

INTERACÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DA GASOLINA COM TRÊS TIPOS DE SOLOS. PARTE I – DESENVOLVIMENTO DO ESTUDO DE RETENÇÃO

Interaction of gasoline organic compounds with three different soils.
Part I – Retention study development

Celeste Jorge*

Cosme R. Moura**

M. Lurdes Lopes***

António Gomes Coelho****

RESUMO – Este trabalho aborda o comportamento dos compostos indicadores da presença de gasolina (BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) em diversos tipos de solos, na zona não saturada. Mediante simulação laboratorial criaram-se as condições de contacto dos BTEX com três solos diferentes não contaminados, em situação controlada geotécnica e quimicamente, com o objectivo de se estudar o processo de interacção que se estabelece entre as fases existentes nos sistemas considerados. Neste estudo, aspirava-se compreender em que aspecto é que as interacções entre as fases que constituem o sistema do solo podem ser mais ou menos importantes. A simulação laboratorial foi desenvolvida com a pretensão de conhecer o processo de retenção dos contaminantes na fase sólida. Os resultados obtidos permitiram concluir que o papel do teor em água (> 4%) sobrepõe-se ao da mineralogia do solo. A mineralogia dos solos é, particularmente, importante para as condições de solos secos a muito secos, coadjuvada pela concentração dos contaminantes.

SYNOPSIS – This work deals with the problem of gasoline indicator compounds (BTEX – Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes) behavior in different types of soils, in the unsaturated zone. Laboratory simulations were used to create the contamination conditions and to study the interaction processes developed among existing phases in three different soils with BTEX, in controlled geotechnical and chemical condition systems. The simulation aimed at understanding which aspects of the interaction between the phases of the soil are the most important ones. The laboratory simulations for contamination were developed to understand and to predict the contaminant retention process on solid phase. The results obtained concluding that water content (> 4%) plays a role that minimizes the influence of the soil mineralogy. Soils mineralogy is especially important in dry to very dry soil conditions, helped by the concentration of the contaminants.

PALAVRAS CHAVE – Solos contaminados, ensaios laboratoriais, retenção de contaminantes, BTEX.

* Investigadora Auxiliar, Núcleo de Geologia de Engenharia, Departamento de Geotecnia, Laboratório Nacional de Engenharia Civil. E-mail: cjorge@lnec.pt

** Professor Auxiliar, Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. E-mail: cnmoura@fc.up.pt

*** Professora Associada com Agregação, Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. E-mail: lcosta@fe.up.pt

**** Investigador Coordenador (aposentado), Departamento de Geotecnia, Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

1 – INTRODUÇÃO

Durante o Século XX, o comércio de gasolina foi um negócio muito próspero e que foi aumentando à medida que o uso do automóvel se generalizou. Só em Portugal existem pelo menos 5 000 postos de abastecimento de combustíveis recenseados, alguns dos quais bastante antigos e degradados. Considerável parte dos depósitos mais antigos localiza-se em áreas urbanas, frequentemente anexos a garagens e oficinas, que funcionam em caves ou em pisos térreos de edifícios de habitação. Existem ainda catorze áreas de armazenagem separada e duas refinarias, para além da contínua circulação deste tipo de substâncias em veículos de distribuição no território português. O problema de solos contaminados por combustíveis é, por aquilo referido, um tema muito pertinente e actual.

A exposição a estas substâncias voláteis decorre da sua distribuição e transporte através do meio. As diferentes características das substâncias, como a solubilidade, a massa molar e a pressão de vapor, e a natureza das interfaces existentes entre o gás e as outras fases do solo, afectam as taxas de volatilização, de solubilização e de retenção. A forma como se processa o transporte destes contaminantes na fase gasosa é de extrema utilidade para definir as vias que os levam aos receptores. Por sua vez, a solubilização dos contaminantes pode constituir uma ameaça para os aquíferos e, em caso de retenção ao nível das partículas sólidas do solo, esta ameaça pode prolongar-se no tempo, libertando-se, periodicamente, sempre que as condições envolventes o permitam.

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

A adsorção tem um efeito crítico na disponibilidade das substâncias, atrasando o seu transporte, e é um dos processos físico-químicos mais importantes nos solos. Os processos relacionados com a adsorção podem variar desde completamente reversíveis a totalmente irreversíveis. Face ao referido, é evidente que os processos de adsorção/desadsorção são determinantes na escolha de soluções de descontaminação para casos de solos contaminados por gasolina. Daí que se tenha realizado simulação laboratorial para o estudo da interacção dos BTEX com três tipos de solos distintos, tendo por base esses processos.

Neste trabalho abordam-se aspectos como sejam: os solos e a sua contaminação; as características dos indicadores da gasolina; mecanismos de contaminação no solo (com incidência para a adsorção); processos de transformação; processos de transporte e equações de transporte; projecto de um sistema de simulação laboratorial, sua construção e montagem; método analítico para controlo da presença e quantificação dos BTEX; estudo e caracterização dos solos utilizados; simulação laboratorial de contaminação; e conclusões.

2 – SOLO CONTAMINADO POR GASOLINA

2.1 – O solo

Existem várias definições para o termo Solo. Segundo a norma ISO 11074-1 (1996), o solo é a camada mais superficial da crosta da Terra, composta por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos. Do ponto de vista geológico, os solos são meios porosos, constituindo depósitos que podem ter várias origens. Em termos geotécnicos, convém referir que o conceito de solo é diferente do conceito pedológico e do conceito de solo em geral. Em geotecnia, o solo é toda a ocorrência natural de depósitos

brandos ou moles, cobrindo um substrato rochoso. Neste trabalho, esta descrição é importante porque abrange o material a ensaiar. Contudo, é preciso também ter em atenção a entidade mais complexa, porque as diferentes fracções distinguidas num solo são muito importantes nos processos a discutir mais à frente.

As quatro fracções constituintes dos solos são: a matéria mineral, que forma o esqueleto sólido; a matéria orgânica; a água e o ar (atmosfera do solo), que preenchem os vazios. Em termos percentuais, num solo mineral, a matéria mineral deverá ocupar entre 45 a 49%, o ar e a água até cerca de 50% e o teor em matéria orgânica não deverá ultrapassar os 5%. Nesta mistura, a quantidade de finos presentes e o seu tipo são muito importantes, assim como a quantidade e o tipo de matéria orgânica.

Nos solos os fluidos circulam nos vazios interligados (vazios eficazes – V_{ve} [L^3]). Por isso, no âmbito deste trabalho, é importante considerar a porosidade eficaz, n_e [-] (vd. Jorge, 2001).

2.2 – O solo contaminado

O conceito de solo contaminado está relacionado com a existência de actividades que alteram as características do solo natural. As substâncias existentes nesses locais podem ter vários efeitos nocivos e designam-se por contaminantes¹ e/ou por poluentes². Estas substâncias podem ser irritantes ou cáusticas (acrílicos, compostos de crómio, etc.), explosivas (metano, etc.), tóxicas (arsénio, metais pesados, benzeno, sulfureto de hidrogénio, etc.) e cancerígenas/mutagénicas (asbestos, cloreto de vinilo, benzeno, etc.).

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

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

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

¹ Contaminante – Elemento químico, ião ou molécula que tem a possibilidade de causar a curto ou longo prazo problemas na saúde humana ou no ambiente/ecossistemas.

² Poluente – Contaminante presente no meio ambiente a uma concentração em que os níveis quantitativos excedem os valores limites estipulados, existindo um risco significativo para a saúde humana e para o ecossistema.

em caves e garagens dos edifícios de habitação ou escritórios ou, ainda, através das entradas de ar dos sistemas de ventilação dos edifícios.

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

Os métodos para avaliação das condições locais deverão ter em conta os procedimentos convencionais de um estudo geotécnico – recolha de informação, definição do modelo das condições locais (topografia, litologia, hidrogeologia, hidrologia e drenagem), estabelecimento do programa de sondagens ou de pontos para colheita de amostras (solo ou vapor), tratamento laboratorial de amostras (geotécnico e químico), etc., mas com os cuidados adicionais exigidos nestas situações, de modo a evitar: explosões, exposição das equipas de campo e/ou de laboratório a perigos diversos e/ou migração dos contaminantes. Por exemplo, na execução de furos de sondagem para recolha de amostras ou para monitorização deverá ter-se em conta a necessidade de selagem dos furos para evitar a propagação da contaminação e, neste caso, as argilas da selagem devem ser estabilizadas com uma solução de sulfato de cálcio a 0,005 N (McCaulou *et al.*, 1996). Por sua vez, as características físicas do solo deverão ser determinadas em solo não contaminado, obtido nas áreas envolventes que mantenham os padrões qualitativos originais.

Os métodos auxiliares indirectos são de extrema utilidade nesta fase. Os métodos geofísicos (radar de penetração, métodos electromagnéticos, resistividade eléctrica, detecção de metais, métodos sísmicos, métodos magnéticos) têm particular interesse nestes estudos ao permitirem identificar e localizar objectos enterrados, ao ajudarem a definir as condições geológicas e hidrogeológicas e ao delinarem as áreas com contaminação residual (radar e resistividade) (Jorge, 2001).

2.3 – Os contaminantes – BTEX

Para estudar o impacto da gasolina no meio ambiente é usual estudar o impacto dos componentes mono-aromáticos, particularmente benzeno e alquilbenzenos (tolueno, etilbenzeno e xilenos), porque os documentos legislativos que dizem respeito a estas situações e à sua monitorização estão baseados nos limites máximos admissíveis para aqueles compostos. Os BTEX, como são, usualmente, designados, constituem alguns dos principais compostos da gasolina e migram imediatamente através dos meios porosos, são pouco solúveis em água e são altamente tóxicos (API, 1994). Os BTEX são compostos cujas moléculas são: não ionizáveis, não polares e hidrofóbicas. Têm a capacidade de serem adsorvidos na superfície dos minerais e na matéria orgânica do solo, contudo são altamente voláteis. Estes diferentes compostos têm comportamentos distintos em contacto com o solo, que condicionam as velocidades de distribuição e o transporte no meio, e que são em grande parte determinados pelas suas propriedades físico-químicas, que se encontram expostas nos Quadros 1 a 3 (para temperaturas entre 20 e 25°C). O conhecimento das propriedades físico-químicas dos compostos que contaminam o solo é de extrema importância, já que facilita a interpretação dos resultados obtidos durante as fases de avaliação do grau de contaminação de uma dada área e ajuda a compreender a possível repercussão no meio envolvente, além de permitir excluir e seleccionar as tecnologias de tratamento de solos adequadas à situação. Do conhecimento geral, sabe-se que os compostos mais voláteis e mais solúveis são os mais fáceis de remover do solo. Os primeiros, por passarem para a fase gasosa, migram muito facilmente e podem ser removidos por indução de um gradiente de pressão. Os mais solúveis passam para a fase aquosa e são um perigo potencial para os aquíferos.

Quadro 1 – Propriedades físico-químicas dos BTEX (fontes variadas em Jorge, 2001).

