

INTERACÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DA GASOLINA COM TRÊS TIPOS DE SOLOS. PARTE II – SIMULAÇÃO LABORATORIAL DE DESCONTAMINAÇÃO

Interaction of gasoline volatile organic compounds with three different soils. Part II – Laboratory simulation of decontamination

Celeste Jorge*

Cosme R. Moura**

RESUMO – Este trabalho resulta de um estudo de simulação laboratorial do processo de descontaminação por ventilação de solos diversos, reconstituídos dentro de reactores projectados e construídos para os propósitos pretendidos, depois de dopados com BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos. Os provetes dos solos foram reconstituídos com características diferentes, dois provetes por cada tipo de solo. Através dessa modelação em laboratório, estudaram-se as interacções entre contaminantes na fase gasosa e as fracções sólida e aquosa dos diversos solos. Determinaram-se, ainda, as condições dos solos que poderão permitir maior ou menor reversibilidade dos processos intervenientes. Os resultados obtidos permitiram concluir que a influência da natureza e das condições geotécnicas dos solos não foram tão nítidas como se previa, evidenciando-se o papel do teor em água, que foi mantido durante os ensaios, por saturação do fluxo de ar percolante.

SYNOPSIS – This work results from a laboratory simulation study of the ventilation decontamination process of diverse soils, which were reconstituted in reactors designed and constructed at specific purpose, after they had been doped with BTEX. The soil specimens were reconstituted with different characteristics, two specimens for each kind of soil. By using that laboratory simulation, the interactions among BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xilenes) contaminants in gas phase and soil aqueous and solid phases were studied for the diverse soils. The soil conditions that might allow higher or smaller reversibility of intervenient processes were also evaluated. The results obtained concluding that the influence of soil nature and their geotechnical conditions are not so clear, how was foreseen, being obvious the importance of water content, that was maintained constant during all tests, by saturation of percolant air flux.

PALAVRAS CHAVE – Solos contaminados, ensaios laboratoriais, mitigação/remediação, BTEX.

1 – INTRODUÇÃO

A mitigação das situações de contaminação de solos resultantes do derrame de hidrocarbonetos é uma medida urgente, com o objectivo último de minimizar todo o tipo de potenciais riscos que advenham das mesmas. A principal preocupação da existência de solos contaminados por hidrocarbonetos, e em particular por gasolina, deve-se à presença de substâncias voláteis, altamente perigosas, com efeitos nocivos para a saúde humana e para o ecossistema, para além dos perigos

* 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

associados à migração e acumulação dos gases em estruturas enterradas e em sistemas de ventilação de edifícios.

O presente artigo vem na sequência de um outro, com o mesmo título, que constitui a Parte I – Desenvolvimento do Estudo de Retenção (Jorge *et al.*, 2008), em que se abordou a problemática da interacção dos contaminantes indicadores da gasolina – BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) com os solos utilizados – Areia de Fontainebleau (A.F.), solo residual do granito (S.R.G.) e solo residual do xisto (S.R.X.). Nesta Parte II – Simulação Laboratorial de Descontaminação, foi esquematizado um plano de ensaios de descontaminação que decorreram em condições controladas, geotécnica e quimicamente, e acompanhou-se a variação dos BTEX na fase gasosa do sistema (solo-água-gás dos contaminantes/ar do solo ou do sistema) pela técnica analítica de cromatografia gasosa. Através de balanços de massa e por aplicação de leis da química-física foi possível conhecer a fracção de contaminantes retidas na fase sólida e na fase aquosa, a partir da quantificação de contaminante existente na fase gasosa. A eficiência da simulação da acção de mitigação foi determinada para as seis simulações realizadas, assim como foram relatadas as condições em que as mesmas foram alcançadas.

Os solos a simular foram preparados conforme se descreve em Jorge (2001). Nessa mesma fonte são, igualmente, referidos em pormenor todos os procedimentos realizados durante os ensaios de simulação.

Por último, faz-se uma interpretação dos resultados obtidos nas diferentes simulações laboratoriais e comparam-se os resultados, tendo em conta as características geológicas, geotécnicas e químicas dos solos e as características dos BTEX.

2 – DISTRIBUIÇÃO DOS CONTAMINANTES NAS DIFERENTES FASES

2.1 – Partição na fase gasosa

Grande parte dos compostos da gasolina é altamente volátil, o que significa que se transferem da fase LNA (Líquida Não Aquosa) para a fase gasosa com grande facilidade. A partição dos BTEX para a fase gasosa ocorre imediatamente, a temperatura relativamente baixa, e os principais factores que afectam essa volatilização incluem: 1) área de contacto entre os produtos na fase LNA e os componentes da zona não saturada; 2) pressão de vapor dos compostos em causa; e 3) taxa a que os compostos se distribuem no solo.

Convém acrescentar que o equilíbrio ácido-base é também muito importante na avaliação das fracções gasosas de compostos orgânicos tóxicos não polares, isto porque na zona não saturada apenas as formas electricamente neutras das espécies químicas são volatilizadas. Junto à superfície, mecanismos advectivos podem contribuir para a volatilização, enquanto a maior profundidade, no solo, pode ser a difusão a contribuir para a volatilização, mas a uma taxa muito mais lenta.

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

$$P V = n R T \quad (1)$$

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

A Lei de Henry é, geralmente, usada para determinar a partição entre a água e o ar, enquanto a partição entre o composto em fase LNA e o ar é descrita pela Lei de Raoult. A Lei de Henry estabelece que existe uma relação linear entre a pressão de vapor do contaminante acima da sua solução aquosa e a sua concentração na solução (Fetter, 1993). A partição entre o ar e a água é acompanhada através da constante adimensional de Henry, H'

$$H' = \frac{P_v}{S R T} \quad (2)$$

$$H' = \frac{H}{R T} \quad (3)$$

H' pode ser, ainda, representada pela seguinte relação

$$H' = \frac{C_{ar}}{C_{\text{água}}} \quad (4)$$

onde H é a constante de Henry [$P L^3 \text{ mol}^{-1}$], P_v é pressão de vapor [P], S é solubilidade [mol L^{-3}], R é a constante dos gases, T é a temperatura [T], C_{ar} é a concentração na fase gasosa [$M L^{-3}$] e $C_{\text{água}}$ é a concentração na água [$M L^{-3}$]. Convém mencionar que C_{ar} é, também, referida no texto como C_v .

