Em solução e em contacto com um ímã foi possível constatar que o Solo A contém pequenas limalhas de ferro, que denunciam de novo a contaminação neste elemento. Ambos os solos têm ainda uma quantidade apreciável de titânio (Ti), sendo um elemento comum neste tipo de solos e, portanto, não sendo fonte de contaminação. As concentrações relativamente baixas dos restantes metais indicam que o solo não está contaminado por estes.

No que diz respeito à análise granulométrica dos solos, esta revelou-se bastante morosa e difícil, condicionando todo o trabalho seguinte. Assim sendo, é feita aqui uma discussão mais em detalhe.

Tentou-se primeiramente a análise granulométrica por peneiração seca, visto que era a mais económica, tanto a nível de recursos como a nível de tempo. No entanto, ambos os solos aglomeraram muito, levando a conclusões incorretas sobre a sua textura. A aglomeração foi claramente visível, e se era possível desfazer à mão os aglomerados maiores, os mais

pequenos era tarefa quase impossível, devido ao volume de solo em estudo. A agitação mais forte (maior amplitude) e mais longa não contribuiu para desfazer os aglomerados, antes pelo contrário, as partículas aglomeravam-se mais formando esferas de superfície lisa. Por estas razões, determinou-se a análise granulométrica por via húmida.

Nas Figuras 21 e 22 estão representadas graficamente as curvas granulométricas do Solo A e B obtidas por peneiração via húmida e por via seca. A representação gráfica em simultâneo das duas curvas granulométricas expõe as suas diferenças.

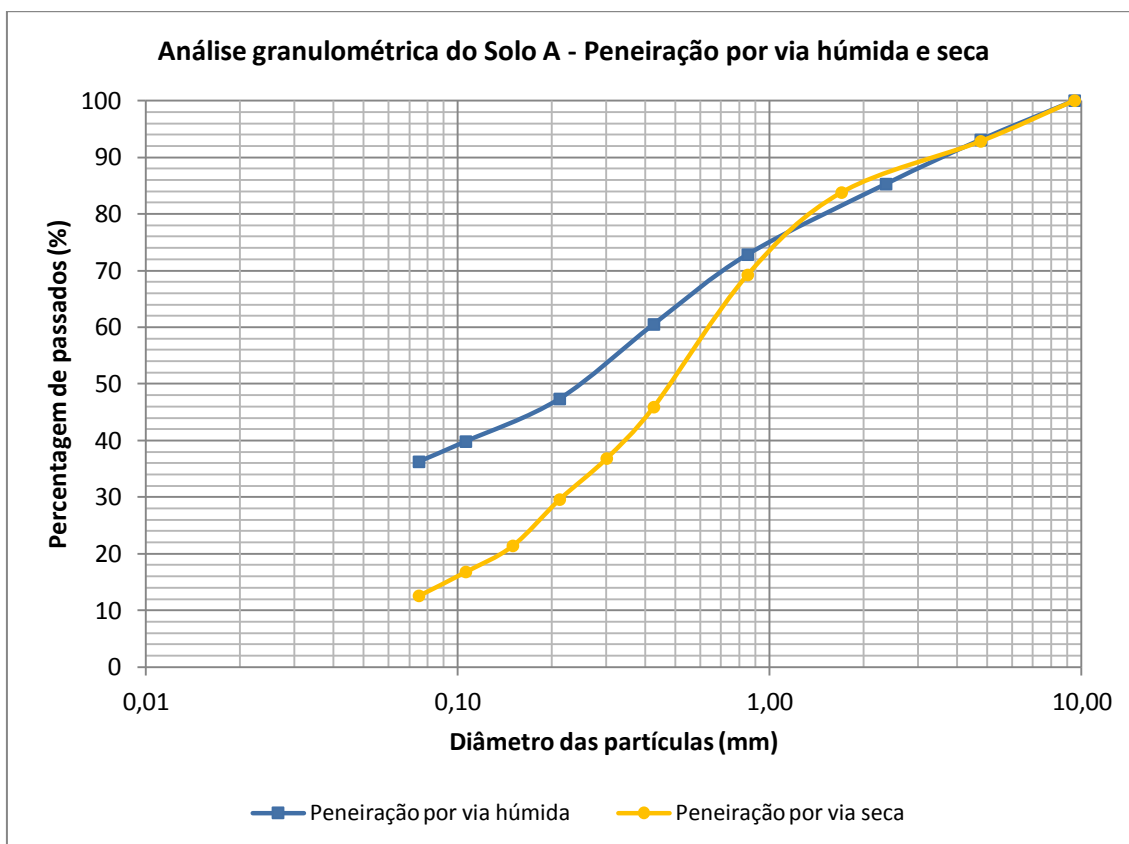


Figura 21. Representação gráfica das curvas granulométricas do solo A por peneiração por via húmida e por via seca.

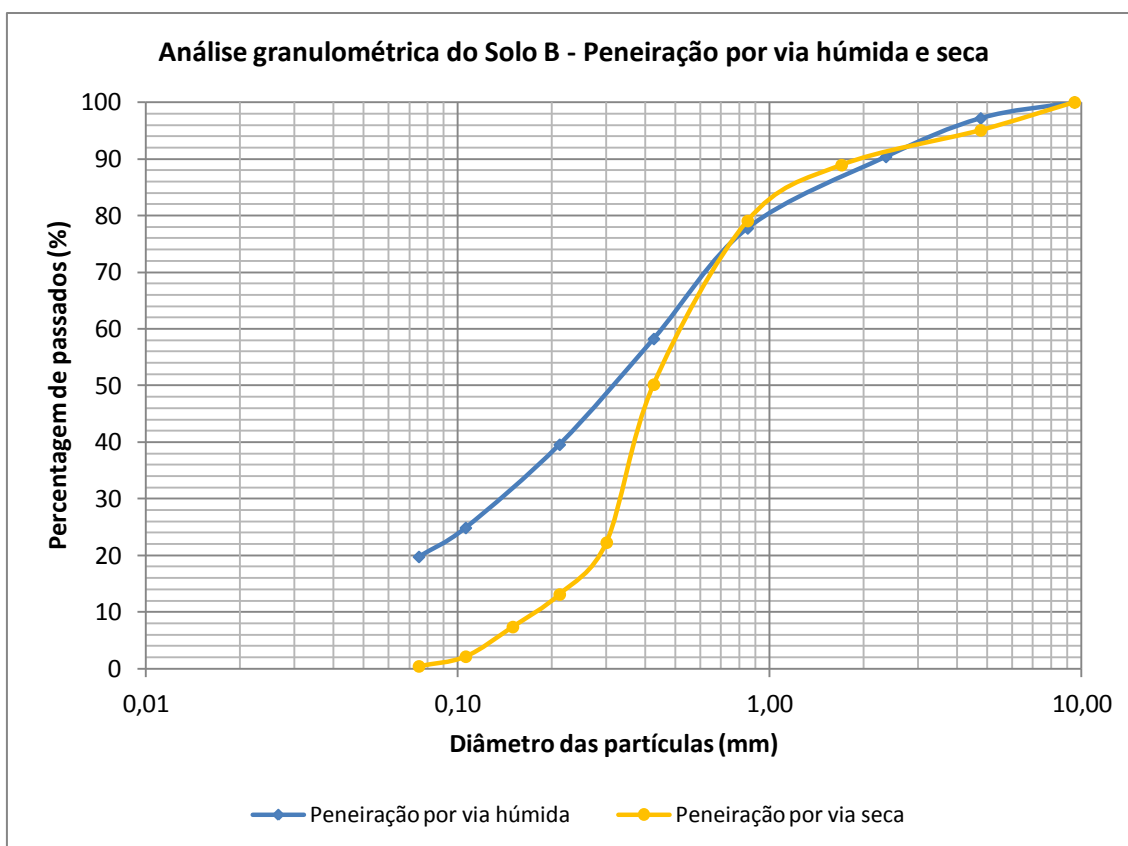


Figura 22. Representação gráfica das curvas granulométricas do solo B por peneiração por via húmida e por via seca.

Embora os solos sejam distintos, o seu comportamento face ao tipo de peneiração a que foi sujeito foi idêntico. Até ao diâmetro médio de 1,00 mm, as curvas granulométricas obtidas pelos dois tipos de peneiração são praticamente coincidentes. Isto acontece porque, na peneiração por via seca, a desagregação do material grosseiro do solo foi de tal forma eficaz que teve o mesmo resultado da peneiração húmida, esta com lavagem e com adição de agente dispersante. Abaixo de 1,00 mm as diferenças acentuam-se, uma vez que a desaglomeração manual aqui já não é eficaz. Na peneiração por via seca, as partículas agregam-se, formando aglomerados de maiores dimensões, que conduzem a percentagens das frações acima mais elevadas do que as reais. Por sua vez, as frações mais finas são menores que as reais ou mesmo inexistentes no caso de algumas classes granulométricas. Grande parte do material fino não desagregou e ficou aglomerado nas frações de maiores diâmetros.

A contaminação por produtos petrolíferos ajuda à agregação do material. É por esta razão que o Solo B tem mais tendência a agregar, uma vez que está mais contaminado. Pela peneiração por via seca, não há sequer material fino (abaixo dos 0,074 mm), visivelmente este resultado

não traduz a granulometria da população de partículas do Solo B. Pelo contrário no Solo A, a agregação não é tão expressiva.

Por tudo isto, a peneiração húmida determinou resultados mais congruentes e credíveis e, portanto, tomaram-se estes resultados.

A fim de saber como se distribuía o material fino dos dois solos, determinou-se a curva granulométrica com recurso ao granulómetro. Esta análise completa a curva granulométrica obtida pela peneiração por via húmida. De notar que se fez a correção das percentagens passadas obtidas pelo granulómetro para a totalidade de partículas do solo, isto é até diâmetro de 10,00 mm e não só até 2,00 mm (diâmetro máximo admissível no granulómetro). Na Figura 23 e 24 representam-se as curvas granulométricas obtidas por peneiração húmida e pelo granulómetro com o material nas mesmas condições, isto é, desfloculado. Caso o material não seja desfloculado, o granulómetro não tem condições para desagregar os aglomerados, nem mesmo utilizando os ultrassons.