Composto	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Const. de Henry ou coef. de partição ar/água		Coef. de adsorção ³ ou coef. de partição c.o./água K _{co} (mL.g ⁻¹) [25°C]	Coef. de partição oct./água	
		H (atm.m ³ .mol ⁻¹) [20-25°C]	H' [20-25°C]		K _{ow}	log K _{ow} [20-25°C]
Benzeno C ₆ H ₆	78,1	5,59x10 ⁻³	0,23	83	132	2,13
Tolueno C ₆ H ₅ - R R = CH ₃	92,1	6,37x10 ⁻³	0,26	300	537	2,70
Etilbenzeno C ₆ H ₅ - R R = CH ₂ CH ₃	106,2	6,43x10 ⁻³	0,27	1100	1410	3,15
o-Xileno C ₆ H ₄ - R' R'' R', R'' = CH ₃	106,2	5,10x10 ⁻³	0,21	830	891	3,12 2,9

c.o. – carbono orgânico; oct. – octanol; const. – constante; coef. – coeficiente.

Quadro 2 – Propriedades físico-químicas dos BTEX (fontes variadas em Jorge, 2001).

Composto	Densidade específica [20°C]	Solubilidade água (mg.L ⁻¹) [20-25°C]	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (atm) [20-25°C]	Biodegradabilidade	Polaridade
Benzeno	0,8787	1780	80	0,10	Aeróbia	Não polar
Tolueno	0,8669	515	111	0,029	Aeróbia /anaeróbia	Não polar
Etilbenzeno	0,8670	152	136	0,0093	Aeróbia	Não polar
o-Xileno	0,8802	175	144	0,0081	Aeróbia	Não polar

Quadro 3 – Propriedades físico-químicas dos BTEX (fontes variadas em Jorge, 2001).

Composto	Difus. no ar- D _{ar} (cm ² .s ⁻¹)	Difus. na água- D _{água} (cm ² .s ⁻¹)	Coefficiente de Permeabilidade na água (cm.h ⁻¹)	Massa volúmica do gás [25°C] (kg.m ⁻³)	Conc. vapor saturada [25°C] (kg.m ⁻³)	Límite mínimo de explosão no ar	Estado físico PTN [1 atm, 0°C]
Benzeno	0,088	9,8x10 ⁻⁶	0,015	1,42	0,40	0,012	Líquido
Tolueno	0,087	8,6x10 ⁻⁶	0,034	1,27	0,14	0,011	Líquido
Etilbenzeno	0,075	7,8x10 ⁻⁶	0,0051	1,22	0,06	0,008	Líquido
o-Xileno	0,078	3,12x10 ⁻⁵	0,049	1,21	0,05	n.d.	Líquido

³ O coeficiente de adsorção pode ser encarado como a medida da tendência para compostos orgânicos serem adsorvidos pelo solo (Lyman *et al.*, 1982), no caso de existir matéria orgânica em quantidade significativa.

3 – COMPORTAMENTO DOS BTEX NO SOLO

3.1 – Migração

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

3.2 – Processos de distribuição no solo

O comportamento dos contaminantes no solo é fortemente influenciado por processos físicos, químicos e microbiológicos que controlam as suas partição, retenção, transformação e mobilidade (cf. Fig. 1). O conhecimento desses processos e da respectiva cinética é essencial para a previsão do comportamento dos contaminantes no solo e para a escolha apropriada de uma possível solução de reabilitação de solo contaminado.

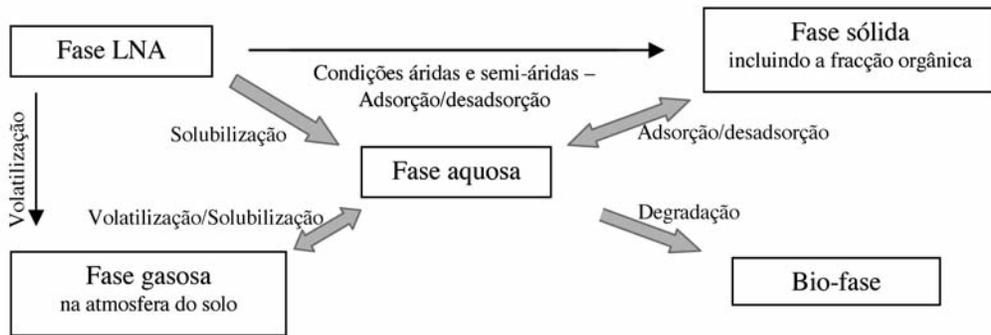


Fig. 1 – Distribuição da gasolina no terreno.

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

As maiores interacções que ocorrem entre os contaminantes e o sistema solo – água do solo ou água subterrânea são processos heterogêneos e incluem: interacções líquido-líquido (LFNA⁴-nível freático); interacções líquido-sólido (a água reage quimicamente com componentes do solo ou contaminantes dissolvidos na água podem reagir com os componentes do solo através de adsorção); interacções líquido-gás (líquidos em fase não aquosa, voláteis, como o benzeno, podem passar à fase

⁴ É um termo usado para salientar as diferenças físicas e químicas entre um hidrocarboneto líquido e a água que resultam numa interface entre dois líquidos imiscíveis.

gasosa na zona não saturada e serem dissolvidos na interface entre o nível freático e a zona não saturada ou na água pelicular) e interações gás-sólido (líquidos em fase não aquosa, voláteis, como o benzeno, podem passar à fase gasosa na zona não saturada e reagirem com a superfície dos minerais, essencialmente, quando o teor em água do solo é muito baixo).

A partição dos contaminantes na fase sólida é, geralmente, designada por adsorção. O termo adsorção é usado sem distinção entre as variantes de processos que nele podem estar incluídas e são quaisquer interações intermoleculares envolvidas na distribuição, a partir das fases aquosa ou gasosa para a fase sólida. Segundo Scheidegger e Sparks (1996), os processos de adsorção são efectivamente os processos físico-químicos mais importantes que ocorrem no solo, que afectam a mobilidade de compostos LFNA e com a maior importância aquando da avaliação do transporte e da sua biodisponibilidade. A adsorção a partir da fase gasosa para as superfícies sólidas é, particularmente, importante no transporte e na biodisponibilidade de compostos orgânicos não polares. No entanto, não tem tido a mesma atenção que a adsorção a partir da fase aquosa.

A adsorção dos compostos orgânicos voláteis nas partículas minerais do solo, a partir da fase gasosa, está muito dependente do teor em água, do tipo de solo e das propriedades químicas do composto (Petersen et al., 1995).

A quantidade de contaminantes adsorvida pode variar bastante com as características do solo (tipo de minerais, teor em matéria orgânica, textura e estrutura). No conjunto são as partículas de maior superfície específica dos solos argilosos ou os agregados e a existência de elevados teores em matéria orgânica que têm maior capacidade de retenção do contaminante e contribuem para a imobilização dos compostos orgânicos.

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

A própria física do processo é complicada. Por exemplo, a adsorção de uma espécie pode resultar na desadsorção de outra, o que se traduz por competição pelos locais de adsorção. Isto é, particularmente, importante no caso das moléculas não polares dos compostos orgânicos e das moléculas polares da água nas superfícies dos minerais. Tal facto pode ser observado entre as moléculas na fase gasosa de ambas as espécies. Ainda que a adsorção na superfície mineral exposta possa ser substancial, é pouco provável que tenha um papel relevante nos sistemas naturais com elevado teor em água. Estudos laboratoriais têm demonstrado que as superfícies hidrofílicas dos minerais se encontram, provavelmente, cobertas por água e a adsorção do composto orgânico decrescerá até ao ponto observado nos sistemas água/solo. No entanto, para a adsorção dos compostos voláteis em solos secos, a maioria do processo ocorre na superfície externa dos minerais, o que retarda, por sua vez, o movimento dos contaminantes (Riser-Roberts, 1998). A Fig. 2 mostra a cobertura das superfícies minerais por moléculas no estado gasoso em função da existência de moléculas de vapor de água.

3.3 – Processos de transformação

Alguns contaminantes orgânicos podem ser transformados por hidrólise⁵, outros sofrem reacções oxidação-redução, enquanto a maioria sofre biodegradação. A actividade microbiológica,

⁵ Um composto reage com a água ou a substância orgânica é decomposta nas suas formas elementares (ex. CH₄ passa a C e H₂).

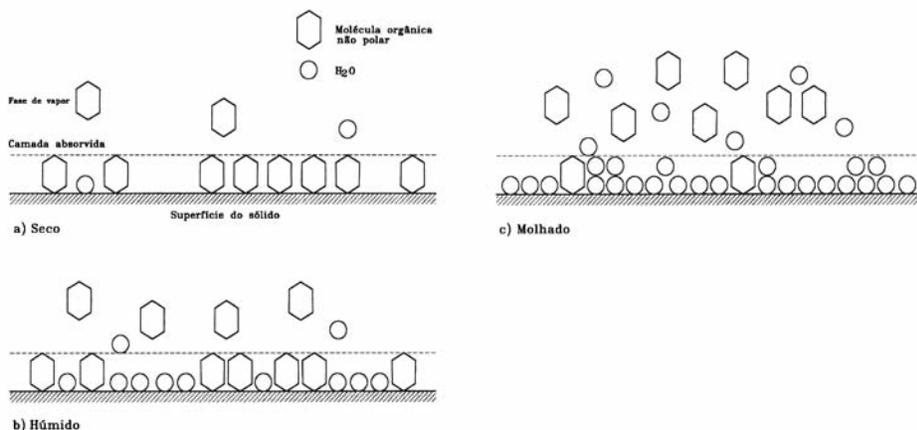


Fig. 2 – Cobertura das superfícies minerais em função do teor em água (adaptado de Riser-Roberts, 1998).

sobre compostos biodegradáveis, é certamente a forma mais importante pela qual os contaminantes são transformados no solo. Em conjunto com a biotransformação, as reacções de oxidação-redução são, provavelmente, dos processos de transformação, mediados biologicamente, mais significativos para a degradação da maioria dos contaminantes orgânicos (consultar Schwarzenbach *et al.*, 1993).

3.4 – Processos de transporte

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

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

O transporte da gasolina no solo é governado por vários factores, dependendo da fase em que esse transporte se efectua. Assim, propriedades como: pressão de vapor, saturação, tensão interfacial e/ou tensão superficial, capacidade de molhagem do fluido, pressão capilar, saturação residual, permeabilidade relativa⁶, solubilidade dos compostos, volatilização, densidade e viscosidade condicionam a disponibilidade e a migração dos contaminantes. Algumas destas propriedades não foram mencionadas no texto, podendo ser consultadas, quer em termos de definição, quer em termos de valores, em Mercer e Cohen (1990). Na Fig. 3 são apresentados com pormenor os processos de difusão na fase aquosa e de advecção na fase gasosa, para um meio poroso com um determinado teor em água.

⁶ Quando existe mais do que um fluido no meio poroso, os fluidos que circulam competem pelos poros. É neste contexto que surge o conceito de permeabilidade relativa, que é a razão entre a permeabilidade efectiva de um fluido, a saturação fixa, e a permeabilidade intrínseca.