Uma vez que os derivados do petróleo, como a gasolina, são misturas de hidrocarbonetos com propriedades físicas e químicas variadas, o seu comportamento no meio poroso é determinado pelas características da mistura e não pelo comportamento individual de cada componente. Por este motivo, é importante abordar a Lei de Raoult para cada um dos componentes. A Lei de Raoult estabelece que a pressão parcial, p_B [P], de um composto acima de uma mistura ideal na fase LNA é igual à pressão de vapor do composto puro, P_v [P], vezes a fracção molar do composto na mistura, x_B [-], e tem sido usada para quantificar as concentrações dos contaminantes no equilíbrio entre as fases LNA e o ar (Corapcioglu e Baehr, 1987)

$$p_B = x_B P_v \quad (5)$$

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

$$p_B V = n_B R T \quad (6)$$

$$\frac{n_B}{V} = \underline{C}_v = \frac{p_B}{R T} \quad (7)$$

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

$$\underline{C}_v = \frac{p_B}{R T} = \frac{x_B P_v}{R T} \quad (8)$$

$$C_v = \frac{p_B M_M}{R T} \quad (9)$$

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

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

2.2 – Partição na fase aquosa

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

Esta dissolução envolve a transferência de massa das fases sólida, LNA ou gasosa para a fase aquosa. A solubilidade em água dos contaminantes orgânicos tem o maior efeito na persistência e na mobilidade desses compostos. Em geral, quanto menor é a solubilidade em água maiores são os coeficientes de partição octanol/água e carbono orgânico/água. As concentrações de compostos orgânicos na água podem também ser calculadas a partir das relações de equilíbrio baseadas nas Leis de Raoult e de Henry.

A solubilidade dos compostos orgânicos em questão é, em geral, bastante baixa em água. Tal deve-se ao facto da água ser considerada um dipolo, enquanto os compostos são não polares ou apresentam uma polaridade muitíssimo reduzida. O carácter não polar confere às moléculas propriedades hidrofóbicas, com maior probabilidade de sofrerem partição na matéria orgânica ou de serem adsorvidas na fracção mineral reactiva do solo (argilas), em condições secas, e neste caso geram-se fases imiscíveis.

Os LFNA (Líquidos em Fase Não Aquosa) apresentam características não miscíveis. Quando os LFNA não são dissolvidos nem adsorvidos, os compostos que os constituem terão grande probabilidade de se encontrarem na fase gasosa. No entanto, misturas como a gasolina têm também compostos solúveis e, neste caso, não se pode deixar de os considerar.

De forma idêntica ao que se passa na volatilização, a solubilidade em água de um componente numa mistura é proporcional à solubilidade desse componente puro, sendo a constante de proporcionalidade a sua fracção molar na mistura.

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

2.3 – Partição na fase sólida

2.3.1 – Generalidades sobre a adsorção

A partição da fase sólida é aqui abordada em termos de adsorção. O termo adsorção é usado sem distinção entre as variantes de processos que nele podem estar incluídas e são quaisquer

interacções intermoleculares envolvidas na distribuição, a partir das fases aquosa ou gasosa para a fase sólida. Segundo Scheidegger e Sparks (1996), os processos de adsorção são efectivamente os processos físico-químicos mais importantes que ocorrem no solo e que afectam a mobilidade de compostos LFNA e com a maior importância aquando da avaliação do transporte e da sua biodisponibilidade. A adsorção a partir da fase gasosa para as superfícies sólidas é, particularmente, importante no transporte e na biodisponibilidade de compostos orgânicos não polares.

A adsorção pode ocorrer nas partículas minerais e/ou na matéria orgânica e é controlada pelas características dos contaminantes. Por outro lado, ela é influenciada pelas características da matriz do solo e dos fluidos (Christensen e Elton, 1996). Por esta razão, a própria física do processo é complicada. Por exemplo, a adsorção de uma espécie pode resultar na desadsorção de outra, o que se traduz por competição pelos locais de adsorção. Isto é, particularmente, importante no caso das moléculas não 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.

Diversos investigadores, entre os quais Pennell *et al.* (1992), recomendam que, na adsorção de gases de compostos como os BTEX, a abordagem inclua diversos processos: 1) adsorção na superfície dos minerais; 2) partição na matéria orgânica; 3) dissolução nas películas de água adsorvida e 4) adsorção na interface ar/gás-água, e que estes sejam utilizados para descrever a adsorção de gases na zona não saturada. A importância relativa destes processos dependerá, principalmente: do teor em água, da superfície específica dos minerais, do teor em carbono orgânico do adsorvente e da pressão de vapor e da solubilidade do composto orgânico.

Ainda que a adsorção na superfície mineral exposta possa ser substancial, é pouco provável que tenha um papel relevante nos sistemas naturais com elevado teor em água. Estudos laboratoriais têm demonstrado que as superfícies hidrofílicas dos minerais encontram-se, provavelmente, cobertas 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).

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

2.3.2 – Isotérmicas de adsorção

A isotérmica de adsorção é uma medida da variação da concentração da substância adsorvida com a concentração dessa substância na fase gasosa ou aquosa, para a situação de equilíbrio e a temperatura constante. Este é o método mais simples e usado para a previsão da adsorção física, uma vez que a forma da isotérmica está directamente relacionada com o processo de adsorção para um sistema **contaminante - fase gasosa - água - adsorvente (solo/matéria orgânica)** (Yaron *et al.*, 1996).