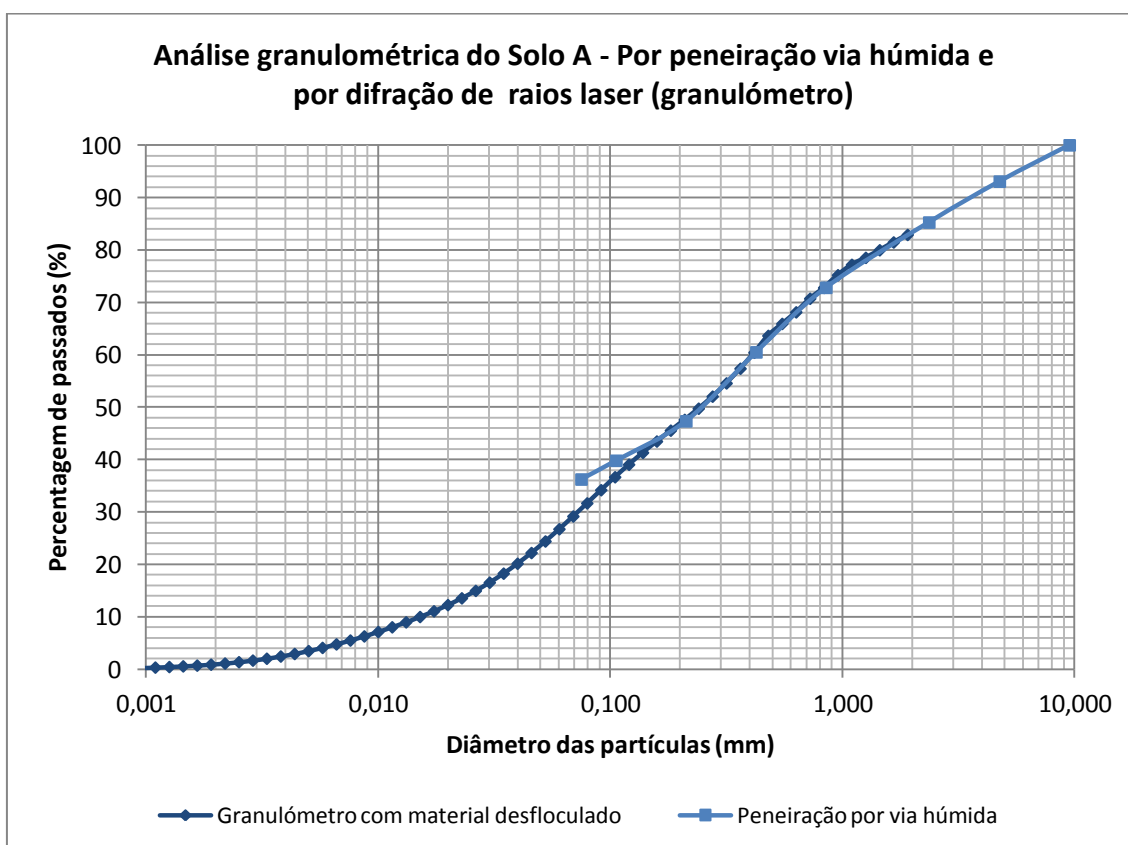


Figura 23. Representação gráfica das curvas granulométricas do solo A por peneiração por via húmida e com recurso ao granulómetro.

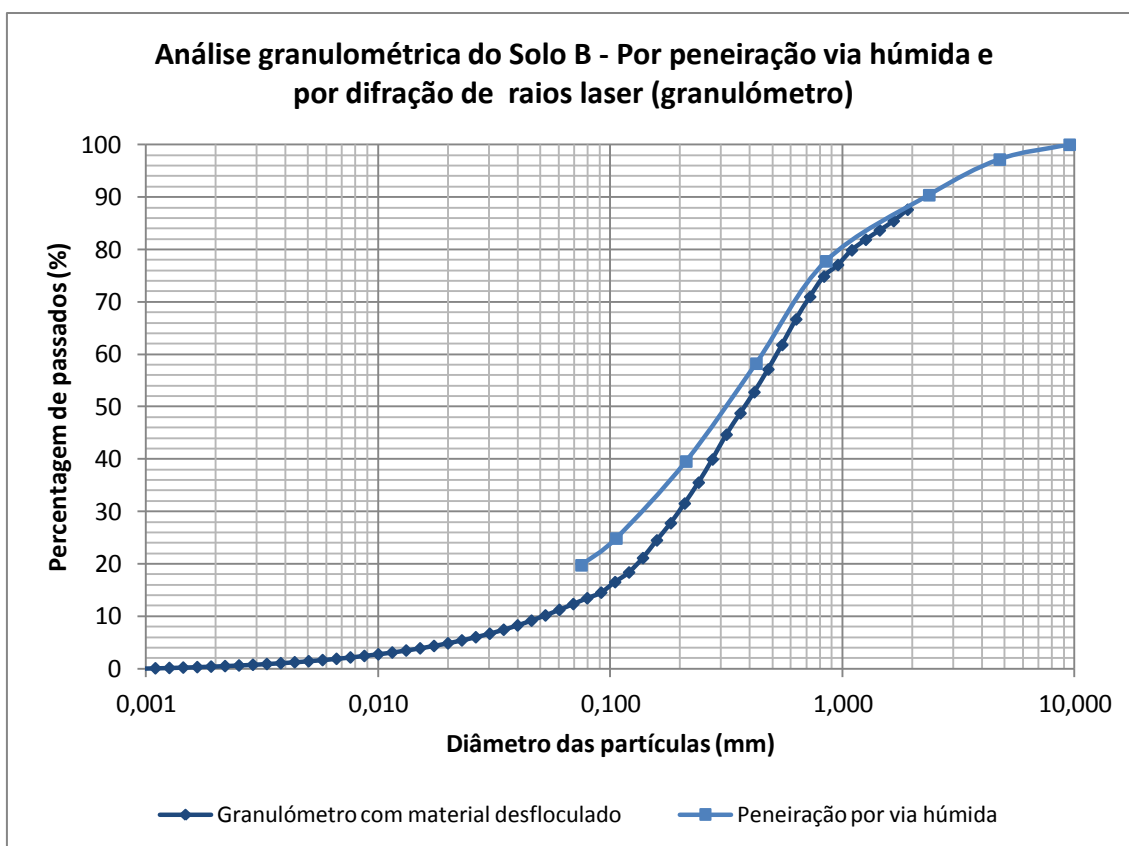


Figura 24. Representação gráfica das curvas granulométricas do solo B por peneiração por via húmida e com recurso ao granulómetro.

Embora com ligeiras diferenças, o granulómetro reproduziu uma composição granulométrica semelhante à obtida pela peneiração via húmida para ambos os solos.

A união das curvas granulométricas acima resultou numa única curva granulométrica, característica de cada um dos solos em estudo - Figura 25. De notar que se admitiu como mais correta a curva dada pelo granulómetro e, por isso, só se considerou da peneiração húmida a fração acima de 2,00 mm.

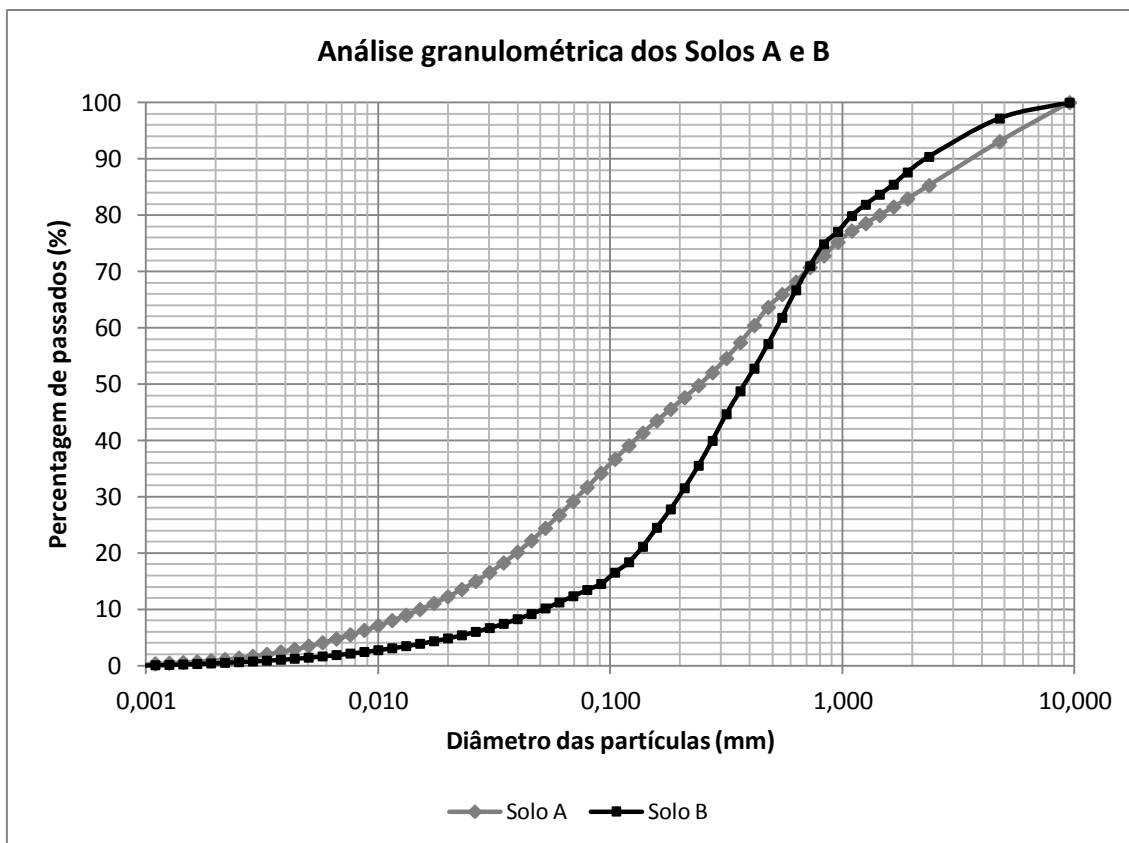


Figura 25. Representação gráfica das curvas granulométricas do Solo A e B.

A Figura 25 acima expõe a diferença, em termos de dimensão das partículas, entre os dois solos em estudo. Os solos A e B têm dimensões compreendidas entre 0,001 e 10 mm, o que denota uma grande extensão da sua granulometria. Estes comportam-se de forma idêntica acima de 1,00 mm de diâmetro. Abaixo acentua-se a diferença, sobressaindo o Solo A com material mais fino.

Os dados da Tabela 7 foram obtidos pelas curvas granulométricas da Figura 25. Com estes dados classificou-se o solo segundo o Triângulo de Feret – Figura 26. Para a classificação dos solos pelo Triângulo de Feret somou-se a percentagem de cascalho com a de areia, visto ser aquela com comportamento físico-químico mais idêntico.

Tabela 7. Composição granulométrica do Solo A e B e respectivas frações a considerar para a classificação pelo diagrama de Feret.

Classe granulométrica Calibre (mm)	Solo A % (em peso)		Solo B % (em peso)		No diagrama de Feret	
					A % (em peso)	B % (em peso)
Cascalho 2 a 60 mm	17		9		73	88
Areias 0,06 a 2 mm	Areia grossa 0,60 a 2,00 mm	15	24			
	Areia média 0,20 a 0,60 mm	20	35			
	Areia fina 0,06 a 0,20 mm	21	20			
Siltes 0,002 a 0,06 mm	26		11		26	11
Argilas <0,002 mm	1		1		1	1

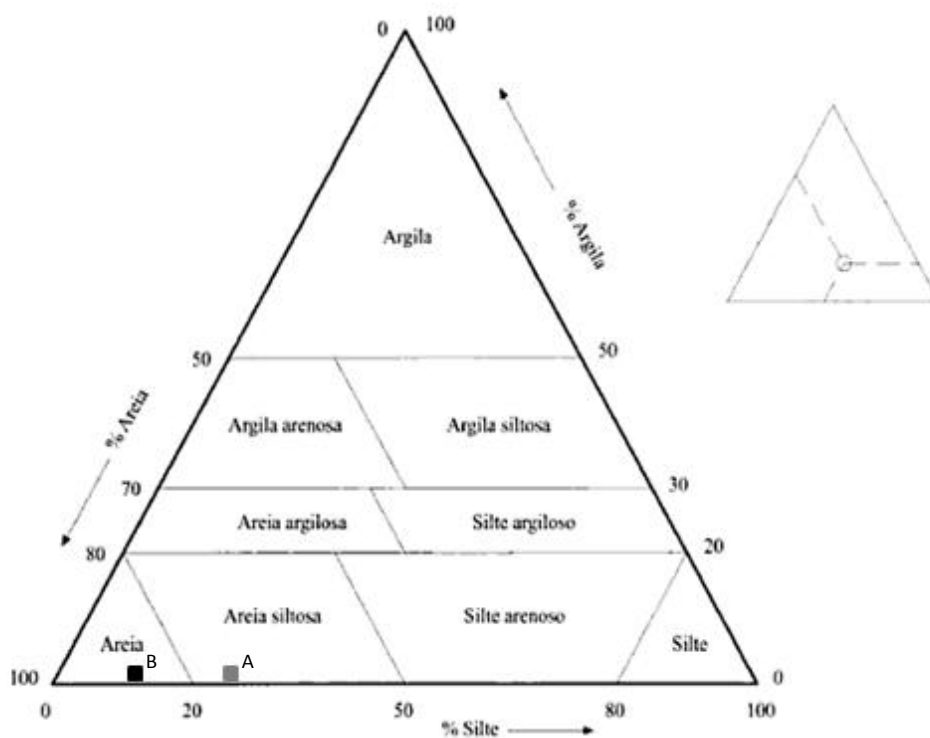


Figura 26. Classificação do Solo A e B segundo o Triângulo de Feret.