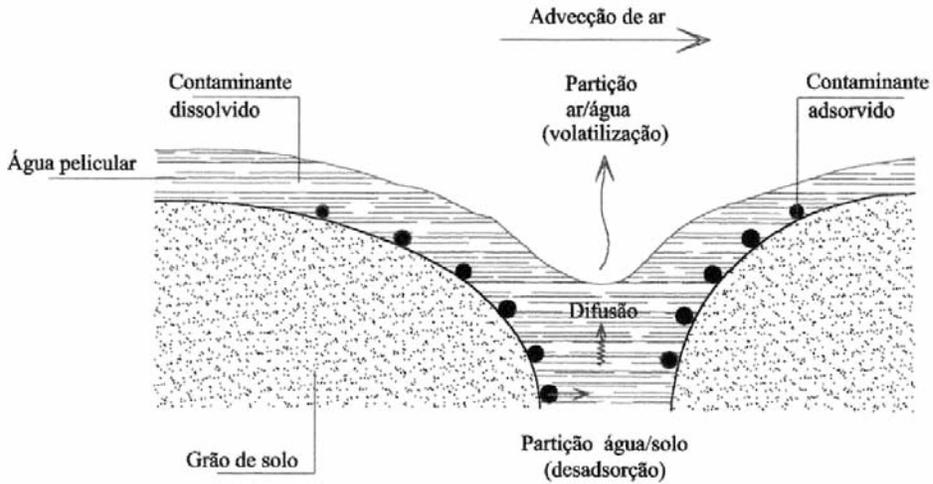


Fig. 3 – Processos de difusão na fase aquosa e de advecção na fase gasosa para um meio poroso.

De seguida, apresentam-se dois tipos de abordagem para descrever algumas das situações mencionadas atrás, a partir do conhecimento de certos parâmetros e da consideração de certos pressupostos, assumindo que não existe LFNA (fase pura do contaminante).

Transporte de contaminante na fase gasosa em meio poroso: advectivo-dispersivo

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

$$= \theta_{\text{ar}} \frac{\partial C_{\text{ar}}}{\partial t} + \theta_{\text{água}} \frac{\partial C_{\text{água}}}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial C_{\text{solo}}}{\partial t}; \quad i, j = x, z \quad (1)$$

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

Transporte da fase gasosa com interacções solo-contaminante: solubilização ou adsorção

$$\theta_{\text{ar}} D_{ij}^h \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial C_{\text{ar}}}{\partial x_j} \right) - \theta_{\text{ar}} v_i \frac{\partial C_{\text{ar}}}{\partial x_i} = R \theta_{\text{ar}} \frac{\partial C_{\text{ar}}}{\partial t} \quad (2)$$

$$R = 1 + \frac{\theta_{\text{água}}}{\theta_{\text{ar}} H'} + \frac{\rho_b K_d}{\theta_{\text{ar}} H'} \quad (2)$$

onde R representa o factor de retardação, ou seja, as entidades que diminuem a quantidade de contaminante na fase gasosa; K_d é o coeficiente de distribuição (a partir da isotérmica de Freundlich) e H' é a constante adimensional da lei de Henry.

4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – Caracterização dos solos ensaiados

4.1.1 – Informações gerais

Neste trabalho foram utilizados três tipos de solos distintos, um de origem sedimentar e dois de natureza residual. O material sedimentar foi adquirido a uma empresa que comercializa sílica, enquanto os solos residuais foram recolhidos em obras em curso, na região do Porto. Os diferentes solos foram caracterizados sob vários aspectos (químico, físico, geológico e microbiológico) em laboratórios de várias instituições e todos eles apresentam um teor em matéria orgânica $< 0,1\%$. Do ponto de vista geotécnico, os solos foram caracterizados nos laboratórios de geotecnia do LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil (solo sedimentar) e da FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (solos residuais). Do ponto de vista hidráulico, os três solos foram estudados em laboratórios do LNEC, onde foram ainda realizadas análises mineralógicas por difractometria de Raios X no Núcleo de Química; ensaios de determinação da superfície específica no Grupo de Estudo de Rochas Ornamentais; e estudo dos materiais a lupa-binocular no Núcleo de Observação. A observação microscópica de lâminas delgadas foi efectuada no Departamento de Geologia da FCUP – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, que preparou as lâminas e facultou os microscópios, assim como o material fotográfico e equipamento para tratar as fotografias. Parte das análises químicas foram realizadas no Departamento de Química da FCUP e as análises microbiológicas foram realizadas no LMI (laboratório de microbiologia) do INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação.

4.1.2 – Areia de Fontainebleau

Este material é constituído por 99,7% de sílica, com elevado grau de uniformidade, correspondendo a um sedimento super maturo de grãos de quartzo. De acordo com a Classificação Unificada de Solos (ASTM D2478-85) este material é uma areia mal graduada – SP, conforme comprovado pela curva granulométrica obtida (Fig. 4). A percentagem de finos, referente ao peneiro nº 200 da série ASTM, é praticamente nula e apenas 6% das partículas têm dimensões compreendidas entre 0,25 e 0,42 mm.

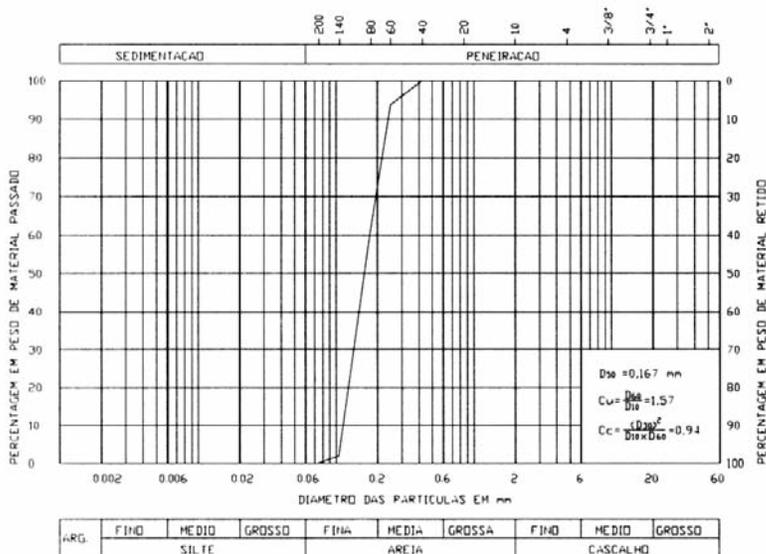


Fig. 4 – Curva granulométrica da areia de Fontainebleau.

De acordo com os ensaios de caracterização realizados em amostras desta areia foi possível definir diversos índices físicos, assim como determinar os pesos volúmicos secos máximo e mínimo (ASTM D4253-93), que são apresentados no Quadro 4.

Quadro 4 – Índices físicos da areia de Fontainebleau.

Índices	Valores
Percentil 10 da distribuição granulométrica, D_{10}	0,115 mm
Percentil 30 da distribuição granulométrica, D_{30}	0,140 mm
Mediana da distribuição granulométrica, D_{50}	0,167 mm
Percentil 60 da distribuição granulométrica, D_{60}	0,181 mm
Coeficiente de uniformidade, C_U	1,57
Coeficiente de curvatura, C_C	0,94
Densidade das partículas sólidas, G	2,65
Peso volúmico das partículas sólidas, γ_s	26,00 kN.m ⁻³
Peso volúmico seco máximo, $\gamma_{d \max}$	17,03 kN.m ⁻³
Peso volúmico seco mínimo, $\gamma_{d \min}$	14,10 kN.m ⁻³
Índice de vazios mínimo, e_{\min}	0,527
Índice de vazios máximo, e_{\max}	0,844

Os resultados das medições da superfície específica realizadas em amostras do material deram valores compreendidos entre 0,17 e 0,26 m².g⁻¹. A avaliação do pH e do Eh, a partir de ensaios de lixiviação, levou a valores de 6,70 e 47±10 mV, respectivamente. E acrescenta-se que este material está isento de matéria orgânica.

Quanto às análises microbiológicas foram identificadas unidades formadoras de colónias de bactérias, mas não foram identificadas unidades formadoras de colónias de fungos.

4.1.3 – Solo residual do granito

O solo residual foi recolhido numa vala a 2-2,5 m de profundidade, na Freguesia de Silva Escura, no Concelho da Maia. Geologicamente enquadra-se no designado “Granito de Ermesinde”. Esta rocha é uma variante do chamado “Granito do Porto” e é um granito alcalino, com moscovite e biotite, de grão fino a médio. Esta formação encontra-se, profundamente, alterada em vastas áreas, apresentando intensa caulnização dos feldspatos.

Com base no estudo mineralógico em lupa binocular, concluiu-se que as amostras apresentam granulometria extensa, com material fino argiloso branco-amarelado, correspondendo a um solo imaturo. Em termos mineralógicos, o mineral predominante é o quartzo (> 50%), o sub-predominante é o feldspato (> 30%), a argila aparece como mineral acessório (< 10%) e as micas aparecem como minerais vestígio – mica preta e mica branca (< 5%). Estes resultados foram confirmados por difractometria de RX.

O material recolhido foi sujeito a ensaios de caracterização física e de classificação, seguindo as especificações vigentes em Portugal. Foram determinados: o peso volúmico das partículas sólidas

(NP-83 – 1965), a análise granulométrica com peneiração e sedimentação de finos (E 196 – 1966) e os limites de consistência, Limite de Liquidez (E 27 – 1954/NP-143 – 1969) e Limite de Plasticidade (E 27 – 1954/NP-143 – 1969). No seguimento destes primeiros ensaios realizaram-se ensaios Proctor (E 197 – 1966). Os resultados dos ensaios são apresentados na Fig. 5 e nos Quadros 5 e 6.

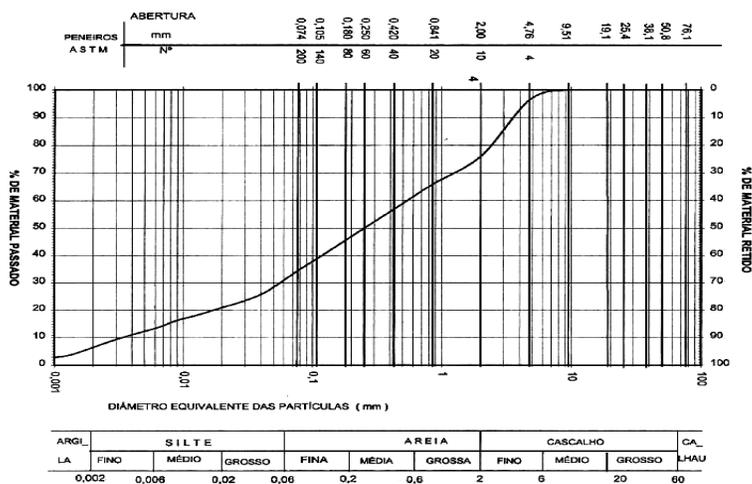


Fig. 5 – Curva granulométrica do solo residual do granito.

Quadro 5 – Índices físicos do solo residual do granito.

Índices	Valores
Percentil 10 da distribuição granulométrica, D_{10}	0,0035 mm
Percentil 30 da distribuição granulométrica, D_{30}	0,0552 mm
Mediana da distribuição granulométrica, D_{50}	0,2580 mm
Percentil 60 da distribuição granulométrica, D_{60}	0,5476 mm
Coefficiente de uniformidade, C_U	156,46
Coefficiente de curvatura, C_C	1,59
Porcentagem acumulada retida no #4	3,57%
Porcentagem acumulada retida no #10	23,94%
Porcentagem que passa no #200	34,10%

Este solo residual bem graduado, de cor amarelada, de acordo com a Classificação Unificada de Solos (ASTM D2487-85) corresponde a uma areia argilosa – SC. A percentagem de finos é superior a 30% e apenas cerca de 6,5% das partículas apresentam dimensões inferiores a 0,002 mm. Por outro lado, pouco mais de 3% do material fica retido no peneiro nº 4 da série ASTM.