Diversas constantes empíricas podem ser calculadas a partir das isotérmicas de adsorção e estas constantes podem, então, ser usadas para prever a quantidade adsorvida para outras condições

experimentais. Os dados da adsorção deverão ser considerados válidos apenas para condições ambientais no equilíbrio (Yaron *et al.*, 1996). Para maior pormenor deste tema, nomeadamente os tipos de isotérmicas de adsorção a considerar ou os modelos matemáticos que as podem descrever (Langmuir, Freundlich, Brauner-Emmett-Teller - BET e distribuição linear), consultar Jorge (2001).

2.3.3 – Considerações sobre a adsorção dos contaminantes nos solos

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

O conhecimento da cinética de adsorção e de desadsorção é muito importante. A cinética dos processos de adsorção física fornece um certo número de ensinamentos dos mecanismos que ocorrem durante a adsorção. Segundo Wilson e Clarke (1994) é muito importante determinar as isotérmicas de adsorção dos voláteis orgânicos em solos, para que melhor se possa compreender o seu comportamento. No entanto, a disparidade de resultados obtidos em diferentes estudos, de acordo com diversos autores, evidencia a dificuldade dos estudos cinéticos de adsorção no solo de compostos orgânicos não polares.

Segundo Calvet (1989) algumas horas de contacto (contaminante-solo) são suficientes para atingir o equilíbrio na adsorção e desta opinião são muitos investigadores que realizaram trabalho nesta área. Os resultados da maior parte dos trabalhos efectuados mostram que a adsorção é um processo rápido, onde mais de 50% dos contaminantes são adsorvidos em alguns minutos – especialmente para solos de porosidade inter-partículas. Contudo, muitas vezes isto não acontece e tem-se adsorção lenta, dependendo dos compostos, do teor em água e do tipo de solos, e podem ser necessários meses para atingir o equilíbrio. Com base neste comportamento, chegou-se à conclusão que a cinética é em geral bifásica. Uma fase rápida e reversível (lábil), a qual é seguida por uma fase muito mais lenta não reversível (não lábil) (adaptado de Karickhoff e Morris, 1985). A fase rápida é tratada como um equilíbrio de partição linear entre as fases sólida e aquosa, quando é caso disso. A fase mais lenta tem sido descrita como a difusão do químico nos microporos da matéria orgânica e da fracção inorgânica do solo e tem também a ver com o período de tempo em que o contaminante está em contacto com o solo; tudo se passa como um mecanismo de transferência de massa a taxa limitada (Vilkner e Parnas, 1986). À medida que aumenta o tempo de contacto com o contaminante, aumenta a fracção não lábil.

A libertação de espécies adsorvidas é, frequentemente, referida como desadsorção. Este processo é muito importante para solos contaminados, porque o seu estudo ajuda a prever o destino e a mobilidade dos contaminantes e possibilita a escolha de estratégias de reabilitação apropriadas. Relativamente, por exemplo, à biotransformação, a forma lábil do composto químico está disponível, enquanto a outra não.

Em estudos laboratoriais é frequente observar que a desadsorção é um processo mais difícil e lento do que a adsorção e que as reacções não são totalmente reversíveis (Karickhoff, 1984). Esta

aparente irreversibilidade ocorre como um mecanismo de histerese, em que as isotérmicas de adsorção e de desadsorção não são coincidentes. Este facto deve-se ao desajuste das concentrações nos seus extremos e impede a aplicação das equações utilizadas para descrever a adsorção, para descrever, igualmente, a desadsorção (Calvet, 1989). A histerese está em grande parte relacionada com as concentrações totais máximas dos contaminantes, com o período de tempo que o contaminante esteve em contacto com o solo e com as “ligações” mais ou menos fortes que se possam formar entre as partículas do solo e o contaminante.

A remoção dos compostos, como os BTEX, de um solo contaminado pode passar pela sua transferência para uma fase móvel. Tudo se passa em termos de transferência de massa a taxa limitada. Um exemplo poderia ser a desadsorção de contaminantes da matriz sólida para a água intersticial e a posterior volatilização dos compostos a partir da fase aquosa para a fase gasosa. Vários processos têm sido propostos como fazendo parte e entrando nestas limitações da taxa de transferência, incluindo limitações de transferência de película, processos de difusão no intra-agregado, passagem de fluxo gasoso em zonas de baixa permeabilidade ou zonas de elevada saturação da fase aquosa, resistências difusivas no carbono orgânico do solo, taxas de reacções de desadsorção e envelhecimento da contaminação. Dos processos referidos, a difusão intra-agregado e/ou intra-partículas tem recebido a maior atenção. A migração dos compostos voláteis na porosidade intra-partículas tem sido citada como um factor limitante da eficiência da desadsorção dos contaminantes pela remoção da fase gasosa do solo.