O Solo A é uma areia siltosa, enquanto o Solo B é uma areia. Como o nome de ambos indica, o principal constituinte são areias. Mais uma vez, é notório que o Solo A contém mais material fino que o Solo B. De assinalar que a percentagem de argilas é igual nos dois solos.

4.2 Lavagem do solo

4.2.1 Balanço mássico do esquema de lavagem

A Figura 27 ilustra o esquema de lavagem dos solos adotado neste estudo, os pontos assinalados servem de referência ao balanço material presente na Tabela 8.

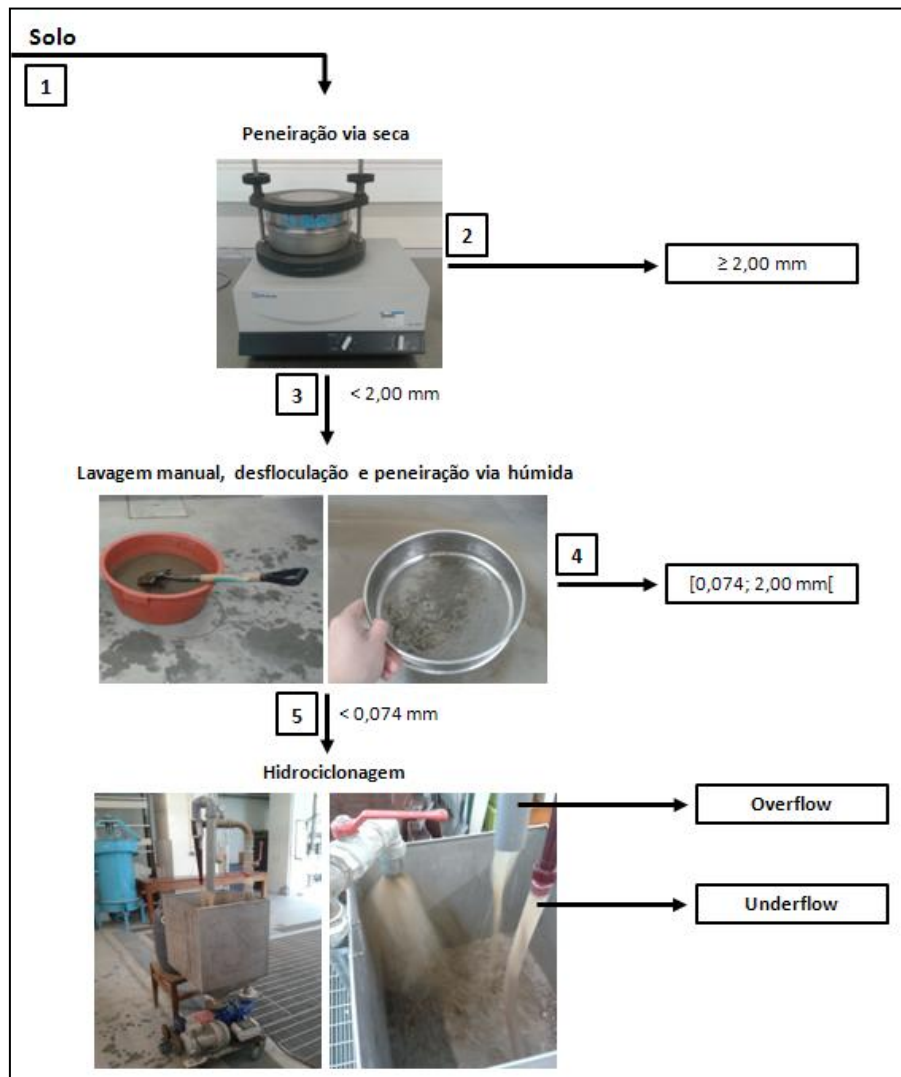


Figura 27. Esquema de lavagem adotado neste estudo e pontos de referência para balanço material.

Tabela 8. Balanço material do esquema de lavagem do solo; valores experimentais e valores dados pelas curvas granulométricas dos solos ('), respetivamente.

	1	1'	2	2'	3	3'	4	4'	5	5'
Solo A	100%	100%	16%	15%	84%	85%	52%	55%	32%	30%
Solo B	100%	100%	10%	13%	90%	87%	77%	75%	13%	12%

Pela tabela acima verifica-se que o balanço material obtido pela pesagem das respetivas frações é idêntico ao obtido pela curva granulométrica dos solos.

Apenas 16% no solo A e 10% no solo B não são lavados, isto é a fração acima dos 2,00 mm. Para a aplicação da técnica de lavagem de solos este é um valor relativamente baixo. Nesta técnica um dos objetivos é deixar de parte da lavagem uma quantidade apreciável de solo, de modo a diminuir o volume de solo a tratar. Com estes dois solos isso não foi conseguido.

De assinalar a apreciável quantidade de material fino do solo A que entra no hidrociclone (30% abaixo dos 0,074 mm), denotando mais uma vez a granulometria fina característica deste solo. No Solo B esta percentagem é apenas de 13%.

4.2.2 Ensaios de hidrociclonagem

Na Tabela 9 estão expressas as concentrações de sólidos nos caudais de alimentação, *underflow* e *overflow* dos ensaios de hidrociclonagem realizados com o Solo A e B.

Tabela 9. Concentrações de sólidos nos caudais de alimentação, *overflow* e *underflow* dos ensaios de hidrociclonagem realizados com o Solo A e B.

	[sólidos] em g/L		
	Alimentação	Overflow	Underflow
Solo A	68,7 (6% em sólidos)	9,8	45,5
Solo B	44,7 (4% em sólidos)	4,0	20,7

A Figura 28 e 29 mostram as curvas granulométricas obtidas no *overflow* e no *underflow*, após hidrociclonagem.

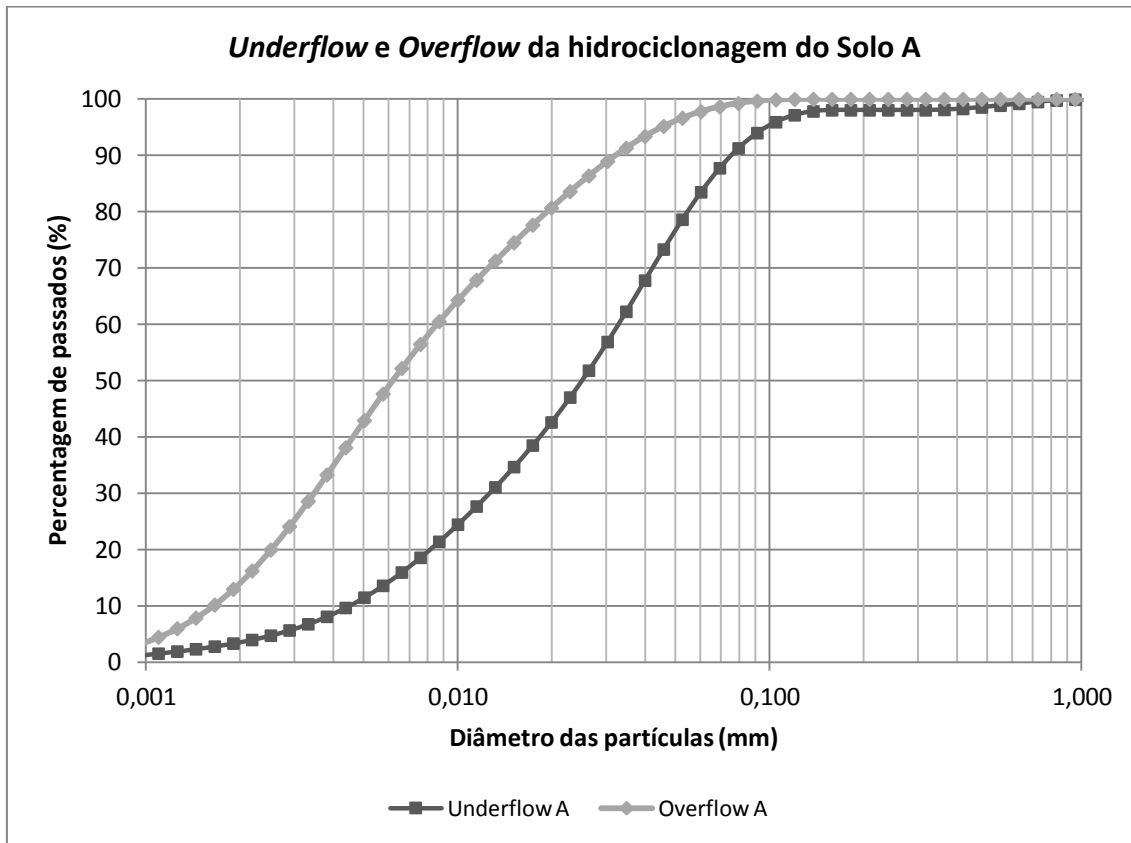


Figura 28. Curva granulométrica do *underflow* e *overflow* do ensaio de hidrociclonagem do Solo A.