Os valores da superfície específica⁷ das diferentes classes dimensionais do solo, nas quais a fracção < 2 mm foi separada, variam entre 2,75 e 2,83 m².g⁻¹. Os valores de pH deste solo residual do granito são referidos como variando entre 3,9 e 4,9. No entanto, a determinação do pH e do Eh,

Quadro 6 – Outros índices físicos do solo residual do granito.

Índices	Valores
Limite de liquidez, w_L	29,1%
Limite de plasticidade, w_p	21,7%
Índice de plasticidade, I_p	7,4%
Média dos pesos volúmicos das partículas, γ_s	26,70 kN.m-3
Peso volúmico seco máximo, $\gamma_{d\ max}$	18,24 kN.m-3
Teor em água óptimo, w_{op}	13,7%
Teor em água in situ, w	13,3%

a partir de ensaios de lixiviação, levou a valores de 6,59 e 43 ± 10 mV, respectivamente. O teor em matéria orgânica determinado é inferior a 0,1%.

Quanto às análises microbiológicas os valores médios dos resultados obtidos são $5,4 \times 10^7$ unidades formadoras de colónias de bactérias e $1,9 \times 10^6$ unidades formadoras de colónias de fungos.

4.1.4 – Solo residual do xisto

O solo residual foi recolhido a 1-1,5 m de profundidade, numa escavação que se efectuou junto a Areias, no Concelho de Gondomar, para a realização da Via Rápida de Gondomar. A formação de micaxisto encontra-se superficialmente alterada, com variações de espessura muito significativas.

Com base no estudo mineralógico em lupa binocular, foi possível concluir que o solo apresenta uma granulometria extensa, com fracção fina avermelhada argilo-ferruginosa, correspondendo a um solo imaturo. Em termos mineralógicos, os minerais primários identificados são: quartzo não alterado como predominante (> 50%), feldspato muito alterado como acessório (< 10%), biotite muito alterada como sub-predominante (> 30%) e moscovite alterada como vestigial (< 5%). O mineral secundário identificado é a argila, em quantidades vestigiais (< 5%), resultante da alteração dos feldspatos e das micas. Estes resultados foram confirmados por difractometria de RX e foram ainda identificados os minerais de origem secundária.

O material recolhido, à semelhança do que aconteceu para o solo residual do granito, foi submetido a ensaios de identificação física e de classificação, seguindo as especificações vigentes em Portugal. Os resultados destes ensaios são apresentados na Fig. 6 e nos Quadros 7 e 8.

Este solo residual, de cor avermelhada, é bem graduado; de acordo com a Classificação Unificada de Solos (ASTM D2487-85) corresponde a areia siltosa com cascalho – SM. A quantidade de finos que passa no peneiro n° 200 da série ASTM é de 21%, com cerca de 4% de partículas de dimensões inferiores a 0,002 mm. Por sua vez, cerca de 17% do material fica retido no peneiro n° 4 da série ASTM.

⁷ O material < 2 mm, dividido em diferentes classes dimensionais, foi reduzido a pó e foi seco a $70 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 48 horas. Cada classe dimensional constituiu uma amostra e, por cada uma delas, foram utilizados dois ou três provetes. O ensaio foi realizado seguindo o procedimento LERO PE-14.

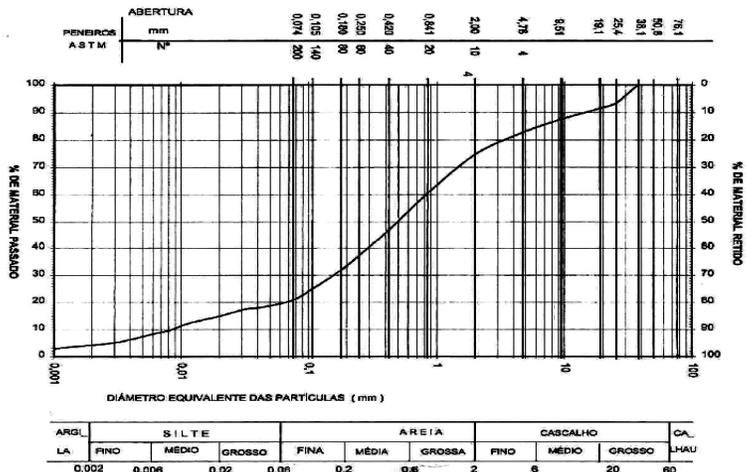


Fig. 6 – Curva granulométrica do solo residual do granito.

Quadro 7 – Índices físicos do solo residual do xisto.

Índices	Valores
Percentil 10 da distribuição granulométrica, D_{10}	0,0086 mm
Percentil 30 da distribuição granulométrica, D_{30}	0,0682 mm
Mediana da distribuição granulométrica, D_{50}	0,4915 mm
Percentil 60 da distribuição granulométrica, D_{60}	0,8285 mm
Coefficiente de uniformidade, C_U	96,34
Coefficiente de curvatura, C_C	0,65
Percentagem acumulada retida no #4	17,00%
Percentagem acumulada retida no #10	25,50%
Percentagem que passa no #200	21,00%

Quadro 8 – Outros índices físicos do solo residual do xisto.

Índices	Valores
Limite de liquidez, w_L	31,3%
Limite de plasticidade, w_p	NP
Índice de plasticidade, I_p	----
Média dos pesos volúmicos das partículas, γ_s	27,3 kN.m ⁻³
Peso volúmico seco máximo, $\gamma_{d\max}$	19,23 kN.m ⁻³
Teor em água óptimo, w_{op}	11,1%
Teor em água in situ, w	10%

Os valores da superfície específica das diferentes classes dimensionais do solo, nas quais a fracção < 2 mm foi separada, variam entre 4,72 e 4,74 m².g⁻¹. Os valores de pH e de Eh deste solo residual, obtidos a partir de ensaios de lixiviação, são 6,59 e 43±10 mV, respectivamente. O teor em matéria orgânica determinado é inferior a 0,1%.

Quanto às análises microbiológicas os valores médios dos resultados obtidos são 4,7x10⁸ unidades formadoras de colónias de bactérias e 3,1x10⁶ unidades formadoras de colónias de fungos.

4.2 – Simulação laboratorial

4.2.1 – Construção de um sistema para simulação da contaminação/descontaminação

Neste trabalho a modelação laboratorial teve por objectivo principal simular os processos que ocorrem durante a contaminação do solo pela presença de uma zona onde existem contaminantes na fase LNA (Líquida Não Aquosa) e que por volatilização e pela existência de um gradiente de pressão migram no solo, já na fase gasosa, interagindo com as partículas sólidas, a matéria orgânica e a água. A modelação laboratorial teve ainda por objectivo simular os processos que ocorrem durante a descontaminação, quando o solo é sujeito a ventilação forçada.

O projecto final do sistema de simulação foi pensado de modo que tivesse várias unidades e que pudesse funcionar durante os períodos quentes e frios a temperatura constante. No Verão, a temperatura era assegurada por um banho onde se mergulhavam apenas os reactores, enquanto que para o Inverno, a Primavera e o Outono foi idealizado um esquema de estufa envolvente de todo o sistema de simulação, com uma fonte de calor termostática para homogeneização e controlo da temperatura do ar.

O sistema de simulação (Figs. 7 e 8) foi projectado com dois troços comuns e três linhas distintas, cada uma ligada a um reactor e individualizadas por válvulas que permitissem o funcionamento do sistema

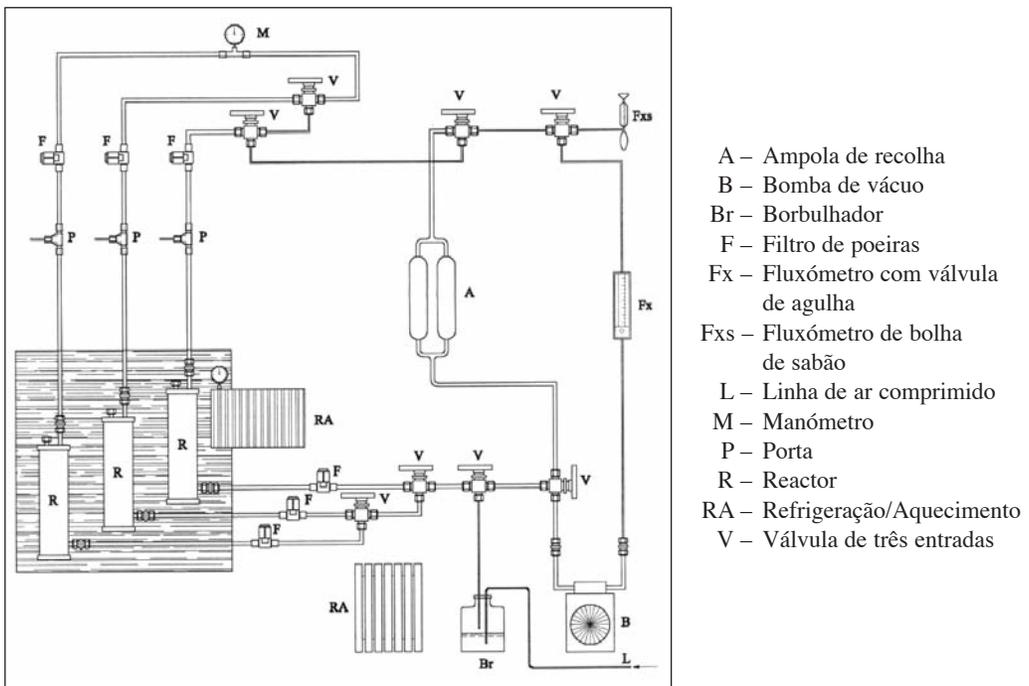


Fig. 7 – Esquema do sistema de simulação.

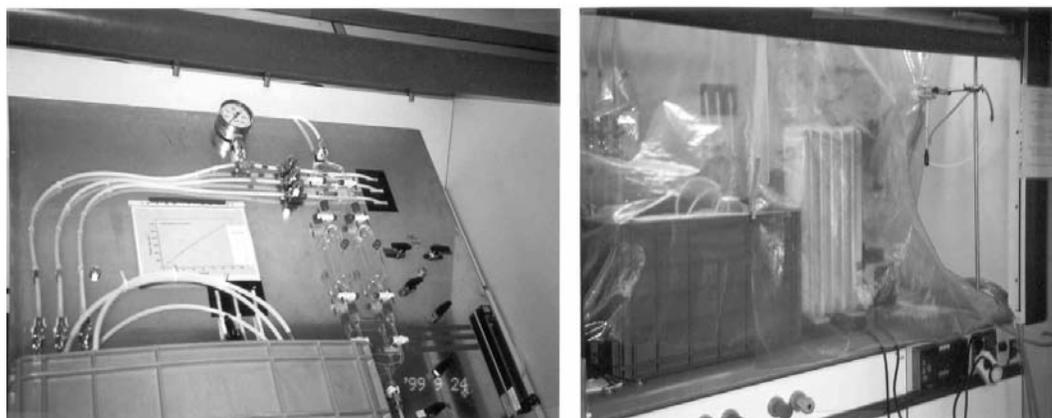


Fig. 8 – Aspecto geral do sistema de simulação.

em circuito fechado ou aberto, conforme se pretendesse simular contaminação ou descontaminação, respectivamente; mas também a selecção de linha e do respectivo reactor a funcionar.