3 – ENSAIOS DE DESCONTAMINAÇÃO

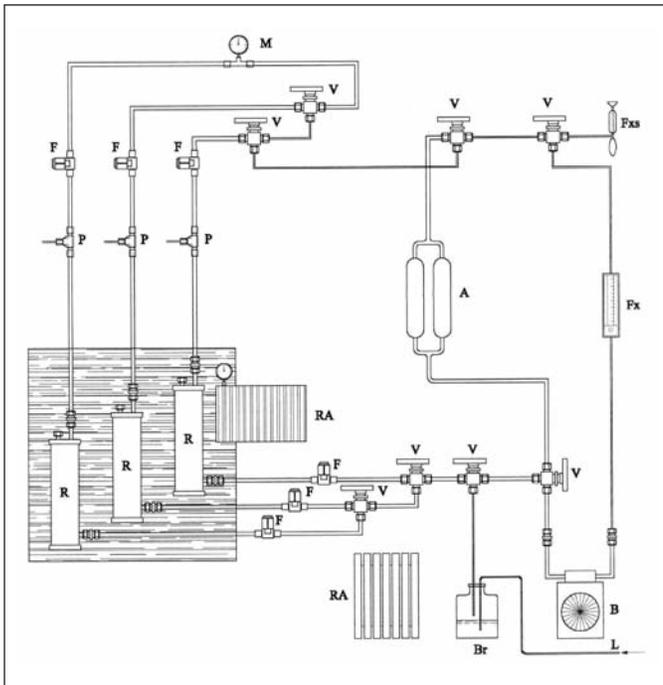
3.1 – Considerações gerais

A simulação laboratorial do processo de descontaminação no decurso do trabalho experimental acabou por ser a tarefa última. Estava planeado, inicialmente, proceder à contaminação de um solo em reactor, estudando a sua cinética de adsorção, e em sequência proceder à sua descontaminação. Devido a problemas que ocorreram durante a contaminação de um dos reactores, essa hipótese foi colocada de parte e teve que se proceder à reconstrução de provetes de A.F., de S.R.G. e de S.R.X. para realizar ensaios de descontaminação. As características físicas, químicas, mineralógicas e microbiológicas daqueles solos foram apresentadas em Jorge (2001) e na Parte I – Desenvolvimento do Estudo de Retenção do presente artigo (Jorge *et al.*, 2008).

Esses provetes foram contaminados e aguardaram períodos variados antes de serem sujeitos ao ensaio, tentando com isso representar o envelhecimento da contaminação. Nestes ensaios foi utilizado o sistema de contaminação/descontaminação, na opção de circuito aberto, descrito em Jorge (2001) e Jorge *et al.* (2008), e utilizou-se, essencialmente, uma linha de ar comprimido como fonte de ventilação (*vd.* Fig. 1).

3.2 – Características dos provetes

Os provetes foram construídos de acordo com os procedimentos descritos em Jorge (2001), tendo-se em conta a natureza do solo. Para cada tipo de solo foram reconstruídos dois provetes com teores em água e pesos volúmicos diferentes, assim como diferentes volumes das fases existentes. Estes provetes ficaram com as características apresentadas nos Quadros 1 e 2.



- A – Ampola de recolha
- B – Bomba de vácuo
- Br – Borbulhador
- F – Filtro de poeiras
- Fx – Fluxómetro com válvula de agulha
- Fxs – Fluxómetro de bolha de sabão
- L – Linha de ar comprimido
- M – Manómetro
- P – Porta
- R – Reactor
- RA – Refrigeração/Aquecimento
- V – Válvula de três entradas

Fig. 1 – Esquema do sistema de simulação/descontaminação.

Quadro 1 – Características dos provetes reconstruídos nos reactores e ensaiados.

Solo	Massa de solo W (g)	Teor em água w (%)	Peso volúmico γ (kN.m ⁻³)	Condutividade hidráulica k (m.s ⁻¹)	Porosidade n (%)	Índice de vazios e (-)
A.F.	3154	0	15,58	$3,6 \times 10^{-6}$	40,1	0,67
	2619	5	14,00	$2,2 \times 10^{-5}$	48,7	0,51
S.R.G.	3992	3	17,69	$3,8 \times 10^{-7}$	35,6	0,55
	3648	13	20,11	$9,0 \times 10^{-8}$	33,5	0,50
S.R.X.	3307	1,3	15,12	$7,8 \times 10^{-7}$	45,4	0,83
	3505	5	16,18	$1,9 \times 10^{-6}$	43,5	0,77

3.3 – Ensaios realizados

Os ensaios realizados tiveram por objectivo remover por ventilação dos provetes os constituintes de BTEX existentes nas diferentes fases e concluir quanto à eficiência deste processo para cada tipo de solo nas condições que apresentavam. Os ensaios decorreram a uma temperatura constante de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Em cada reactor foram adicionados 10 mL de BTEX = 2,5 mL B + 2,5 mL T + 2,5 mL E + 2,5 mL X, a que correspondem, respectivamente, as quantidades de massa inicial de 2200, 2175, 2175 e 2200 mg. Esta mistura foi injectada junto à base da coluna, na zona de filtro. Esperou-se que esse volume volatilizasse, tendo-se aguardado entre a operação de dopagem e o início do ensaio de descontaminação de um mês e meio a três meses. Os ensaios de descontaminação realizados

Quadro 2 – Volumes ocupados pelas diferentes fracções das fases dos provetes de solo.

Solo	Volume de vazios V_v (cm ³)	Volume de ar V_{ar} (cm ³)	Volume de água $V_{água}$ (cm ³)	Volume de sólidos V_s (cm ³)
A.F. (w = 0%)	795	795	0	1190
A.F. (w = 5%)	938	807	131	989
S.R.G. (w = 3%)	812	692	120	1468
S.R.G. (w = 13%)	673	199	474	1337
S.R.X. (w = 1,3%)	985	942	43	1189
S.R.X. (w = 5%)	970	795	175	1261

encontram-se sistematizados no Quadro 3. As amostras de gás foram recolhidas desde o início do ensaio, com espaçamentos no tempo que foram sendo cada vez maiores à medida que o ensaio avançava. Na fase inicial foram recolhidas amostras com a periodicidade que o processo analítico permitia, o que correspondia a cerca de 45 minutos. Em cada amostra foram recolhidos 500 μ L da fase gasosa efluente. Esta amostra recolhida era, imediatamente, injectada no cromatógrafo gasoso, para determinação analítica. A partir desta determinação analítica, obtiveram-se os resultados correspondentes às quantidades de compostos BTEX na fase gasosa.