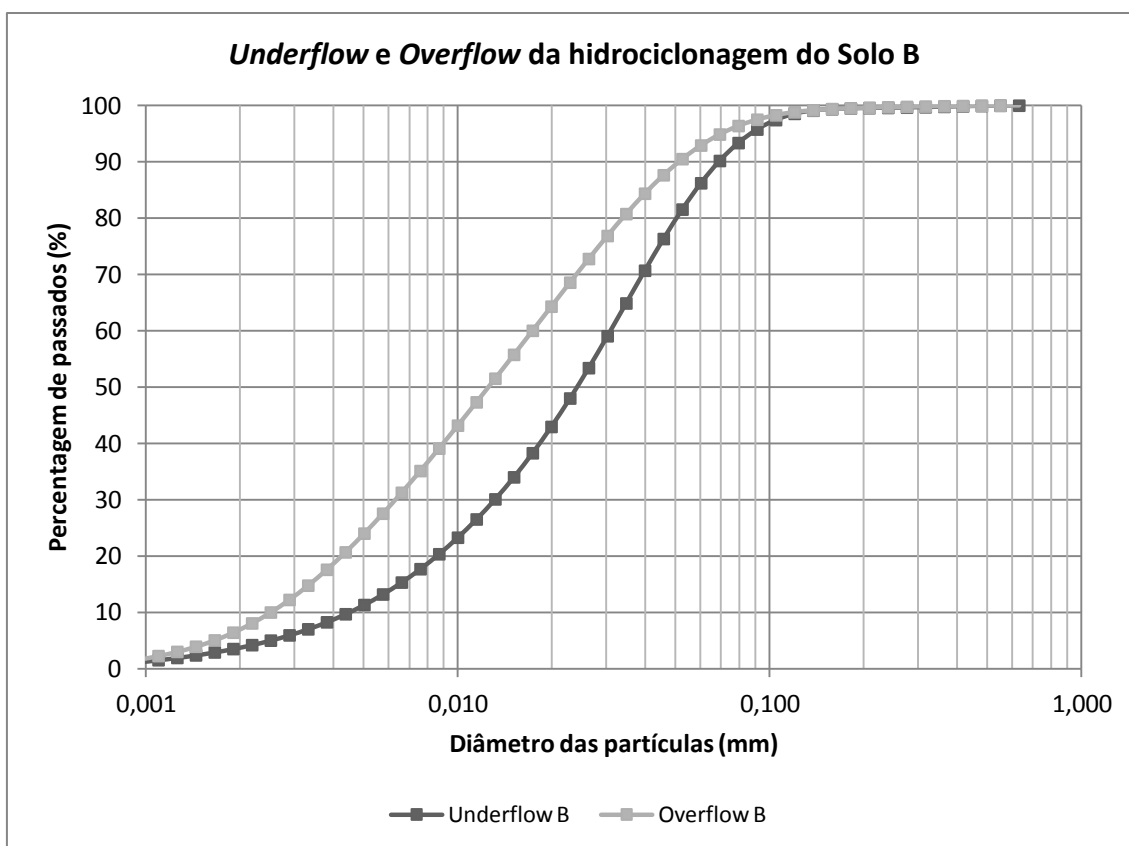


Figura 29. Curva granulométrica do *underflow* e *overflow* do ensaio de hidroclonagem do Solo B.

Pela Tabela 9 e Figuras 28 e 29 verifica-se que o hidrociclone mostrou algum efeito, obtendo-se dois caudais com diferentes características. O *overflow* tem uma concentração em sólidos menor e é constituído por material mais fino, em comparação com o *underflow*. No entanto isto por si só não é suficiente para uma hidroclonagem eficaz. Ambos os caudais têm uma granulometria que varia entre 0,001 e 0,100 mm, não havendo uma distinção clara de um e de outro. A separação do material no Solo B foi menos notória do que no solo A.

Melhores resultados poderiam ser obtidos com o aumento da pressão e pelo aumento da concentração de sólidos no caudal de alimentação, que determinaria um diâmetro de corte mais fino. No entanto, se o aumento da pressão está limitado ao equipamento, o aumento da densidade da alimentação também não é fácil, pois exige o controlo apertado da água de lavagem do solo da fase anterior. A remoção de parte da água de lavagem arrastaria material fino consigo, levando à perda de material e dificultaria a subsequente quantificação da contaminação (TPH) em cada fração de solo.

4.2.3 Contaminação das frações do solo

Na Tabela 10 estão presentes as concentrações de TPH no solo, nas diferentes frações consideradas na lavagem.

Tabela 10. Concentração de TPH nas diferentes frações do Solo A e B.

	[TPH] em mg/kg solo				
	Solo não fracionado	≥ 2,00 mm	[0,074; 2,00 mm[< 0,074 mm	
				Overflow	Underflow
Solo A	10 845	7 955	9 374	11 147	11 063
Solo B	14 144	8 191	10 084	14 717	14 388

Percebe-se que quanto menor a dimensão das partículas, maior é a contaminação. Embora os solos em estudo apresentem uma contaminação muito elevada em todas as frações, é possível observar que as frações mais finas apresentam uma contaminação superior às frações mais grosseiras. No entanto, nenhuma das frações pode ser excluída de tratamento porque em todas existe elevada contaminação. No Solo B a contaminação é superior ao Solo A.

A fração acima de 2,00 mm, segundo exemplos relatados na bibliografia, não estaria contaminada, dada a dimensão das suas partículas. A verdade é que esta fração está contaminada e a contaminação é bastante acima daquilo que seria expectável. A contaminação desta fração está relacionada com as partículas finas incrustadas na superfície de partículas de maior dimensão. Após a moagem do material, obtém-se uma mistura homogénea de partículas com idêntico tamanho. Nesta mistura as partículas finas determinam a contaminação do total da amostra. Ainda assim, a contaminação desta fração é menor que restantes frações.

Os resultados vieram comprovar que a lavagem manual das partículas de dimensão entre 0,074 e 2,00 mm não é de todo eficaz. A ligeira diminuição da concentração em TPH face ao solo não fracionado tem que ver com a separação das partículas por tamanhos e não pela remoção de TPH.

Na fração abaixo dos 0,074 mm a contaminação é máxima, devido à reduzida dimensão das partículas. A contaminação é ligeiramente superior no *overflow* do que no *underflow*. Porém, por não haver uma separação efetiva no hidrociclone, esta diferença não é muito expressiva. A hidrociclonagem não tem um papel ativo na remoção da contaminação.

4.3 Lavagem do solo com co-solvente

4.3.1 Seleção do co-solvente

Ao contrário da lavagem do solo apenas com água, a lavagem do solo com os solventes orgânicos testados revelou capacidade de extração dos compostos petrolíferos, como indicado na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados da lavagem do solo com propanona, etanol e éter dietílico num volume de solução de 150 mL.

Co-solvente	Volume solução (mL)	Solo B [TPH] _{inicial} (mg/kg solo)	Solo B [TPH] _{final} (mg/kg solo)	% Remoção
Propanona	150	14 144	5 147	64
Etanol	150		8 200	42
Éter Dietílico	150		4 872	66

Verificou-se que qualquer um dos solventes utilizados removeu parte da contaminação em TPH do solo. Estes resultados traduzem a afinidade que os compostos petrolíferos têm para passar para a fase orgânica (co-solvente). Dos três solventes em estudo, os que apresentaram melhores resultados foram a propanona e o éter dietílico, removendo 64 e 66%, respetivamente.

Pensou-se que a presença no solo dos solventes orgânicos (co-solventes) pudesse interferir com a medição da concentração de TPH. A fim de verificar esta possível interferência, lavou-se o solo com água destilada. Os resultados obtidos são expressos na Tabela 12.

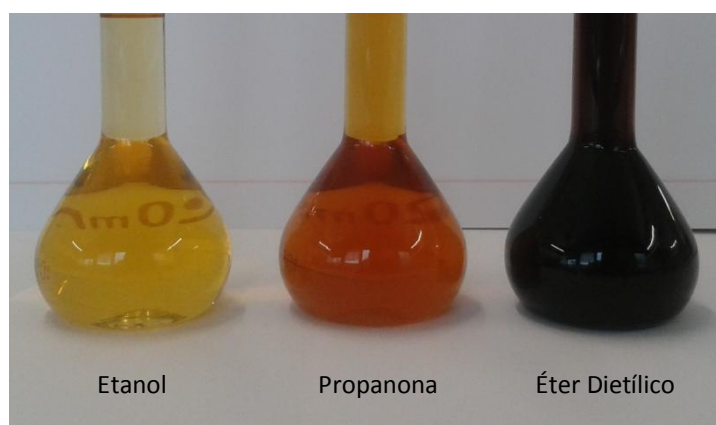
Tabela 12. Resultados da lavagem do solo com propanona, etanol e éter dietílico após segunda lavagem com água destilada do bolo de filtração.

Co-solvente	Volume de água de lavagem (mL)	Solo B [TPH] _{inicial} (mg/kg solo)	Solo B [TPH] _{final} mg/kg solo	% Remoção
			Após lavagem do bolo de filtração com água destilada	
Propanona	150	14 144	3 661	74
Etanol	150		6 299	55
Éter Dietílico	150		3 730	74

Constatou-se que a percentagem de remoção aumenta com a lavagem do bolo de filtração com água destilada. A determinação dos TPH no solo não consegue distinguir claramente quais os hidrocarbonetos referentes ao crude e aos seus derivados dos outros compostos orgânicos. Assim, a presença dos solventes orgânicos utilizados na lavagem afeta a determinação de TPH nos solos pelos kits da RemediAid. Uma segunda lavagem já não tem esse efeito e a percentagem de remoção conserva-se. Isto indica que os solventes orgânicos são removidos do solo com apenas uma lavagem com água destilada.

Os dois co-solventes selecionados para os ensaios seguintes foram a propanona e o éter dietílico, com remoções idênticas.

A solução de lavagem adquiriu diferentes colorações consoante o solvente em estudo e a remoção conseguida – Figura 30.

**Figura 30.** Soluções de lavagem, etanol, propanona e éter dietílico, respetivamente.

A gradação de cores é evidente. Pensou-se que o éter dietílico fosse aquele com maior remoção de TPH do solo, pela sua intensa coloração. No entanto, isto não se veio a verificar, tendo a propanona e o éter dietílico capacidades de remoção idênticas.

4.3.2 Composição da mistura extractante

Lavou-se o Solo A e B com uma solução de lavagem (água e co-solvente), variando as concentrações do co-solvente. Os resultados obtidos estão expressos nas tabelas abaixo – Tabela 13, 14, 15 e 16.

Tabela 13. Resultados da lavagem do solo A com propanona em percentagens variadas.

Solo A	Lavagem com co-solvente propanona			Após lavagem do bolo filtrado com água destilada	
	Propanona %	[TPH] _{final} (mg/kg solo)	Remoção %	[TPH] _{final} (mg/kg solo)	Remoção %
10 845	20	9 201	15	7 904	27
	10	10 341	5	9 563	12
	0	10 577	3	-	-

Tabela 14. Resultados da lavagem do solo B com propanona em percentagens variadas.

Solo B	Lavagem com co-solvente propanona			Após lavagem do bolo filtrado com água destilada	
	Propanona %	[TPH] _{final} (mg/kg solo)	Remoção %	[TPH] _{final} (mg/kg solo)	Remoção %
14 144	20	11 301	20	10 216	28
	10	12 376	12	11 924	16
	0	13 222	7	-	-

Tabela 15. Resultados da lavagem do solo A com éter dietílico em percentagens variadas.

Solo A	Lavagem com co-solvente éter dietílico			Após lavagem do bolo filtrado com água destilada	
	Éter dietílico %	[TPH] _{final} (mg/kg solo)	Remoção %	[TPH] _{final} (mg/kg solo)	Remoção %
10 845	10	7 615	30	6 960	36
	0	10 577	3	-	-

Tabela 16. Resultados da lavagem do solo B com éter dietílico em percentagens variadas.

Solo B	Lavagem com co-solvente éter dietílico			Após lavagem do bolo filtrado com água destilada	
	Éter dietílico %	[TPH] _{final} (mg/kg solo)	Remoção %	[TPH] _{final} (mg/kg solo)	Remoção %
14 144	10	12 376	12	11 572	18
	0	13 222	7	-	-

Para uma melhor visualização e comparação entre as diferentes lavagens, representou-se graficamente as remoções obtidas – Figura 31 e 32.