O troço comum mais importante, considerado o coração do sistema, foi projectado com uma bomba de vácuo, um fluxómetro, com uma válvula de agulha para regular o fluxo, e dois níveis de válvulas para seleccionar o modo circuito fechado/aberto e para definir o sentido da circulação do ar no sistema. Posteriormente, este troço foi complementado com uma entrada de ar comprimido, para injeção de ar no sistema, regulada por um manómetro e uma válvula de regulação fina.

Após o sistema ter sido optimizado, procurou-se antecipar as eventuais dificuldades para cada ensaio programado. Apesar do grande cuidado posto em todas as manobras, surgiram durante os ensaios alguns problemas que obrigaram a recorrer a alternativas, que passaram pelo recurso a frascos de vidro e a *vials*.

4.2.2 – Método analítico

O método analítico escolhido para a quantificação dos compostos em estudo designa-se por cromatografia gasosa. A cromatografia gasosa é um processo de separação de componentes individuais de misturas complexas em que o meio de arraste é um gás. O aparelho que realiza cromato-

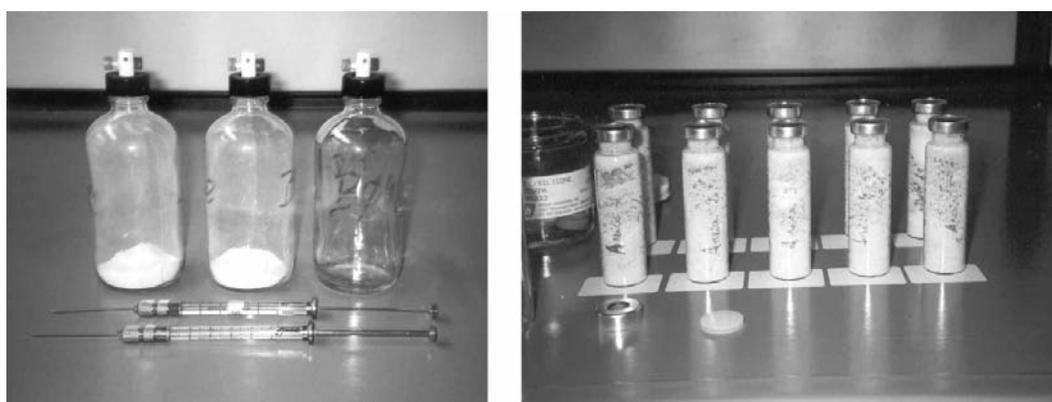


Fig. 9 – a) Ensaio realizados em frascos de 250 mL e seringas para gases com válvula de segurança; b) Ensaio realizados em *vials*.

grafia gasosa designa-se por cromatógrafo e é composto por três partes distintas: o injektor, a coluna e o detector. A amostra é introduzida no injektor onde é sujeita a um fluxo de gás que a arrasta através da coluna de separação. Os compostos existentes na fase percolante gasosa interactivam com a fase estacionária da coluna de forma mais ou menos prolongada, acabando estes por atingir o detector com tempos diferentes, gerando um sinal por cada um deles, proporcional à sua concentração, que depois de tratado produz um registo. A Fig. 10 pretende esquematizar o processo cromatográfico.

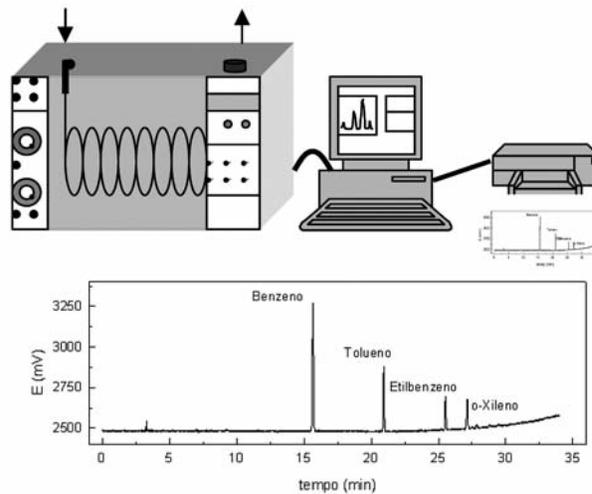


Fig. 10 – Método analítico utilizado na quantificação dos BTEX.

4.2.3 – Simulação da contaminação dos solos

4.2.3.1 – Preparação das amostras de solo

A simulação laboratorial do processo de contaminação do solo, ao longo do estudo desenvolvido, foi uma das tarefas que necessitou de maior envolvimento e de constante atenção. Durante este período, as dificuldades que foram sentidas obrigaram a uma sucessiva adaptação da parte experimental, de modo a levar a cabo o trabalho dentro do intervalo de tempo disponível. Inicialmente, foi pensado proceder, exclusivamente, à contaminação de solos usando os reactores no modo de circuito fechado. No entanto, à medida que se verificou que o tempo dispendido para cada ensaio (sete patamares de contaminação) era demasiado longo e quando houve a adversidade de o diafragma da bomba romper, tendo de se esperar pela reparação, achou-se conveniente prosseguir o trabalho recorrendo a procedimentos alternativos.

Foram nessa altura adquiridos frascos de 250 mL, com válvulas com dois sistemas de septos, e tentou-se completar o estudo da mesma forma como estava a acontecer para os reactores, por contaminação cumulativa e temperatura constante. Mesmo assim, os ensaios estavam a ser demorados e não se tinha a total garantia de ausência de fuga.

O passo seguinte foi decidir usar *vials* de 20 mL, com cápsulas de alumínio e septos apropriados, que permitissem um único equilíbrio de distribuição entre a fase gasosa e a amostra de solo. A amostra de solo era dopada uma única vez e com uma quantidade específica de contaminante. Cada *vial* correspondia a um dos patamares programados para dopar o solo, com concentrações crescentes de contaminante. Esta alternativa apresentou-se bastante satisfatória, só que a quantidade de material de laboratório necessária, assim como manobras, pesagens, acertos de teor em água, encapsulamen-

tos, acondicionamento em condições de temperatura constante, entre outras exigências, obrigou a um trabalho ininterrupto para conseguir controlar todos os aspectos inerentes a estes ensaios.

As amostras de solo foram preparadas de modo a satisfazer os requisitos impostos pelos diferentes tipos de procedimentos experimentais utilizados (reactores, frascos e *vials*) no estudo do contacto dos solos com os BTEX, pelo que houve necessidade de preparar as amostras de solo de maneiras diferentes (consultar Jorge, 2001).

Na preparação dos reactores, os modelos foram construídos recorrendo a técnicas de compactação por apiloamento ou a técnicas de pluviação, através de um chuveiro de areia. A preparação de provetes de areias mono-granulares, em condições controladas, foi feita com recurso à miniatura do chuveiro de areia LNEC (protótipo do chuveiro de areia de grandes dimensões concebido, projectado e construído no LNEC, no Centro de Projecto e Construção de Equipamento). Na preparação de provetes de materiais siltosos ou argilosos, o procedimento foi diferente. Neste caso, recorreu-se ao apiloamento e ao conjunto de peças para compactação adaptáveis ao reactor (Fig. 11).



Fig. 11 – Conjunto de compactação e manobra de compactação.

4.2.3.2 – Ensaios realizados

Os ensaios realizados tiveram por objectivo principal a caracterização do processo de adsorção, a fim de avaliar as interações que se estabelecem entre as moléculas orgânicas na fase gasosa e os diferentes constituintes do solo. Os ensaios e as respectivas condições de realização estão sistematizados no Quadro 9. Foi realizado, igualmente, um ensaio no sistema de simulação, designado por ensaio branco, onde não foi utilizado nenhum tipo de solo (reactor vazio).

Quadro 9 – Ensaios de contaminação e respectivas condições.

Solo e teor em água		Tipo de ensaio	Contaminante	Massa de solo (g)	Recolha (μL)	Duração (dias)
Areia de Fontainebleau	seca ($w = 0,017\%$)	Reactor com circulação de ar	BTEX	3490	500	44
	$w = 22,3\%$	Reactor com circulação de ar	BTEX	3490	500	71
	$w = 0,017\%$	10 <i>vials</i> /20 mL	T	10	50	12

Quadro 9 – Ensaios de contaminação e respectivas condições. (Cont.)

Solo e teor em água		Tipo de ensaio	Contaminante	Massa de solo (g)	Recolha (μL)	Duração (dias)
Areia de Fontainebleau	w = 0,017%	10 vials/20 mL	E	10	50	17
	w = 0,017%	10 vials/20 mL	X	10	50	8
	w = 0,017%	7 vials/20 mL	B	10	50	10
	w = 5%	10 vials/20 mL	T	10	50	9
	w = 5%	10 vials/20 mL	E	10	50	10
	w = 5%	10 vials/20 mL	X	10	50	13
	w = 15%	10 vials/20 mL	T	10	50	12
	w = 15%	10 vials/20 mL	E	10	50	12
	w = 15%	10 vials/20 mL	X	10	50	18
Solo residual granito	seco a 110 °C	Frasco-válvula/250 mL	B	20	50	60
	w = 0,57%	10 vials/20 mL	T	10	50	11
	w = 0,57%	10 vials/20 mL	E	10	50	19
	w = 0,57%	10 vials/20 mL	X	10	50	9
	w = 4%	Frasco-válvula/250 mL	T	20	50	73
	w = 4%	Frasco-válvula/250 mL	E	20	50	73
	w = 4%	Frasco- válvula/250 mL	X	20	50	73
	w = 14%	10 vials/20 mL	B	10	50	16
	w = 14%	10 vials/20 mL	T	10	50	8
	w = 14%	10 vials/20 mL	E	10	50	9
	w = 14%	10 vials/20 mL	X	10	50	9
	Solo residual granito	seco 110 °C	Frasco/125 mL	B	5	50
w = 0,67%		10 vials/20 mL	T	10	50	10
w = 0,67%		10 vials/20 mL	E	10	50	20
w = 0,67%		10 vials/20 mL	X	10	50	12
w = 4%		Frasco-válvula/250 mL	T	20	50	72
w = 4%		Frasco-válvula/250 mL	E	20	50	72
w = 4%		Frasco-válvula/250 mL	X	20	50	72
w = 14%		10 vials/20 mL	B	10	50	14
w = 14%		10 vials/20 mL	T	10	50	10
w = 14%		10 vials/20 mL	E	10	50	19
w = 14%		10 vials/20 mL	X	10	50	9

Em cada ensaio foram utilizadas condições específicas, mas pretendendo que em todos eles o estado de equilíbrio fosse atingido antes de se avançar para a etapa seguinte, quer fosse um novo patamar de dopagem, quer fosse um novo *vial* com diferente concentração de contaminante. Os dados destes ensaios são necessários para conhecer a facilidade de retenção dos BTEX pelos solos e para determinar a cinética desse processo de retenção.

5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 – Ensaio de contaminação

5.1.1 – Generalidades

Os resultados obtidos nas simulações realizadas, quando representados em função do tempo de residência do contaminante na fase gasosa, permitem diagnosticar a ocorrência de adsorção, ou de qualquer outro processo físico-químico, que extraia o contaminante da fase gasosa, sempre que se verifique um decréscimo na quantidade de contaminante nessa fase. Simultaneamente, a mesma representação permite ainda avaliar quando a adsorção atinge o estado de equilíbrio, pelo facto de a partir desse momento a quantidade de contaminante deixar de diminuir e passar a permanecer constante ou com uma oscilação igual ou inferior à incerteza associada à reprodutibilidade dos ensaios experimentais.