Em cada ensaio pretendeu obter-se a máxima remoção dentro de um período de tempo compatível com um calendário apertado, o que acabou por ser o que na realidade se passa, em geral, com situações concretas. Porém, tal facto fez com que se obtivesse, mais rapidamente, uma cauda de concentração dos contaminantes, possivelmente, associada a uma desadsorção lenta (não lábil). O que significa que a fracção lábil foi removida mais rapidamente.

Quadro 3 – Ensaio de descontaminação realizados e respectivas condições.

Ensaio	Contaminantes	Recolha (μ L)	Tempo de equilíbrio (mês)	Duração do ensaio (dias)	Caudal inicial (mL.min)	Variação de caudal	Observações
A.F. (w = 0%)	BTEX	500	1,5	48	100	Pequenas oscilações de caudal	Dois períodos de remoção, espaçados de um mês. Caudal final inferior.
A.F. (w = 5%)	BTEX	500	2	29	85	Pequenas oscilações de caudal	Caudal a decrescer.
S.R.G. (w = 3%)	BTEX	500	3	25	60	Oscilações de caudal	Caudal diminuiu para 15mL.min ⁻¹ .
S.R.G. (w = 13%)	BTEX	500	2	28	150	Bomba de vácuo e, depois, linha de ar comprimido	Ensaio parado durante 9 dias. Caudal diminuiu para 40 e depois para 20 mL.min ⁻¹ .

Quadro 3 – Ensaios de descontaminação realizados e respectivas condições. (Cont.)

Ensaio	Contaminantes	Recolha (μL)	Tempo de equilíbrio (mês)	Duração do ensaio (dias)	Caudal inicial ($\text{mL}\cdot\text{min}$)	Variação de caudal	Observações
S.R.X. (w = 1,3%)	BTEX	500	1,5	20	50	Oscilações de caudal	Caudal diminuiu progressivamente para $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
S.R.X. (w = 5%)	BTEX	500	2	25	100	Pequenas oscilações de caudal	Ensaio parado 5,5 dias. Diminuição do caudal para $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4 – Tratamento dos resultados

Os resultados das análises cromatográficas foram convertidos em quantidades de massa de BTEX para os tempos correspondentes de ventilação, através das curvas de calibração elaboradas para o efeito, conforme descrito em Jorge (2001). A partir das equações (1), (5) e (9) obteve-se a concentração de vapor relativa à quantidade de massa determinada.

O caudal de ventilação durante os ensaios não foi constante, verificando-se oscilações, por vezes, muito acentuadas. Por este motivo, teve que se obter a quantidade de BTEX extraída ao longo do tempo do período de ventilação e do caudal de ar passado. Desta forma, houve a necessidade de se trabalhar com volumes acumulados que foram obtidos a partir de

$$V = \int_0^t Q \, dt \quad (10)$$

onde V é o volume acumulado no tempo [L^3], Q é o caudal de ventilação [$\text{L}^3 \text{ t}^{-1}$] e t é o tempo de ventilação [t].

A partir dos valores de concentração obtidos na fase gasosa e dos valores de volume de ventilação calculou-se a quantidade acumulada dos compostos de BTEX extraídos usando a expressão

$$q = \int_0^V C_v \, dV \quad (11)$$

em que q é a quantidade de massa acumulada [M], C_v é a concentração de vapor [M L^{-3}] e V é o volume acumulado [L^3].

Se se quiser obter os resultados em termos de eficiência de remoção, então dever-se-á considerar

$$R = \frac{q}{q_0} \cdot 100 \quad (12)$$

em que R é a eficiência de remoção (%), q é a quantidade de massa acumulada [M] e q_0 é a quantidade de massa inicial [M].

3.5 – Resultados obtidos

A partir das recolhas realizadas na linha do sistema e da determinação pela análise cromatográfica, foi possível calcular os valores das quantidades de BTEX na fase gasosa para o ensaio de ventilação, para cada momento (volume de ar passado pelo provete). Posteriormente, obtiveram-se os correspondentes valores de concentração no vapor por aplicação das equações (1), (5) e (9). Pela integração do caudal de ventilação [equação (10)] obteve-se, por sua vez, o volume acumulado. A partir destes dados foi possível representar a concentração de vapor em função do volume de ar que passou no reactor, como mostra a Fig. 2 para a A.F. seca.