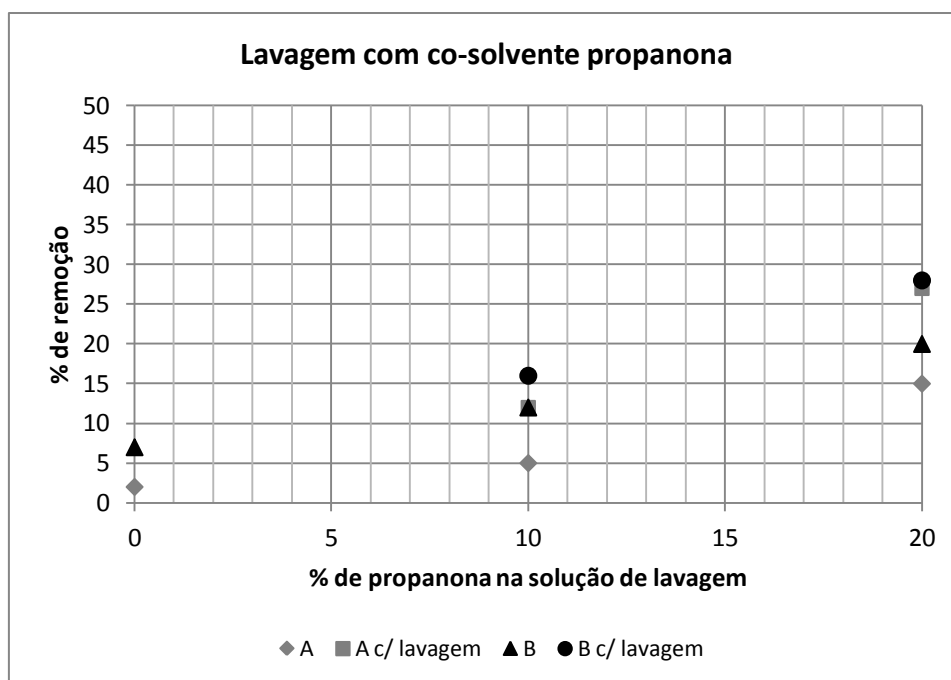


Figura 31. Lavagem do solo A e B com co-solvente propanona.

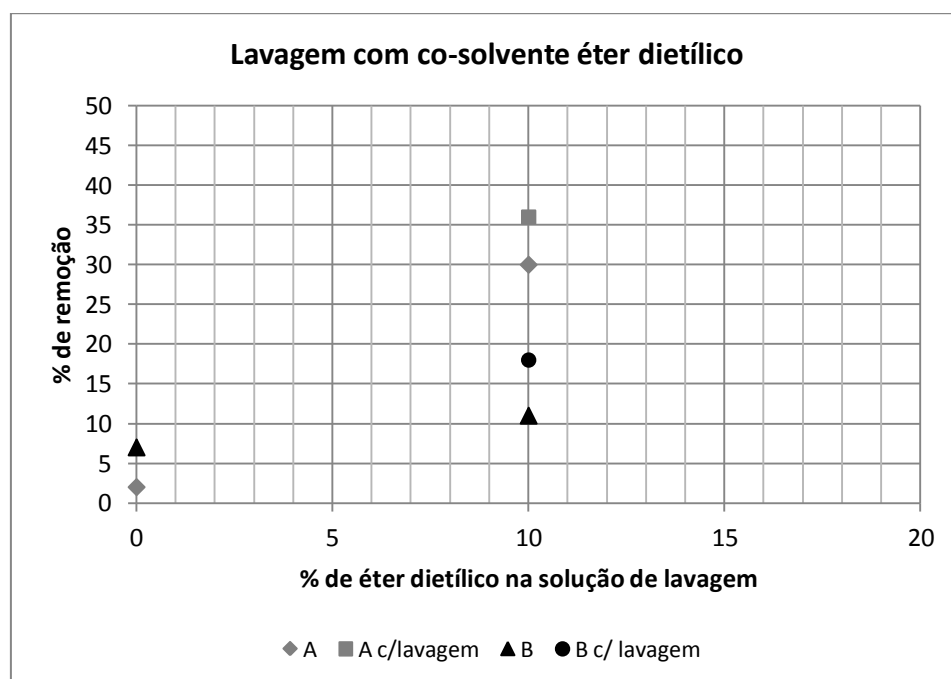


Figura 32. Lavagem do solo A e B com co-solvente éter dietílico.

Mais uma vez comprova-se que a posterior lavagem do solo com água destilada aumenta a remoção conseguida anteriormente. Esta lavagem remove tanto a propanona como o éter dietílico do solo e, por isso, reduz a interferência na medição dos TPH no solo.

Em ambos os co-solventes e nos dois solos verifica-se que quanto maior a percentagem de co-solvente, maior a remoção de TPH conseguida.

Na lavagem com co-solvente propanona, conseguiu-se uma maior remoção para o solo B, com um máximo de 28% de TPH removidos. No Solo A a remoção máxima obtida foi de 27%. Na lavagem com co-solvente éter dietílico, conseguiu-se uma maior remoção para o Solo A, com um máximo de 36% de TPH removidos. No Solo B a remoção máxima obtida foi de 18%. Assim, verifica-se que para o Solo A a remoção máxima dá-se com a lavagem com éter dietílico, enquanto para o Solo B se dá com propanona.

Numa situação real, estas lavagens isoladas de outro tratamento não têm a capacidade de resolver o problema da contaminação. Os solos inicialmente estavam muito contaminados, mas após estas lavagens o seu grau de contaminação ainda é elevado.

4.3.3 Concentração em TPH na solução de lavagem (fase líquida)

A determinação em TPH na solução de lavagem pelo procedimento 5520 A (Óleos e Gorduras) sugerido no livro “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (Clesceri, Greenberg et al. 1998) revelou algumas dificuldades para este tipo de amostras.

O volume da solução de lavagem foi, em alguns casos, menor do que o necessário (100 mL), daí a necessidade de fazer algumas diluições. No entanto, no caso da lavagem apenas com éter dietílico, isto não foi possível por este ser insolúvel em água nestas proporções. Além disso, não foi visível a separação da fase orgânica após a agitação (extração líquido-líquido). No caso da lavagem com etanol, o ensaio também não foi realizável. Também aqui não houve distinção da fase orgânica após a agitação. A Figura 33 ilustra o sucedido.



Figura 33. Extração líquido-líquido da solução obtida após lavagem do solo B com etanol e éter dietílico, respectivamente.

Os ensaios com as soluções de lavagem em que se usou propanona correram normalmente. Na Tabela 17 expressam-se os valores obtidos. Não foram realizados ensaios a todas as soluções de lavagem devido à falta de tempo e recursos.

Tabela 17. Concentração em TPH na solução de lavagem após lavagem do solo.

Solo	% de propanona na solução de lavagem	[TPH] fase líquida (mg/L)
A	100	1 663,0
	20	n.d.
	10	77,7
	0	14,2
B	100	2 824,0
	20	n.d.
	10	52,0
	0	8,0

n.d. – não determinado

Verifica-se que a transferência da contaminação em TPH do solo para a fase líquida ocorre e é tanto maior quanto maior é a percentagem de co-solvente na solução de lavagem.

5. CONCLUSÕES

As amostras recolhidas na refinaria e alvo deste estudo revelam que o solo nas zonas de proteção dos tanques de armazenamento de crude da refinaria estão contaminados por produtos petrolíferos, sendo o nível de contaminação muito elevado. A concentração média em TPH (Hidrocarbonetos Petrolíferos Totais) é de 10 845 mg/kg solo para o Solo A e de 14 144 mg/kg solo para o Solo B.

Da caracterização físico-química dos dois solos assinala-se a significativa percentagem de matéria orgânica (2,9% no Solo A e 3,6% no Solo B) e a análise granulométrica que mostra que o Solo A é uma areia siltosa e o Solo B uma areia.

A conjugação da granulometria, da fração orgânica e da contaminação propiciou a agregação das partículas de solo, facto que condicionou todo o estudo. A separação por classes granulométricas, utilizando os recursos disponíveis, foi impossível. Por outro lado comprovou-se que a técnica de lavagem de solos não deve ser aplicada a solos com elevada percentagem de material fino e matéria orgânica.

Definiu-se um esquema de lavagem que consistiria na separação do material acima de 2,00 mm, na desfloculação e lavagem do material abaixo e hidrociclonagem da fração fina (abaixo de 0,074 mm). Concluiu-se que o material acima de 2,00 mm estava contaminado, muitas partículas finas estavam na superfície de partículas maiores. A lavagem do material abaixo de 2,00 mm não surtiu qualquer efeito na concentração de TPH no solo. O mesmo se passou com a fração de solo hidrociclada. A separação conseguida no hidrociclone também não foi eficaz, devido sobretudo ao facto de não se conseguir controlar efetivamente a quantidade de água de lavagem a usar na fase anterior e, conseqüentemente, concentração de sólidos no caudal de alimentação do hidrociclone.

Confirmado o facto de que a água não consegue remover grandes quantidades de hidrocarbonetos petrolíferos do solo, testou-se a lavagem com co-solvente. Dos três solventes testados, etanol, propanona e éter dietílico, os que revelaram melhores resultados foram a propanona e o éter dietílico. A lavagem dos solos com co-solvente é tanto mais eficaz quanto maior a concentração do co-solvente. No entanto, numa percentagem de co-solvente razoável à escala industrial (20%), verificou-se que a remoção máxima foi de 40% para o Solo A com propanona e de 36% para o Solo B com éter dietílico.

A dificuldade encontrada na remoção dos hidrocarbonetos petrolíferos, mesmo com a adição de um co-solvente, deve-se também ao facto de o solo ter uma contaminação de crude real com uma “idade” desconhecida (e não simulada em laboratório que teria “idade” zero).

Para estes dois solos em estudo e para esta contaminação, a lavagem de solos ou a lavagem de solos com co-solvente (propanona e éter dietílico) isoladamente não conseguem atenuar a contaminação para níveis aceitáveis. A técnica de lavagem de solos ou lavagem de solos com co-solvente tem que ser acompanhada de outra(s) técnica(s) que permita(m) uma remoção mais expressiva da contaminação.

6. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

Para obter uma maior representatividade dos solos contaminados da refinaria, seria aconselhável uma recolha de várias amostras de solo de maiores dimensões, abrangendo mais pontos da refinaria com diferentes tipos de contaminação. Assim, ter-se-iam mais solos e com diferentes graus de contaminação e composição variada.

Na lavagem de solos com co-solvente, seria interessante testar outros co-solventes ou até uma mistura de co-solventes. Para cada um isoladamente, ou para uma mistura de co-solventes, seria feito o estudo das cinéticas de absorção e dessorção do contaminante na fase orgânica e o estudo do número de contactos. Técnicas complementares e/ou alternativas podem ser a extração por solvente em polpa e o uso de membranas líquidas emulsionadas.

Outros aditivos à lavagem de solos a estudar poderiam ser surfactantes.

O tratamento da solução de lavagem seria outro tema a estudar, visto ser também fulcral o seu tratamento.

7. BIBLIOGRAFIA

ATSDR (1999). Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). -, Agency for Toxic Substances and Disease Registry - U.S. Department of Health and Human Services.