5.1.2 – Areia de Fontainebleau

Na areia de Fontainebleau foram realizadas simulações em reactores e em conjuntos de 10 *vials*, com diferentes teores em água, conforme apresentado no Quadro 9. As características dos solos ensaiados em reactores constam do Quadro 10 (consultar Jorge, 2001).

Quadro 10 – Características dos reactores nas condições ensaiadas.

Reactores	Filtro >#10		Filtro >#20		Filtros V_v (cm^3)	Areia Fontainebleau.				Sistema	
	W (g)	w (%)	W (g)	w (%)		W (g)	w (%)	S (%)	V_v (cm^3)	V_{ar} (cm^3)	$V_{\text{água}}$ (cm^3)
R. azul	–	–	–	–	–	–	–	–	–	≈ 2800	≈ 0
R. verde	340	≈ 0	231	≈ 0	139	3490	0,017	≈ 0	817	1242	≈ 0
R. amarelo	346	9	223	23	138	3490	22,3	95	817	381	860

W: massa de solo; w: teor em água; S: grau de saturação; V_v : volume de vazios; V_{ar} : volume total de ar; $V_{\text{água}}$: volume total de água.

A contaminação foi feita em circuito fechado para cada uma das linhas, onde percolava um dado volume de ar limpo ou já contaminado, com uma quantidade conhecida de BTEX. Nas linhas azul e verde o fluxo imposto foi de $275 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, enquanto na linha amarela este valor teve que ser aumentado para $760 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, devido a exigências de funcionamento da bomba de vácuo. O sistema funcionou em cada uma das linhas por fases contínuas que só cessavam quando se dava por completo o processo de contaminação. Cada linha foi sujeita a um programa de funcionamento diurno e nocturno, temporizado por um dispositivo com relógio. Os ensaios foram realizados à temperatura de 20°C , sendo a temperatura dos reactores controlada por um banho termostaticado ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), enquanto a temperatura da parte restante do sistema de contaminação era controlada por um dispositivo de climatização atmosférica ($23 \pm 3^\circ\text{C}$) para evitar problemas de condensação nos diferentes troços e válvulas. A bomba foi a única parte do sistema que se encontrava fora destas condições por necessidade de arrefecimento.

Cada linha foi sujeita a um conjunto de injeções por escalões de cada um dos contaminantes. As substâncias utilizadas em todas as simulações de contaminação por BTEX foram introduzidas no reactor pela porta que se encontra na tampa superior, utilizando para o efeito seringas para líquidos. Os contaminantes foram injectados pela seguinte ordem: o-xileno, etilbenzeno, tolueno e benzeno. Após cada operação de injeção das quatro substâncias, foram aguardados períodos necessários até se assumirem estados de equilíbrio, isto é até que o processo de retenção de contaminantes por parte do solo cessasse. Durante esse período, a atmosfera no interior da linha manteve-se em recirculação programada e a quantidade de BTEX na fase gasosa foi, periodicamente, monitorizada por cromatografia.

No sistema mais complexo, ou seja, aquele com maior teor em água, que envolve partição significativa entre as fases gasosa, aquosa e sólida, foi difícil de identificar com precisão quando o sistema alcançava o estado estacionário ou a posição de equilíbrio. Neste caso, teve de se assumir que os contaminantes foram primeiro solubilizados na fase aquosa ou mantidos na interface ar/água para migrarem, posteriormente, por difusão até às partículas sólidas onde poderão ter ocorrido processos de adsorção.

Os resultados experimentais obtidos para os diferentes tipos de modelos e procedimentos de contaminação são constituídos pelas quantidades dos compostos BTEX na fase gasosa, ao fim de diferentes tempos de residência em contacto com o solo. Estes resultados, quando representados em função do tempo de residência do contaminante, permitem diagnosticar a ocorrência de adsorção, verificando-se um decréscimo na quantidade de contaminante na fase gasosa. A mesma representação permite seguir a cinética do processo e avaliar quando a adsorção atinge o estado de equilíbrio. Na Fig. 12 encontra-se representada a variação no tempo da concentração de benzeno na fase gasosa e a variação no tempo da concentração do benzeno na fase adsorvida, respectivamente, para o primeiro de sete patamares de contaminação da linha verde (areia seca).

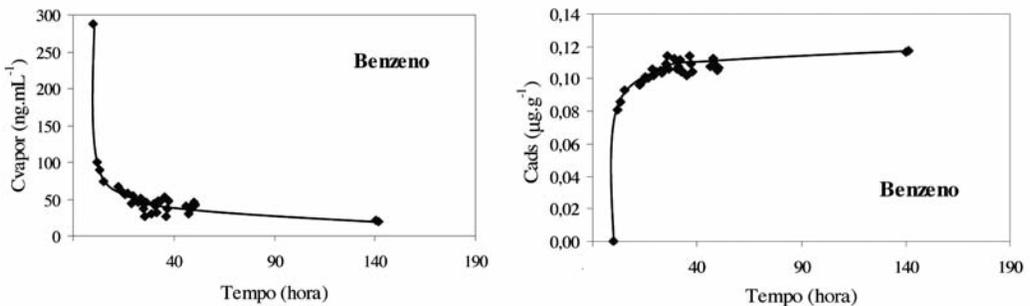


Fig. 12 – Variação da concentração na fase gasosa e na fase adsorvida no tempo (areia seca).

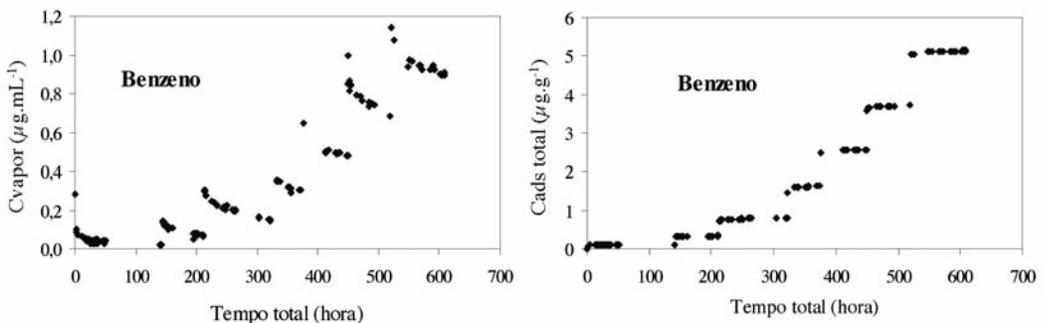


Fig. 13 – Variação da concentração na fase gasosa e na fase adsorvida no tempo (areia seca).

O tratamento conjunto dos dados de todos os patamares permitiu estabelecer, mais facilmente, o tempo de residência a partir do qual é assumido estado de equilíbrio para aquele contaminante - benzeno (Fig. 13). Com base neste tratamento é possível obter os valores médios da concentração adsorvida em função dos valores médios da concentração na fase gasosa e representá-los num gráfico (Fig. 14).

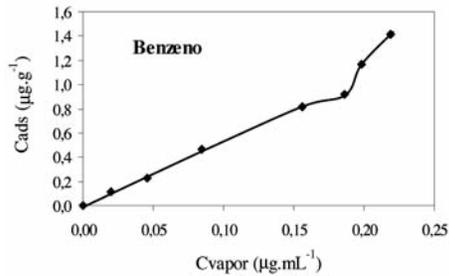


Fig. 14 – Concentração adsorvida versus concentração de vapor de benzeno (areia seca).

A partir da representação que constitui a Fig. 14 é possível descortinar qual o tipo de isotérmica estabelecida. Dado que as isotérmicas obtidas por via experimental não evidenciam, claramente, a existência de zonas em que a concentração adsorvida permanece constante com o aumento da concentração na fase gasosa, é de admitir que os valores da concentração de adsorção na monocamada, em torno das partículas, para cada um dos compostos BTEX, não sejam atingidos durante este ensaio. Este facto dever-se-á à grande quantidade de solo utilizado e à pequena quantidade injectada de contaminantes.

Para os ensaios realizados em vials de 20 mL (pesados e calibrados) utilizaram-se 10 g de areia. O teor em água foi de 0, 5 e 15%, tendo-se utilizado, em geral, para cada simulação 10 *vials*. A simulação foi feita em separado para cada composto BTEX, o que totalizou cerca de 100 ensaios. Simultaneamente, foram dopados *vials* sem solo para se verificar as condições de estanqueidade deste sistema no tempo.

Os *vials* depois de dopados foram, imediatamente, selados com um encapsulador e armazenados num depósito de reagentes com temperatura controlada a $20\pm 2^\circ\text{C}$. Durante o período de tempo que decorreu entre a dopagem e a análise, estes *vials* eram agitados manualmente, com uma frequência diária. Após o período de tempo considerado, era recolhida uma amostra gasosa de cada *vial* que era analisada cromatograficamente.

Ao contrário do que aconteceu para os ensaios em que houve contaminação cumulativa, estes ensaios não permitem obter dados sobre a cinética do processo. Por este motivo, o tipo de informação que se obteve é a que se observa na Fig. 15. Nos ensaios realizados com benzeno em areia seca foram utilizadas quantidades muito inferiores às usadas nos ensaios de TEX. Por este motivo, a curva do benzeno apresenta uma forma bastante diferente das outras, por evidenciar uma tendência para convergir assintoticamente para um dado nível constante. Este facto, a acontecer, significaria que teria ocorrido a saturação da superfície das partículas, com a formação de uma monocamada de benzeno adsorvida, o que se veio a verificar por cálculos que não era verdade (consultar Jorge, 2001).

As isotérmicas obtidas nos ensaios realizados na areia a 5 e a 15% de teor em água não são aqui mostradas, pela razão de corresponderem a uma quantidade de informação que inviabiliza a sua apresentação numa publicação deste género. A mesma explicação é dada para a não apresentação das isotérmicas obtidas nos ensaios realizados nos solos residuais para as diferentes condições de teor em água.

Acrescenta-se, em relação aos resultados experimentais obtidos, que se verifica uma diminuição da concentração adsorvida provocada pela presença da água e que se acentua à medida que se passa do tolueno para o etilbenzeno e deste para o o-xileno. Este facto poderá estar relacionado com a solubilidade de TEX em água, que é maior para o tolueno, ou, por outro lado, com o seu carácter hidrofóbico (ver coeficiente de partição octanol/água). Atendendo a que a superfície da areia é, fundamentalmente, hidrofílica, é de esperar que o contaminante com menor carácter hidrofóbico, que é o tolueno, adsorva numa extensão superior à dos restantes contaminantes. Além do referido, verifica-se que os resultados são muito semelhantes para 5 e 15% de água, o que significa que a água adquire um poder nivelador sobre o comportamento da adsorção de TEX em solos arenosos e que se julga poder estar relacionado com o facto da superfície das partículas do solo se encontrar, totalmente, coberta de água para as quantidades de água usadas nestes ensaios. Os aspectos referidos são mostrados mais à frente na interpretação dos dados.