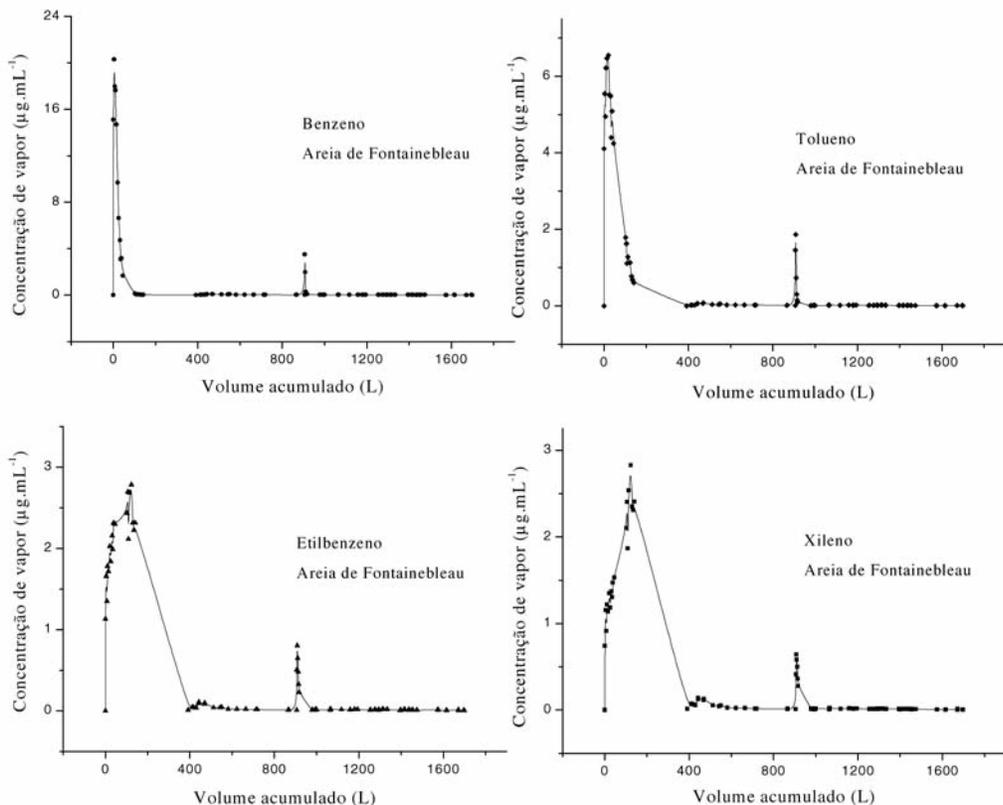


Fig. 2 – Variação da concentração de BTEX na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de A.F. seca.

Na Fig. 3 é comparado o comportamento dos diferentes compostos, ainda para o mesmo solo, observando-se que quando existe um decréscimo do composto mais volátil, o composto que a seguir àquele apresenta maior volatilidade sofre um ligeiro aumento. O mesmo se passa com os restantes compostos (etilbenzeno e o-xileno), mas de forma menos nítida.

Por aplicação da equação (11) converteu-se a concentração de vapor de BTEX, existente na fase gasosa, em massa acumulada de BTEX removida. A quantidade acumulada de substância extraída, em função do volume acumulado de ar ventilado, é apresentada na Fig. 4 (exemplo da A.F. seca). A partir da quantidade acumulada de substância extraída para cada um dos compostos, atendendo à equação (12), determinaram-se as percentagens de remoção para cada um dos compostos de BTEX (Quadro 4).

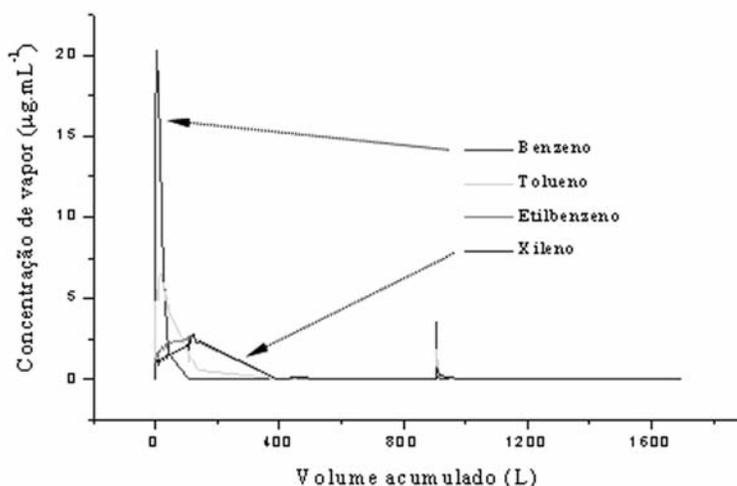


Fig. 3 – Comparação do comportamento dos diferentes compostos de BTEX em função do volume total de ar passado no provete de A.F. seca.

Os resultados da concentração de vapor em função do volume de ar passado no reactor para as outras amostras de solo reconstruídas nos reactores (A.F. 5%, S.R.G. 3%, S.G.R. 13%, S.R.X. 1,3% e S.R.X. 5%) são apresentados nas Figs. 4 a 8.

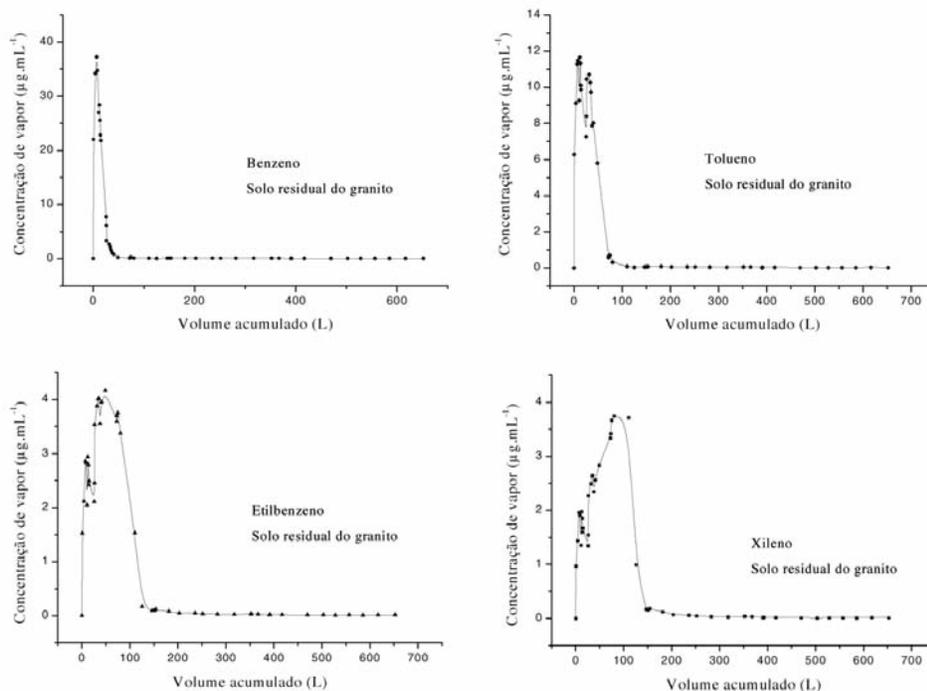


Fig. 4 – Variação da concentração de BTEX na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de A.F. a 5% de água.