ATSDR (2004). Interaction profile for Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX). Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry - U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

AZUR_Environmental (-). RemediAid Total Petroleum Hydrocarbon Test Kit - Test Procedure TPH001. Berkshire, AZUR Environmental Ltd.

Bhandari, A., D. C. Dove, et al. (1994). "Soil Washing and Biotreatment of Petroleum-Contaminated Soils." *Journal of Environmental Engineering* 120(5): 1151-1169.

Carlson, C. (2007). Derivation methods of soil screening values in Europe - A review and evaluation of national procedures towards harmonisation, European Commission, Joint Research Centre, Ispra. EUR 22805-EN: 306 pp.

CCE (2002). Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões. Para uma estratégia temática de protecção do solo. COM(2002) 179 final. Bruxelas, Comissão das Comunidades Europeias.

CCE (2006). Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões. Estratégia temática de protecção do solo. COM(2006) 231 final. Bruxelas, Comissão das Comunidades Europeias.

CETESB (2001). Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo, CETESB e GTZ.

Chapman, P. M. (2007). "Determining when contamination is pollution — Weight of evidence determinations for sediments and effluents." *Environment International* 33(4): 492-501.

CIGAR (2007). Portable Analytical X-Ray Dispersive Energy Fluorescence Spectrometer Innov-X System. <http://paginas.fe.up.pt/~cigar/html/equipamento.html> (acedido em Junho de 2012), CIGAR – Centro de Investigação em Geo-Ambiente e Recursos.

CLARINET (2002). Sustainable Management of Contaminated Land: An Overview. Wien, Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies; Austrian Federal Environment Agency.

Clesceri, L. S., A. E. Greenberg, et al. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, American Public Health Association.

Costa, J. B. (1999). Caracterização e constituição do solo. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.

Currie, J. M. (1973). Unit Operation in Mineral Processing. -, CSM Press.

Das, B. M. (2007). Fundamentos de Engenharia Geotécnica. São Paulo, Thomson Learning.

DENR (2003). Guidelines for Ex-Situ Petroleum Contaminated Soil Remediation. Carolina do Norte, Department of Environment and Natural Resources - Division of Waste Management - Underground Storage Tank Section.

Deuren, J. V., Lloyd, T., Chhetry, S., Liou, R., Peck, J. (2002). Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, 4th Edition, Platinum International, Inc., U.S. Army Environmental Center.

EPA (2001). Innovative Technology Verification Report: Field Measurement Technologies for Total Petroleum Hydrocarbons in Soil. CHEMetrics, Inc., and AZUR Environmental Ltd - RemediAid™ Total Petroleum Hydrocarbon Starter Kit. Washington DC, US Environmental Protection Agency. EPA/600/R-01/082.

EPA (2003). Annual Status Report (ASR) Remediation Database, US Environmental Protection Agency (EPA), U.S. Department of Defense (DoD), U.S. Department of Energy (DOE).

EPA (2007). Field portable x-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentration in soil and sediment. -, US Environmental Protection Agency. Method 6200.

Esposito P., H., J., Locke, B., Taylor, M., Szabo, M., Thumau, R., Rogers, C., Traver, R., Bartha, E. (1989). "Results of Treatment Evaluations of a Contaminated Synthetic Soil." Air and Waste Management Association 39(3): pp. 294-304.

Fang, H. Y. (1997). Introduction to Environmental Geotechnology. New York, CRC Press.

Feng, D., L. Lorenzen, et al. (2001). "Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods." *Minerals Engineering* 14(9): 1093-1100.

Fernandes, M. M. (2006). *Mecânica dos solos: conceitos e princípios fundamentais*. Porto, FEUP Edições.

Fiúza, A. (2009a). *Reabilitação de Solos e Aquíferos Contaminados*. Porto, FEUP Edições.

Fiúza, A. (2009b). "Considerações sobre Tecnologias de Reabilitação de Solos Contaminados." *Indústria e Ambiente* 54.

Ginn, J. S., Boulding, J.R. (2003). *Remediation of Contaminated Soils. Practical Handbook of Soil, Vadose Zone, and Ground-Water Contamination - Assessment, Prevention, and Remediation, Second Edition*, CRC Press.

Griffiths, P. (1983). "Fourier transform infrared spectrometry." *Science* 222(4621): 297-302.

Hillel, D. (2004). *Introduction to environmental soil physics*. California, Elsevier Academic Press.

ISO (1996). *International Standard: Soil Quality - Vocabulary. Part 1: terms and definitions relating to the protection and pollution of the soil. ISO 11074-1*, International Standard Organisation.

Jones, J. B. (2001). *Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis*, CRC Press.

Jorge, C. R. (2001). *Contaminação/Descontaminação de solos com gasolina - Influência das características do solo*. Tese de Doutoramento em Ciências de Engenharia, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Klute, A. and A. L. Page (1982). *Methods of Soil Analysis: Chemical and microbiological properties*, American Society of Agronomy.

Kuhlman, M. I. and T. M. Greenfield (1999). "Simplified soil washing processes for a variety of soils." *Journal of hazardous materials* 66(1-2): 31-45.

Lighty, J. S., G. D. Silcox, et al. (1990). "Fundamentals for the thermal remediation of contaminated soils. Particle and bed desorption models." *Environmental science & technology* 24(5): 750-757.

LNEC-Portugal (1967). *Solos - Preparação por via seca de amostras para ensaios de identificação*. Especificação LNEC. Lisboa, Laboratório Nacional d Engenharia Civil. E 195-1967

LNEC-Portugal (1971). Solos análise granulométrica por peneiração húmida. Especificação LNEC. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil. E 239-1970 (redacção provisória).

Loehr, R. (1999). "Environmentally Protective Endpoints: An Important Component of Risk-Based Site Remediation Decisions " Environmental Regulation and Permitting Vol. 9: pp. 45-50.

McCain, W. D. (1990). The Properties of Petroleum Fluids. Tulsa, PennWell Books.

Mineiro, A. J. C. (1978). Mecânica dos solos e fundações. Lisboa, Academia Militar.

Mozley (-). Operating Manual C124 Two Inch Hydrocyclone. Cornwall, Richard Mozley Limited.

Nash, J., Traver, R.P. (1988). Field application of pilot soil washing system, EPA Document No. EPA/68-03-3450. Cincinnati OH, Office of Research and Development, U.S. EPA.

Nash, J. H. (1987). Field studies of in situ soil washing, EPA Document No. EPA/600/2-87/110. Washington D.C., Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. EPA.

Nathanail, C. P., Bardos, P. (2004). Reclamation of Contaminated Land, Wiley.

Newman, M. C. and M. A. Unger (2003). Fundamentals of Ecotoxicology, 2nd Edition. -, Lewis Publishers.

Nunno T.J., H., J.A., Pheiffer, T.H. (1988). Assessment of International Technologies for Superfund Applications, EPA Document No. EPA/540/2-88/003. Washington D.C., Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. EPA.

O'Neil, M. J. (2001). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Merck & Co., Inc.

Pearl, M. (2007). "Understanding Soil Washing." CL:AIRE (Contaminated Land: Applications in Real Environments) TB13.

Pearl, M., Pruijn, M., Bovendeur, J. (2006). "The application of soil washing to the remediation of contaminated soils." Land Contamination & Reclamation 14(3).

Pheiffer, T. H. (1990). "EPA's Assessment of European Contaminated Soil Treatment Techniques." Environmental Program 49: pp. 582-587.

Richard A, G. (1995). "Soil-washing technology and practice." Journal of hazardous materials 40(2): 175-189.

Sánchez, L. E. (1998). A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental. São Paulo, Universidade São Paulo - Escola Politécnica.

Schumacher, B. A. (2002). Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. Washington DC, US Environmental Protection Agency. EPA/600/R-02/069

Sequeira, C. and J. Schreuder (2012). Quantitative Assessment of Human Risk, Ecological Risk and Spreading Risk Related with Soil and Groundwater Contamination. 1st Symposium on Subsoil Characterization and Remediation. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Speight, J. G. (1991). The Chemistry and Technology of Petroleum. New York, Marcel Dekker, Inc.

Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W., Matz, G. (2001). Treatment of Contaminated Soil: Fundamentals, Analysis, Applications, Springer.

Stuart, B. (2000). Infrared Spectroscopy. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc.

Torres, L. G., Climent, M., Saquelares, J., Bandala, E.R., Urquiza, G., Iturbe, R. (2007). "Characterization and treatability of a contaminated soil from an oil exploration zone." International Journal of Environment Science and Technology 4(3): 311-322.

Vallejo, L. I. G. and M. Ferrer (2011). Geological Engineering. Leiden, CRC Press.

Walker, C. H. (2006). Principles of Ecotoxicology, 3rd Edition. Boca Raton, CRC Press - Taylor & Francis Group.

Weisman, W. (1998). Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. Amherst, Amherst Scientific Publishers. Volume 1.

ANEXO A - RETAS DE CALIBRAÇÃO

A.1 Retas de calibração do Carbono Total (CT) e do Carbono Inorgânico (CI) usadas na determinação do Carbono Orgânico Total (COT) por intermédio de um analisador de COT

Para a determinação da reta de calibração de CT foram feitos padrões com glucose (40% de carbono). Na Tabela 18 estão registados os padrões de CT selecionados, as correspondentes massas de glucose e as áreas obtidas.

Tabela 18. Padrões de CT utilizados (em mg) e respetivas áreas obtidas.

Padrões		área
mg CT	mg glucose	
1	2,5	136
10	23,0	952
20	50,0	1869
30	75,0	2822

Com estes dados, traçou-se a reta de calibração da área em função da massa de carbono nos padrões, Figura 34, que assume um comportamento linear, $y = 94,003x$, onde y é a área e x a massa de CT (em mg). O coeficiente de correlação linear (r) é de 0,999.

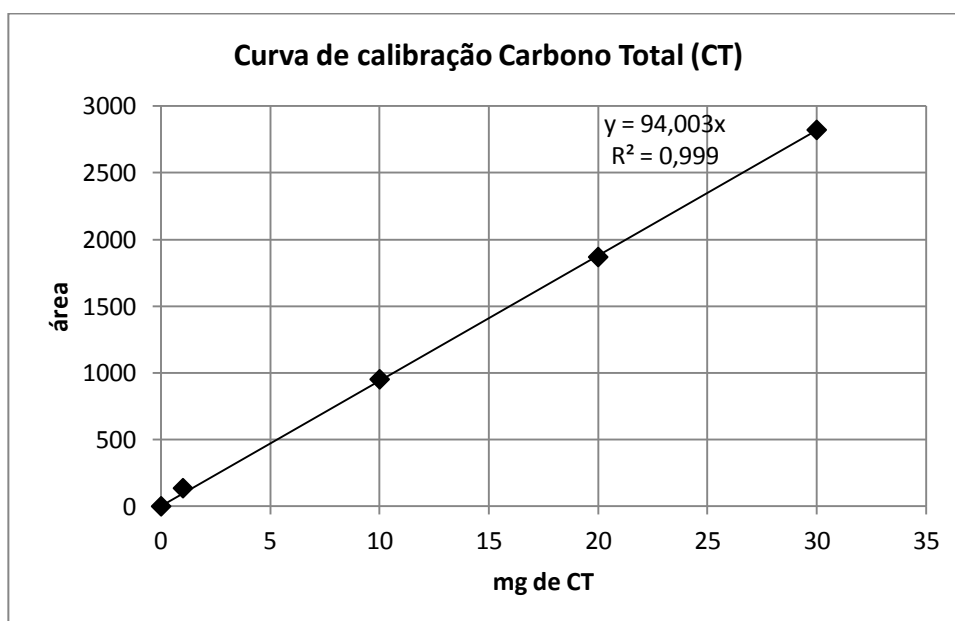


Figura 34. Reta de calibração da área em função da massa de CT nos padrões.