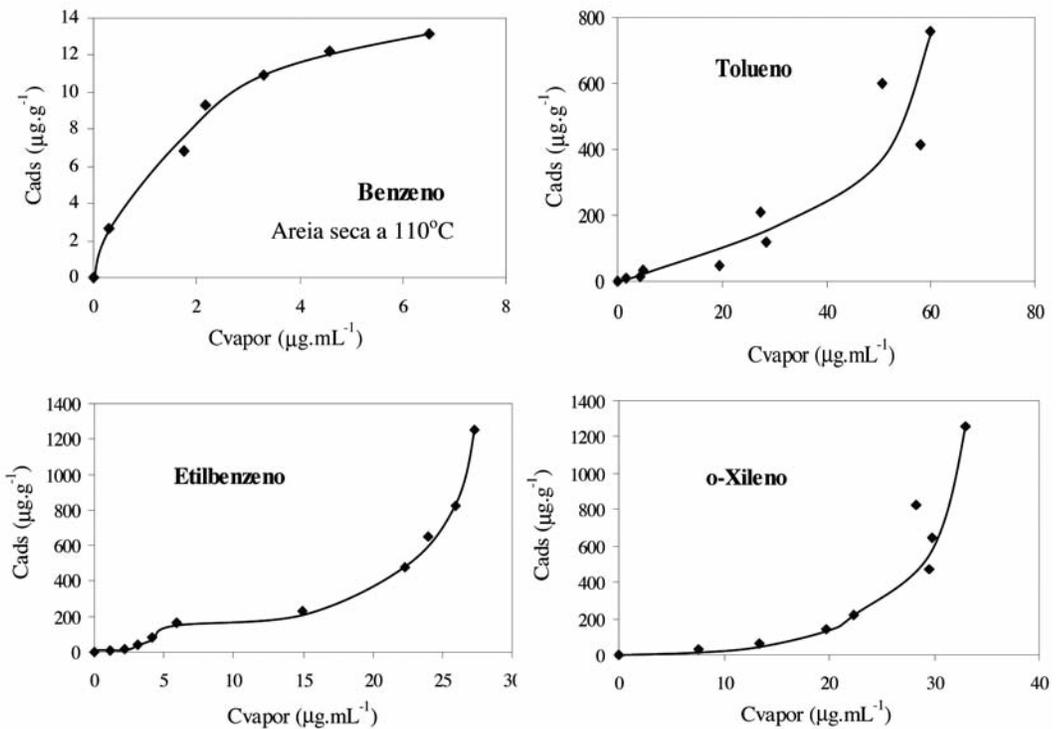


Fig. 15 – Isotérmicas de adsorção em areia de Fontainebleau seca e seca a 110°C .

5.1.3 – Solo residual do granito

As simulações efectuadas com solo residual do granito realizaram-se em dois sistemas diferentes. Um dos sistemas consistiu na utilização de frascos de 250 mL, com válvulas mininert, onde se procedeu à adição sucessiva de quantidades crescentes de contaminante sobre a mesma amostra de solo. O outro sistema era constituído por seqüências de várias *vials*. Cada *vial* continha uma amostra diferente do mesmo solo, que era contaminada uma única vez, com apenas um dos constituintes de BTEX. Em cada seqüência de *vials*, a massa de amostra de solo permaneceu constante, enquanto a quantidade de contaminante aumentava de *vial* para *vial*. Ambos os sistemas

proporcionaram equilíbrios de adsorção isentos do efeito de competição dos diferentes constituintes de BTEX, porque os ensaios foram realizados separadamente para cada um dos compostos (vd. Quadro 9). Conforme referido atrás, as isotérmicas obtidas nas diferentes condições não são aqui apresentadas.

5.1.4 – Solo residual do xisto

À semelhança das simulações efectuadas para o solo residual do granito, as simulações com o solo residual do xisto decorreram em dois sistemas diferentes. Um dos sistemas baseou-se em ensaios com contaminação cumulativa, realizados em frascos de 250 mL, com válvulas *mininert*. O outro sistema foi constituído por *vials* de 20 mL, encapsulados, e por frascos de 125 mL, munidos de cápsula de rosca com septos, onde decorreram ensaios de contaminação simples, isto é, não cumulativos. Analogamente ao referido para o solo residual do granito, também as isotérmicas obtidas nas diferentes condições não são aqui apresentadas.

6 – INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

6.1 – Areia de Fontainebleau

Admitindo que acima de oito camadas de água as partículas minerais ficam, completamente, revestidas (em composições minerais homogéneas), então a adsorção directa dos compostos no estado gasoso pode ser desprezável (Ong e Lion, 1991) e qualquer interacção entre os contaminantes e os minerais terá que passar primeiro pela sua solubilização em água, seguida da sua difusão até à superfície das partículas do solo. Por esta razão, os compostos com maior constante de Henry e maior solubilidade acabam por aparecer em maior concentração na água e, por sua vez, terem maior possibilidade de interacção com a fase sólida. A Fig. 16 mostra exactamente este comportamento, apesar do tolueno ser uma excepção. Este resultado não explica o diferente comportamento da isotérmica do tolueno, com o teor em água, mas confirma a apreciação global dos resultados feita na secção anterior quando se afirmou que, nestas condições experimentais, a água assume funções niveladoras de comportamento de adsorção de BTEX.

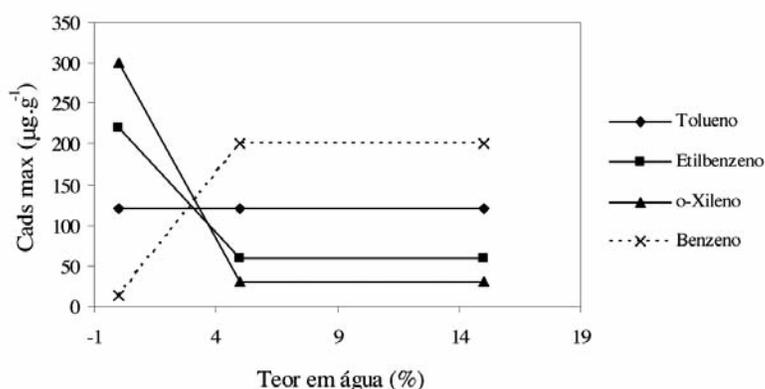


Fig. 16 – Influência do teor em água na areia de Fontainebleau na concentração adsorvida correspondente à zona da isotérmica com características de patamar.

A Fig. 16 permite, ainda, observar que a afinidade dos BTEX para adsorver ao solo seco, quando a concentração total não é demasiado baixa, varia segundo a sequência: Benzeno < Tolueno

< Etilbenzeno < o-Xileno. Enquanto que para o solo com teor em água $\geq 5\%$ a afinidade para a adsorção já segue a ordem inversa: o-Xileno < Etilbenzeno < Tolueno < Benzeno. Na Fig. 17 encontra-se representada a influência do carácter hidrofóbico dos BTEX, quantificado pela constante de distribuição octanol-água, na concentração adsorvida correspondente à zona da isotérmica com características de patamar e que antecede o aumento brusco da concentração adsorvida.

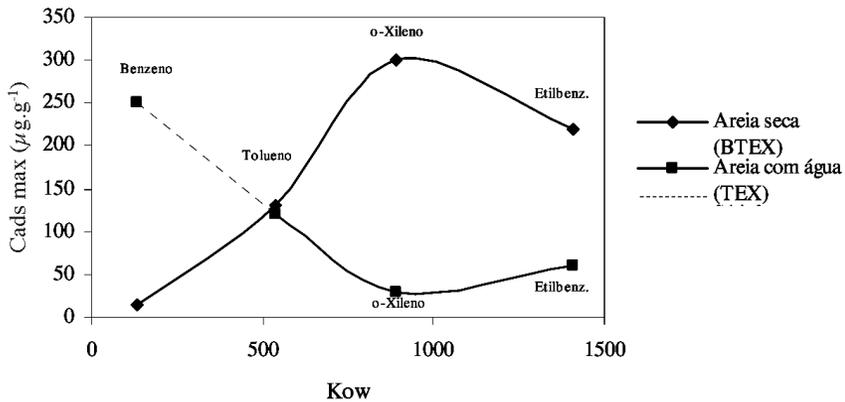


Fig. 17 – Influência do carácter hidrofóbico de BTEX na concentração adsorvida na zona da isotérmica com características de patamar na areia de Fontainebleau seca e com teor em água $\geq 5\%$.

6.2 – Solo residual do granito

A partir do tratamento dos dados obtidos nos ensaios (estabelecimento das isotérmicas) e da sua interpretação, foi possível conhecer o comportamento dos BTEX para o solo residual do granito para as condições em estudo. A Fig. 18 evidencia que o aumento do teor de água no solo provoca uma inversão da sua afinidade para adsorver os contaminantes, relativamente ao observado para os teores em água de 0,57% e de 4%, além de que o aumento do teor em água dificulta a adsorção dos contaminantes, pela diminuição da afinidade e do número de locais de adsorção dos contaminantes orgânicos no solo. Este comportamento foi já observado nos ensaios de contaminação com areia de

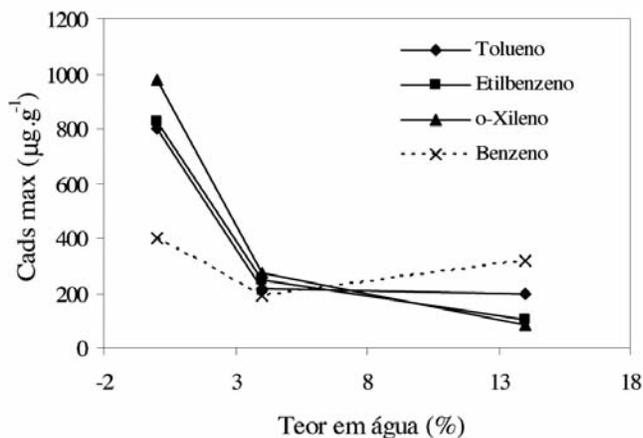


Fig. 18 – Influência do teor de água na concentração adsorvida de BTEX no solo residual do granito na zona de quebra do comportamento linear das isotérmicas.

Fontainebleau, pelo que a sua interpretação é certamente a mesma. Recorde-se que a referida interpretação foi feita com base no carácter hidrofóbico dos BTEX. Contudo, neste solo, de composição mineralógica diversa, até um dado teor em água, uns minerais retêm maior quantidade de água do que outros, existindo a hipótese de permanecerem zonas que não fiquem totalmente revestidas e, desta forma, a adsorção dos contaminantes poderá ocorrer directamente, sem ter de passar pelo processo de solubilização parcial da fase gasosa na fase aquosa.

Na Fig. 19 encontra-se ilustrada a influência do carácter hidrofóbico dos compostos BTEX na concentração adsorvida correspondente à zona da quebra da linearidade das isotérmicas.

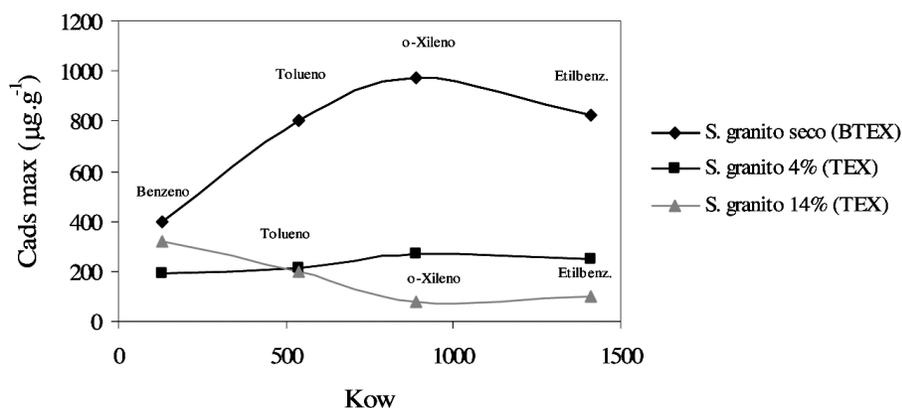


Fig. 19 – Influência do carácter hidrofóbico de BTEX na concentração adsorvida correspondente à zona de quebra da linearidade das isotérmicas do solo residual do granito.