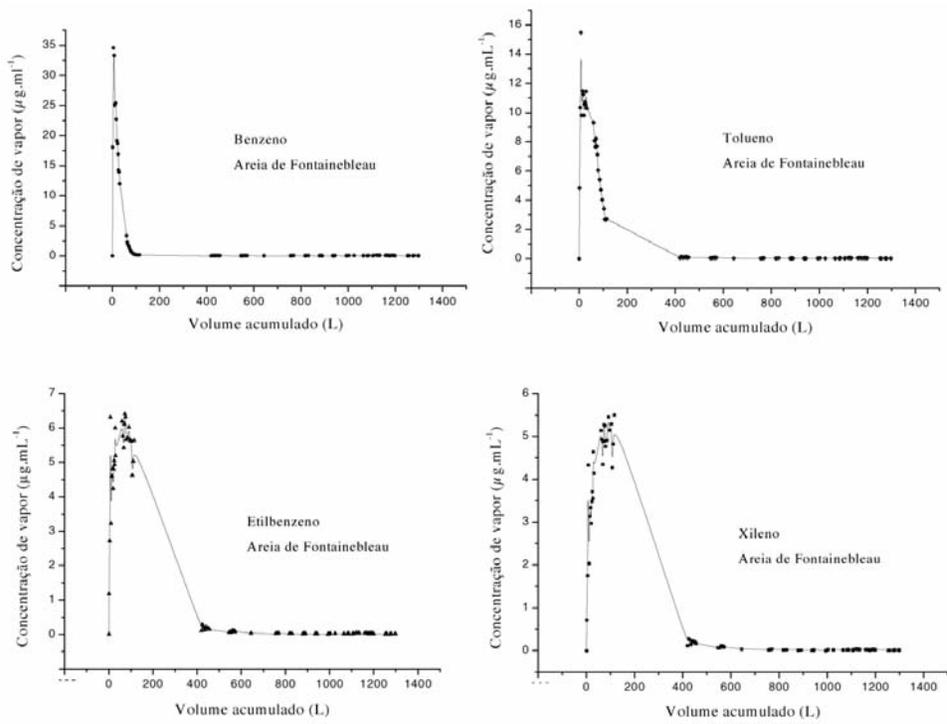


Fig. 5 – Variação da concentração de benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de S.R.G. a 3% de água.

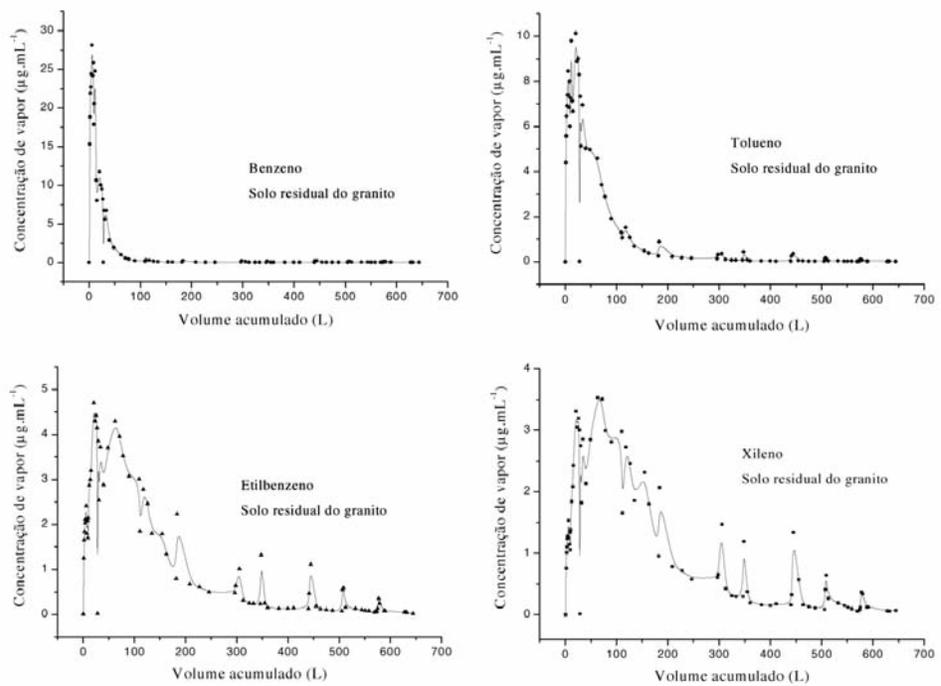


Fig. 6 – Variação da concentração de BTEX na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de S.R.G. a 13% de água.

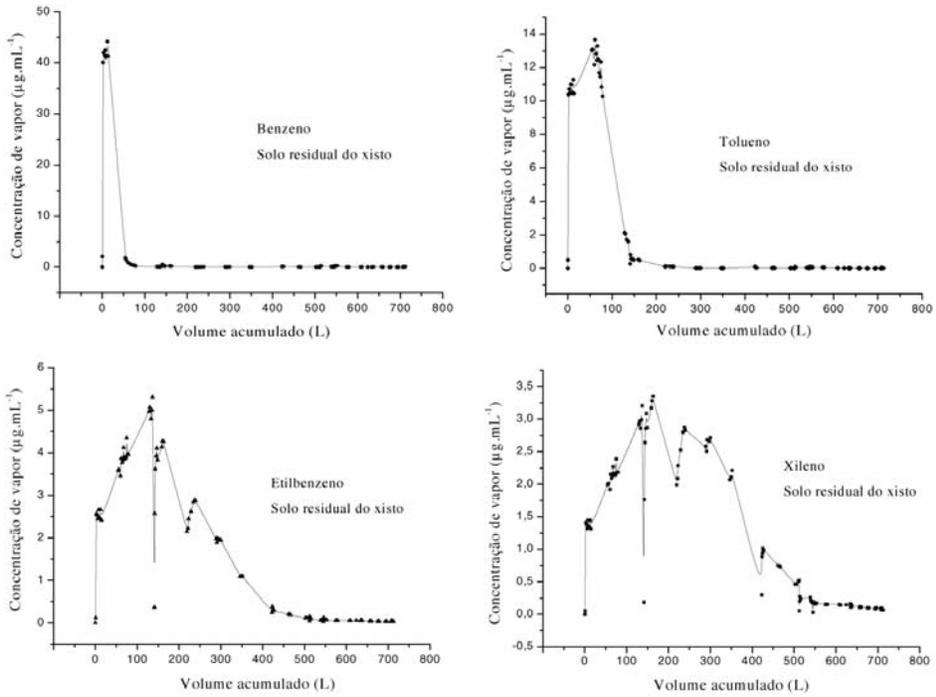


Fig. 7 – Variação da concentração de benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de S.R.X. a 1,3% de água.