Para a determinação da reta de calibração de Cl foram feitos padrões com carbonato de sódio (11,32% de carbono). Na Tabela 19 estão registados os padrões de Cl selecionados, as correspondentes massas de carbonato de sódio e as áreas obtidas.

Tabela 19. Padrões de Cl utilizados (em mg) e respectivas áreas obtidas.

Padrões		área
mg Cl	mg carbonato de sódio	
1	8,8	98
10	88,3	924
20	176,7	1866

Com estes dados, traçou-se a reta de calibração da área em função da massa de carbono nos padrões, Figura 35, que assume um comportamento linear, $y = 93,126x$, onde y é a área e x a massa de Cl (em mg). O coeficiente de correlação linear (r) é de 1,000.

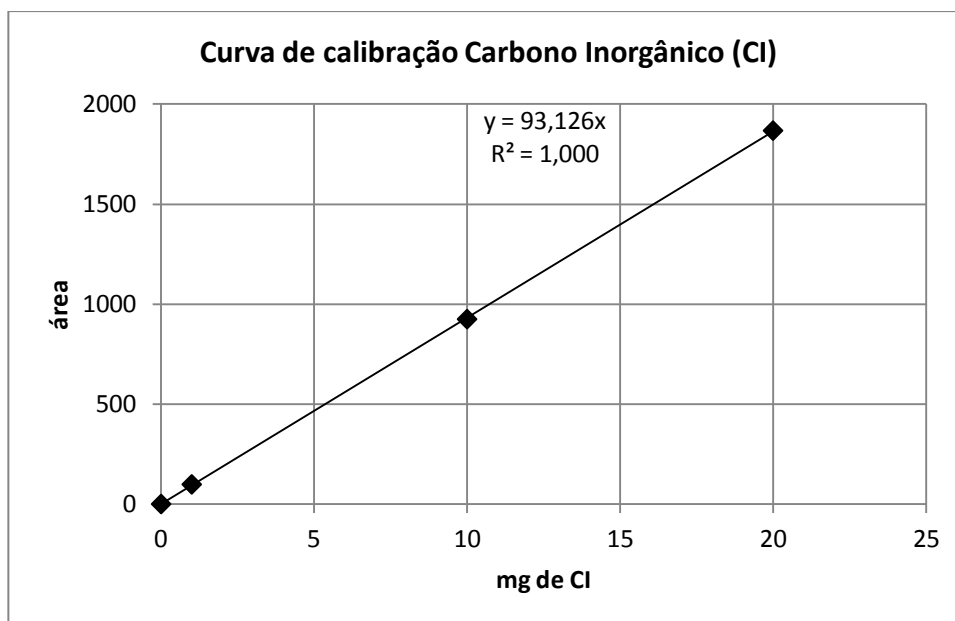


Figura 35. Reta de calibração da área em função da massa de Cl nos padrões.

A.2 Retas de calibração de TPH para determinação por intermédio de um analisador de FTIR

Na Tabela 20 são apresentados os padrões utilizados na calibração bem como as alturas do pico correspondentes. É feita a calibração para a gama alta, gama onde se encontram as amostras em estudo.

Tabela 20. Concentração em TPH dos padrões utilizados e respetiva altura do pico obtida por FTIR.

[TPH] em (mg/L)	Altura
16,376	0,019733
19,651	0,022545
49,128	0,059779
65,504	0,074484
98,256	0,113272
163,76	0,177868

Com estes dados, traçou-se a reta de calibração da altura do pico em função da massa de carbono nos padrões, Figura 36, que assume um comportamento linear, $y = 0,0011x + 0,0037$, onde y é a altura do pico e x a concentração em TPH (em mg/L). O coeficiente de correlação linear (r) é de 0,998.

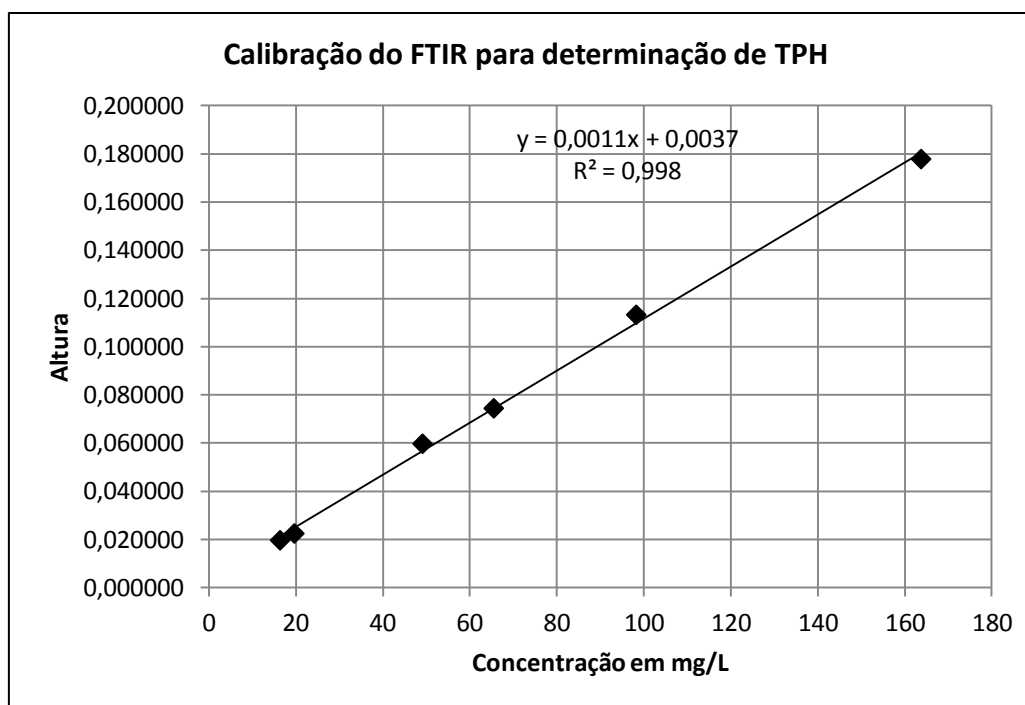


Figura 36. Retas de calibração da altura do pico em função da concentração de TPH (mg/L) nos padrões.

ANEXO B - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DE TPH EM SOLOS USANDO REMEDIAID – TOTAL PETROLEUM HYDROCARBON TEST KIT (DA AZUR ENVIRONMENTAL)

MATERIAL:

- Tubo de reação (tampa branca)
- Tubo de extração (tampa verde)
- Ampola de duas pontas
- Ampola selada em vácuo
- Coluna (plástico)
- Espátula
- Cuvete de pesagem
- Corta-ampolas

EQUIPAMENTO:

- Balança
- Cronómetro
- Colorímetro

REAGENTES:

- Sulfato de sódio anidro (no tubo de reação)
- Diclorometano
- Florisil
- Cloreto de alumínio

PROCEDIMENTO:

- Pesar 5 g de amostra de solo na balança para uma cuvete.
- Colocar a amostra no tubo de reação (tampa branca). Tapar o tubo e agitar de modo a obter uma mistura homogénea.
- Segurar uma ampola de duas pontas verticalmente sobre o tubo e cortar a extremidade superior usando o dispositivo apropriado.
- Inverter cuidadosamente a ampola. Cortar o outro extremo. Deixar o líquido escorrer para o tubo de reação. Tapar o tubo e agitar vigorosamente durante 3 minutos.

- Deixar a mistura repousar, enquanto o solo sedimenta. Este passo deve ter uma duração de 2 minutos.
- Decantar o sobrenadante para um tubo de extração (tampa verde), evitando um possível arrastamento de solo. Tapar o tubo e agitar durante 1 minuto. Esperar aproximadamente 2 minutos para que o florissil sedimente.
- Retirar a tampa do tubo de extração. Colocar no seu lugar uma rolha com uma abertura no centro.
- Colocar a coluna na extremidade da ampola selada em vácuo e enroscar.
- Inserir o conjunto coluna-ampola na abertura do tubo de extração, até à marcação azul existente na ampola. Segurar o tubo e ao mesmo tempo inclinar ligeiramente a ampola para um dos lados de modo a quebrar-lhe a ponta. A fase líquida irá ser extraída lentamente para o interior da ampola. Quando o fluxo parar, remover cuidadosamente o conjunto coluna-ampola do tubo de extração.
- Colocar uma tampa de silicone na ampola.
- Inverter a ampola a cada 2 minutos durante 10 minutos;
- Deixar repousar a ampola aproximadamente 10 minutos, de modo a que os cristais formados sedimentem.
- Ligar o colorímetro. Premir o botão “ON-OFF”; quando o ecrã mostrar “----”, o equipamento está operacional.
- Colocar o branco no compartimento de leitura. Tapá-lo com uma cápsula. Pressionar o botão “ZERO”. No mostrador aparecerá, por instantes, “SIP” seguindo-se “0,0”.
- Retirar o branco e inserir a ampola com a amostra. Tapar com a cápsula. Carregar em “READ”. O ecrã mostrará “SIP” por instantes e em seguida efetuará a leitura expressa em valores de absorvância.

A Figura 37 é uma representação do procedimento acima descrito.

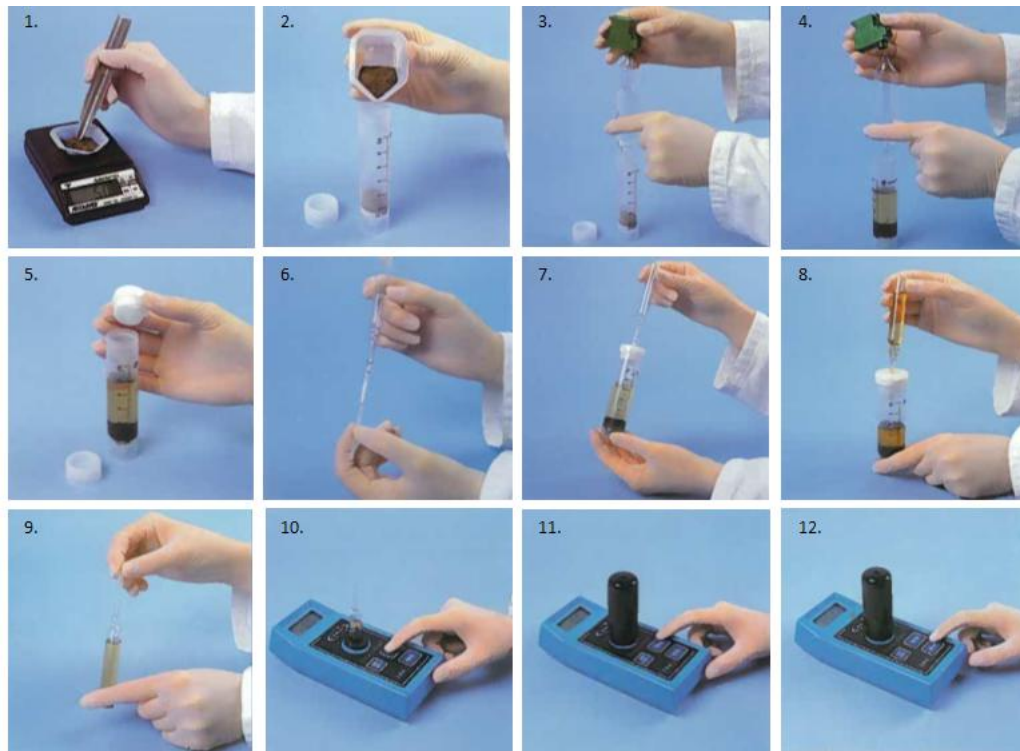


Figura 37. Procedimento experimental para a determinação de TPH em solos usando os kits RemediAid.