6.3 – Solo residual do xisto

A influência do teor em água nos parâmetros das isotérmicas de adsorção dos BTEX é sistematizada na Fig. 20, sendo notório o decréscimo da afinidade dos contaminantes ao solo residual de xisto, à medida que aumentam os teores de água, assim como o poder nivelador da água. No que se refere às concentrações adsorvidas, na zona da quebra de linearidade das isotérmicas, a situação é semelhante à verificada para o solo residual do granito, como mostra a Fig. 20.

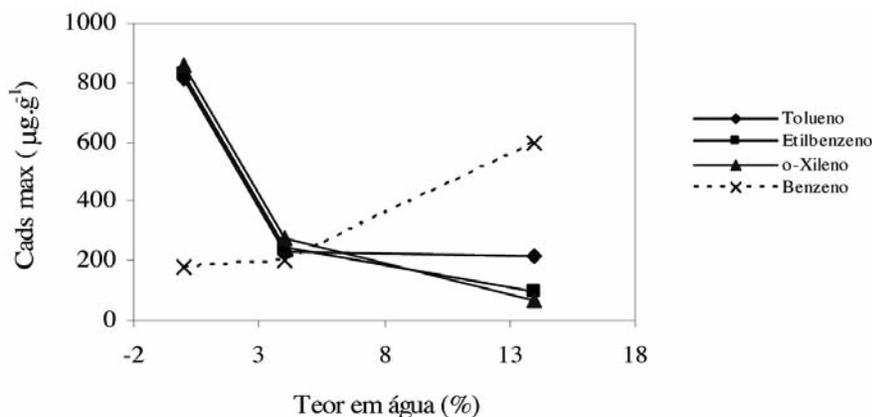


Fig. 20 – Influência do teor de água na concentração adsorvida de BTEX no solo residual do xisto na zona de quebra do comportamento linear das isotérmicas.

As concentrações adsorvidas de BTEX continuam próximas entre si e a decrescerem em conjunto, de forma bastante acentuada, com o aumento do teor de água no solo. Do mesmo modo, a particularidade da concentração adsorvida de tolueno permanecer, praticamente, constante para o teor de água superior a 4%, ao contrário do que acontece com o o-xileno, também continua a verificar-se. Este comportamento continua a ser explicado com base no carácter hidrofóbico dos compostos de BTEX, cuja influência na concentração adsorvida se encontra ilustrada na Fig. 21.

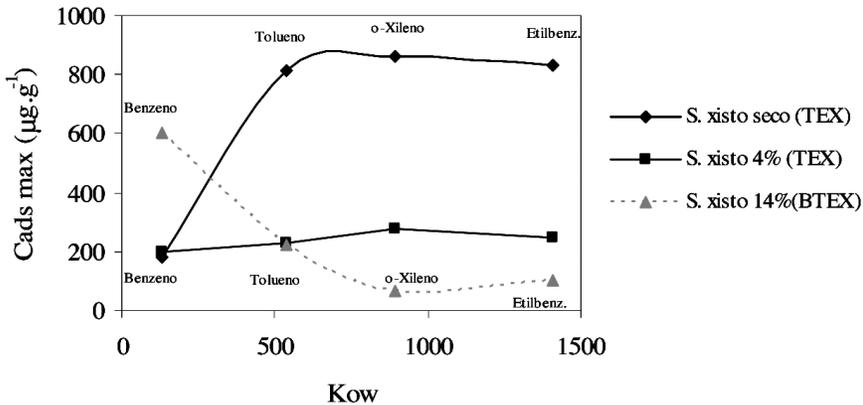


Fig. 21 – Influência do carácter hidrofóbico de BTEX na concentração adsorvida correspondente à zona de quebra da linearidade das isotérmicas do solo residual do xisto.

7 – CONCLUSÕES

A simulação da contaminação por BTEX, dos materiais seleccionados, permite concluir que a adsorção destes compostos, nas condições ensaiadas de muito baixo teor em água, é fraca e moderadamente pronunciada, respectivamente, na areia e nos solos residuais. Assim, prevê-se que a mobilidade (distribuição e transporte) dos compostos BTEX na fase gasosa, nas condições referidas, nos solos residuais do granito e do xisto venha a sofrer efeito de retardação, que será mais pronunciado quando se passa do benzeno para o o-xileno.

Quando o teor em água nos solos é superior a 4%, o efeito de retardação em resultado da adsorção nas partículas deverá diminuir de modo acentuado para os quatro contaminantes, quando as suas concentrações de equilíbrio na fase gasosa são relativamente baixas ($< 15 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de acordo com os dados experimentais), prevenindo-se até que possa ocorrer uma inversão na sequência do efeito de retardação indicado anteriormente, para a situação de muito baixo teor em água, porque agora as moléculas dos contaminantes têm que ser solubilizadas na água antes de interagirem com a superfície das partículas dos solos e da areia. Porém, quanto maior o carácter hidrofóbico dos contaminantes, menor a sua quantidade na água higroscópica. Dado que a presença da água retira capacidade aos materiais ensaiados de adsorverem directamente os constituintes de BTEX e o seu efeito é bastante mais pronunciado nos solos do que na areia, assim que se ultrapassa o teor em água de 4% verifica-se que as capacidades de adsorção dos solos e da areia se aproximam.

Todavia, e por efeitos que se julgam estar relacionados com a instabilidade dos contaminantes na fase gasosa, admite-se que a retardação por adsorção dos BTEX possa aumentar bruscamente quando as suas concentrações de equilíbrio na fase gasosa ultrapassarem o valor crítico de $15 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Este valor poderá, no entanto, ser superior para o tolueno ($50 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de acordo com os dados experimentais).

Deve-se, ainda, salientar que a grande semelhança observada entre as isotérmicas dos BTEX obtidas para os solos residuais do granito e do xisto revela também que a adsorção é, essencialmente, governada pela interacção física entre os contaminantes e a superfície das partículas do solo, não havendo, por isso, lugar à interacção específica ou química entre ambos. Em situações em que a superfície dos minerais não está totalmente coberta por água, a retenção dá-se directamente nos locais disponíveis dessas superfícies. Caso contrário, a adsorção é assegurada pela interacção entre a superfície mineral e a fase aquosa envolvente, cuja concentração em BTEX é assegurada pela distribuição de Henry e pela própria solubilidade em água dos contaminantes, o que garante que a concentração dos contaminantes seja baixa.

Das principais conclusões alcançadas podem mencionar-se as seguintes:

- (i) A água do solo tem um poder nivelador na interacção dos BTEX com a matéria mineral dos solos.
- (ii) Solos com teor em água quase nulo podem adsorver os contaminantes de um modo mais intenso, sendo particularmente notável nos solos desidratados que retêm fortemente os contaminantes.
- (iii) A quantidade de substância adsorvida é diferente nos solos com muito baixo teor em água, ou com teor em água inferior à cobertura total das partículas minerais, e para solos com teor em água suficientemente elevado para cobrir na totalidade as partículas minerais. Para o primeiro caso a adsorção é em geral mais pronunciada de acordo com a sequência Xileno > Etilbenzeno > Tolueno > Benzeno. Enquanto, no segundo caso, a situação é em geral inversa, a quantidade de substância retida e a sequência de adsorção é a seguinte: Benzeno > Tolueno > Etilbenzeno > Xileno, devido às características hidrofóbicas dos contaminantes e dependendo da quantidade de cada substância contaminante dissolvida.
- (iv) A mineralogia do solo pode contribuir para a maior retenção dos contaminantes até dado teor em água, que possibilite que determinados minerais fiquem disponíveis para as moléculas dos contaminantes. Salienta-se, também, que o poder de aglutinação das partículas dos solos dificulta a adsorção dos contaminantes nos ensaios realizados durante o estudo da contaminação.

8 – REFERÊNCIAS

- API (1994). *Transport and Fate of Non-BTEX Petroleum Chemicals in Soils and Groundwater*. API nº4593 Health and Environmental Sciences Department, American Petroleum Institute, Washington, DC.
- ASTM D 2487-85 (1985). *Standard practice for classification of soils for engineering purposes (Unified Soil Classification System)*. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D4253-93 (1993). *Standard test methods for maximum index density and unit weight of soils using a vibratory table*. American Society for Testing and Materials.
- Donaldson, S.G.; Miller, G.C.; Miller, W.W. (1992). *Remediation of gasoline-contaminated soil passive volatilization*. Journal of Environmental Quality, vol. 21, pp. 94-102.
- ISO (1996). *International Standard: soil quality – Vocabulary, Part 1: terms and definitions relating to the protection and pollution of the soil*. ISO 11074-1, 1st edition. International Standard Organisation.
- Jorge, C. (1999). *Solos contaminados com gasolina – possíveis soluções*. Comunicação apresentada ao Seminário sobre “Descontaminação dos Solos e das Águas Subterrâneas” organizado pela APEMETA (Associação Portuguesa de Empresas de Tecnologias Ambientais).

- Jorge, C. (2001). *Contaminação/Descontaminação de Solos com Gasolina – Influência das Características dos Solos*. Dissertação elaborada para a obtenção do grau de Doutor em Ciências de Engenharia pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Lyman, W.J.; Reehl, W.F.; Rosenblatt, D.H. (1982). *Handbook of chemical property estimation methods*. McGraw Hill, New York.
- McCaulou, D.R.; Jewett, D.G.; Huling, S.G. (1996). *Compatibility of NAPLs and other organic compounds with materials used in well construction, sampling, and remediation*. Ground Water Monitoring Review, vol. 16, pp. 125-131.
- McNeely, S.D. (1998). *Experiences in implementing risk-based design making in North America*. CONCAWE/NICOLE Workshop on Implementing Risk-Based Decision Making Processes for Contaminated Site Management, September, Athens.
- MDEQ (1998). *Soil Saturation Concentration*. Operational Memorandum nº4, Att. 6. Michigan Department of Environmental Quality, Storage Tank Division.
- Mercer, J.W.; Cohen, R.M. (1990). *A review of immiscible fluids in the Subsurface: Properties, Models, Characterization and Remediation*. Journal of Contaminant Hydrology, vol. 6, pp. 107-163.
- NCHRP (1996). *Remediation of petroleum-contaminated soils. A synthesis of highway practice*. National Cooperative Highway Research Program - Synthesis 226. Transportation Research Board, National Research Council.
- Ong, S.K. e Lion, L.W. (1991). *Mechanisms for trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals*. Journal of Environmental Quality, vol. 20, nº1, pp. 180-188.
- Petersen, L.W.; Moldrup, P.; EL-Farhan, Y.; Jacobsen, O.H.; Yamaguchi, T. e Rolston, D.E. (1995). *The effect of moisture and soil texture on the adsorption of organic vapors*. Journal of Environmental Quality, vol. 24, pp. 752-759.
- Riser-Roberts, E. (1998). *Remediation of petroleum contaminated soils: biological, physical and chemical processes*. Lewis Publishers.
- Scheidegger, A.M.; Sparks, D.L. (1996). *A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface*. Soil Science, vol. 161, nº12, pp. 813-831.
- Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imboden, D.M. (1993). *Environmental organic chemistry*. John Wiley and Sons, Inc.. New York, NY.