Adaptado de (AZUR_Environmental -)

CÁLCULOS:

Calcular a concentração de TPH no solo pela seguinte fórmula:

$$\frac{mg\ TPH}{kg\ solo} = \frac{[(A \times S) - I] \times V}{W} \quad (3)$$

Em que,

A = Absorvância

S = Declive para uma mistura específica de hidrocarbonetos (tabela seguinte)

I = Ordenada na origem para uma mistura específica de hidrocarbonetos

V = Volume de extracção, em L (20 mL = 0,020 L)

W = Massa da amostra de solo, em kg (1 g = 0,001 kg)

Tabela 21. Fatores de resposta (declive e ordenada na origem) para os hidrocarbonetos mais comuns.

Hidrocarboneto	Declive S	Ordenada na origem I
Gasolina sem chumbo	94,8	1,9
Gasolina alterada	93,6	3,3
Gasóleo	228,7	8,1
Crude	196,6	5,1
Óleo de lubrificação	581,4	41,9
BTEX	39,0	1,2
Gasolina com chumbo	124,8	7,0
PAH (mistura de 18 componentes)	18,2	0,5
Desconhecido	129,6	4,4

ANEXO C – DADOS DAS CURVAS GRANULOMÉTRICAS

Seguem-se as tabelas com os dados que deram origem às curvas granulométricas do solo A e B. Para cada um são apresentados os valores obtidos na peneiração por via húmida e seca e seguidamente a curva completa com os dados da análise pelo granulómetro com o material desfloculado.

Tabela 22. Resultado da peneiração por via húmida e seca para o Solo A.

Peneiração húmida		Peneiração seca	
Diâmetro das partículas (mm)	% de passados	Diâmetro das partículas (mm)	% de passados
9,500	100,00	9,500	100,00
4,750	93,07	4,750	92,80
2,360	88,26	1,700	83,77
0,850	72,80	0,850	69,21
0,425	60,48	0,425	45,87
0,212	47,32	0,300	36,79
0,106	39,79	0,212	29,54
0,075	36,21	0,150	21,37
		0,106	16,77
		0,075	12,55

Tabela 23. Resultado da peneiração por via húmida e seca para o Solo B.

Peneiração húmida		Peneiração seca	
Diâmetro das partículas (mm)	% de passados	Diâmetro das partículas (mm)	% de passados
9,500	100,00	9,500	100,00
4,750	97,17	4,750	95,07
2,360	90,37	1,700	88,92
0,850	77,75	0,850	79,05
0,425	58,22	0,425	50,15
0,212	39,54	0,300	22,26
0,106	24,84	0,212	13,09
0,075	19,73	0,150	7,35
		0,106	2,11
		0,075	0,40

Tabela 24. Dados obtidos pelo granulômetro e pela peneiração húmida do solo A e B, resultam na curva granulométrica característica dos dois solos.

	Solo A	Solo B		Solo A	Solo B
Diâmetro das partículas (mm)	% de passados	% de passados	Diâmetro das partículas (mm)	% de passados	% de passados
0,000010	0,00	0,00	0,005012	3,46	1,43
0,000011	0,00	0,00	0,005754	4,07	1,65
0,000013	0,00	0,00	0,006607	4,75	1,89
0,000015	0,00	0,00	0,007586	5,48	2,15
0,000017	0,00	0,00	0,008710	6,27	2,44
0,000020	0,00	0,00	0,010000	7,11	2,75
0,000023	0,00	0,00	0,011482	8,00	3,10
0,000026	0,00	0,00	0,013183	8,95	3,47
0,000030	0,00	0,00	0,015136	9,97	3,89
0,000035	0,00	0,00	0,017378	11,06	4,34
0,000040	0,00	0,00	0,019953	12,24	4,85
0,000046	0,00	0,00	0,022909	13,53	5,40
0,000052	0,00	0,00	0,026303	14,96	6,01
0,000060	0,00	0,00	0,030200	16,52	6,68
0,000069	0,00	0,00	0,034674	18,24	7,43
0,000079	0,00	0,00	0,039811	20,13	8,26
0,000091	0,00	0,00	0,045709	22,18	9,18
0,000105	0,00	0,00	0,052481	24,39	10,17
0,000120	0,00	0,00	0,060256	26,72	11,23
0,000138	0,00	0,00	0,069183	29,16	12,34
0,000158	0,00	0,00	0,079433	31,66	13,45
0,000182	0,00	0,00	0,091201	34,17	14,52
0,000209	0,00	0,00	0,104713	36,65	16,52
0,000240	0,00	0,00	0,120226	39,03	19,37
0,000275	0,00	0,00	0,138038	41,31	22,11
0,000316	0,00	0,00	0,158489	43,46	25,79
0,000363	0,00	0,00	0,181970	45,54	28,76
0,000417	0,00	0,00	0,208930	47,59	31,52
0,000479	0,00	0,00	0,239883	49,73	35,01
0,000550	0,00	0,00	0,275423	52,03	39,93
0,000631	0,02	0,00	0,316228	54,56	44,66
0,000724	0,07	0,00	0,363078	57,36	48,74
0,000832	0,14	0,00	0,416869	60,41	52,76
0,000955	0,22	0,02	0,478630	63,63	57,12
0,001096	0,32	0,08	0,549541	65,91	61,79
0,001259	0,42	0,14	0,630957	68,12	66,67
0,001445	0,55	0,22	0,724436	70,71	70,96
0,001660	0,70	0,30	0,831764	72,78	74,84
0,001905	0,87	0,40	0,954993	75,20	77,05
0,002188	1,09	0,50	1,096478	77,19	79,86
0,002512	1,34	0,62	1,258925	78,52	81,87
0,002884	1,65	0,75	1,445440	79,97	83,65
0,003311	2,01	0,90	1,659587	81,46	85,43
0,003802	2,43	1,06	1,905461	82,90	87,60
0,004365	2,91	1,23	2,360000	85,26	90,37

A tabela abaixo mostra os valores que deram origem às curvas granulométricas do *overflow* e *underflow* no ensaio de hidrociclonagem do solo A e B.

Tabela 25. Análise granulométrica do *overflow* e *underflow* da hidrociclonagem do Solo A e B.

Diâmetro das partículas (mm)	Solo A		Solo B	
	Overflow	Underflow	Overflow	Underflow
	% de passados	% de passados	% de passados	% de passados
0,000010	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000011	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000013	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000015	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000017	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000020	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000023	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000026	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000030	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000035	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000040	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000046	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000052	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000060	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000069	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000079	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000091	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000105	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000120	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000138	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000158	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000182	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000209	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000240	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000275	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000316	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000363	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000417	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000479	0,00	0,00	0,09	0,00
0,000550	0,14	0,11	0,34	0,12
0,000631	0,38	0,28	0,79	0,31
0,000724	0,71	0,53	1,40	0,56
0,000832	1,13	0,81	2,19	0,85
0,000955	1,63	1,14	3,19	1,17

Diâmetro das partículas (mm)	Solo A		Solo B	
	Overflow	Underflow	Overflow	Underflow
	% de passados	% de passados	% de passados	% de passados
0,001096	2,24	1,50	4,42	1,52
0,001259	2,98	1,91	5,95	1,89
0,001445	3,90	2,36	7,84	2,31
0,001660	5,02	2,89	10,16	2,78
0,001905	6,39	3,49	12,94	3,32
0,002188	8,04	4,18	16,21	3,96
0,002512	9,98	4,98	19,94	4,72
0,002884	12,21	5,92	24,08	5,64
0,003311	14,75	6,99	28,56	6,75
0,003802	17,57	8,24	33,26	8,07
0,004365	20,66	9,67	38,09	9,64
0,005012	23,99	11,31	42,91	11,47
0,005754	27,53	13,18	47,63	13,57
0,006607	31,24	15,30	52,16	15,94
0,007586	35,11	17,67	56,45	18,55
0,008710	39,09	20,33	60,49	21,39
0,010000	43,16	23,26	64,28	24,43
0,011482	47,31	26,51	67,85	27,66
0,013183	51,51	30,07	71,24	31,06
0,015136	55,75	33,99	74,50	34,66
0,017378	60,02	38,27	77,64	38,49
0,019953	64,30	42,94	80,67	42,59
0,022909	68,56	47,99	83,59	47,01
0,026303	72,77	53,38	86,36	51,78
0,030200	76,85	59,05	88,95	56,88
0,034674	80,74	64,87	91,30	62,25
0,039811	84,36	70,69	93,39	67,78
0,045709	87,64	76,31	95,16	73,30
0,052481	90,51	81,55	96,62	78,60
0,060256	92,92	86,22	97,78	83,48
0,069183	94,88	90,18	98,64	87,74
0,079433	96,39	93,36	99,24	91,27
0,091201	97,50	95,76	99,64	93,98
0,104713	98,29	97,44	99,86	95,92
0,120226	98,82	98,55	99,96	97,15
0,138038	99,17	99,11	99,98	97,83
0,158489	99,38	99,36	99,98	98,03
0,181970	99,52	99,49	99,98	98,03
0,208930	99,62	99,56	99,98	98,03
0,239883	99,71	99,60	99,98	98,03
0,275423	99,78	99,65	99,98	98,03

	Solo A		Solo B	
	Overflow	Underflow	Overflow	Underflow
Diâmetro das partículas (mm)	% de passados	% de passados	% de passados	% de passados
0,316228	99,84	99,71	99,98	98,03
0,363078	99,90	99,79	99,98	98,11
0,416869	99,93	99,86	99,98	98,28
0,478630	99,97	99,93	99,98	98,54
0,549541	100,00	99,98	99,98	98,85
0,630957	100,00	100,00	99,98	99,19
0,724436	100,00	100,00	99,98	99,50
0,831764	100,00	100,00	99,98	99,76
0,954993	100,00	100,00	99,98	99,91
1,096478	100,00	100,00	99,98	99,98
1,258925	100,00	100,00	99,98	99,98
1,445440	100,00	100,00	99,98	99,98
1,659587	100,00	100,00	99,98	99,98
1,905461	100,00	100,00	99,98	99,98
2,187762	100,00	100,00	99,98	99,98
2,511886	100,00	100,00	99,98	99,98
2,884032	100,00	100,00	99,98	99,98
3,311311	100,00	100,00	99,98	99,98
3,801894	100,00	100,00	99,98	99,98
4,365158	100,00	100,00	99,98	99,98
5,011872	100,00	100,00	99,98	99,98
5,754399	100,00	100,00	99,98	99,98
6,606934	100,00	100,00	99,98	99,98
7,585776	100,00	100,00	99,98	99,98
8,709636	100,00	100,00	99,98	99,98
10,000000	100,00	100,00	99,98	99,98