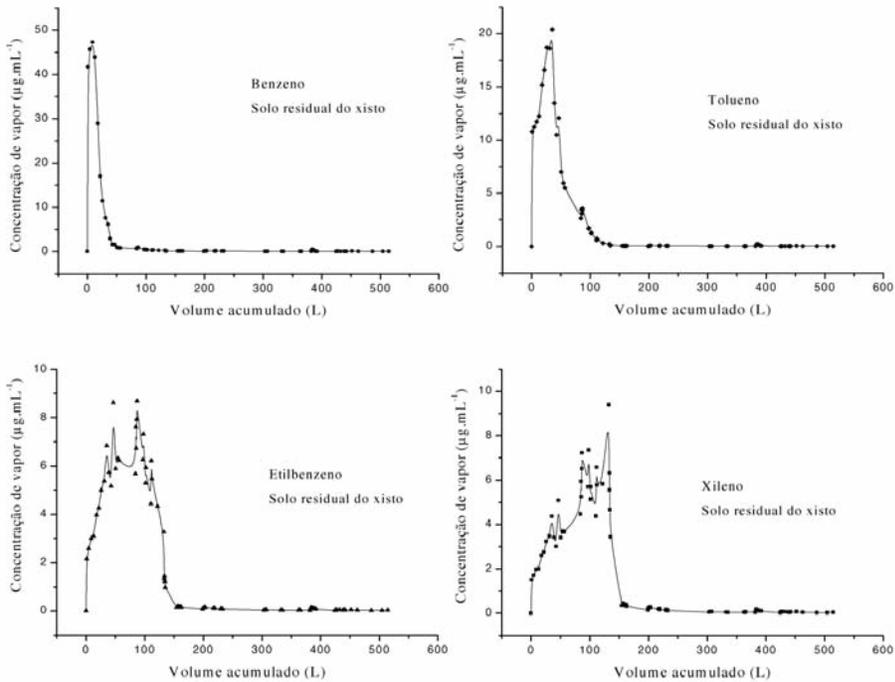


Fig. 8 – Variação da concentração de benzeno na fase de vapor em função do volume acumulado de ar passado no provete de S.R.X. a 5% de água.

O resumo dos resultados obtidos nos ensaios de descontaminação é apresentado no Quadro 4.

Quadro 4 – Resumo dos resultados dos ensaios de descontaminação para os diferentes solos.

Material	B (%)	T (%)	E (%)	X (%)	Vol. Ib B (L)	Vol. Ib T (L)	Vol. Ib E (L)	Vol. Ib X (L)	C _v máx B (mg.L ⁻¹)	C _v máx T (mg.L ⁻¹)	C _v máx E (mg.L ⁻¹)	C _v máx X (mg.L ⁻¹)
A.F. (w = 0 %)	37	34	32	30	100	220	392	392	20,3 (3,7 L - 42 min)	6,5 (20,9 L - 210 min)	2,8 (123,8 L - 1680 min)	2,8 (123,8 L - 1680 min)
A.F. (w = 5 %)	47	45	35	33	100	419	545	545	34,6 (3,8 L - 45 min)	15,5 (6,9 L - 80 min)	6,4 (72,1 L - 1469 min)	5,5 (114,5 L - 1809 min)
S. R. G. (w = 3 %)	30	25	17	17	50	78	125	148	37,2 (6,8 L - 120 min)	11,6 (12,2 L - 225 min)	4,2 (48,8 L - 1905 min)	3,7 (110,0 L - 4170 min)
S.R.G. (w = 13 %)	25	28	30	29	100	210	350	350	24,8 (13,9 L aos 88 min)	10,1 (20,4 L aos 245 min)	4,7 (20,4 L - 245 min)	3,5 (62,5 L aos 634 min)
S.R.X. (w = 1,3 %)	67	59	52	47	72	214	427	516	44,2 (12,4 L - 259 min)	13,7 (61,4 L - 1263 min)	5,3 (136,6 L - 2935 min)	3,4 (162,5 L - 3489 min)
S.R.X. (w = 5 %)	49	43	34	31	50	111	156	199	47,3 (8,6 L - 78 min)	20,4 (35,2 L - 319 min)	8,7 (86,9 L - 1939 min)	9,4 (132,5 L - 7327 min)

Ib - linha de base de concentração residual; C_v máx B = 98,6 mg.L⁻¹; C_v máx T = 28,3 mg.L⁻¹; C_v máx E = 9,0 mg.L⁻¹; C_v máx X = 6,4 mg.L⁻¹.

4 – INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Tendo em conta as diferentes condições de cada solo e o caudal estabelecido durante o ensaio de descontaminação, pode fazer-se uma análise em relação ao comportamento dos contaminantes, no geral, e uma outra para o comportamento dos contaminantes de solo para solo.

4.1 – Comportamento dos contaminantes

O comportamento dos diferentes compostos extraídos durante o período de ventilação é semelhante para os diferentes ensaios realizados, como se poderá confirmar através dos gráficos da representação da quantidade de substância de BTEX extraída em cada provete em função do volume de ar (Fig. 9). O benzeno é invariavelmente o primeiro contaminante a atingir o máximo de quantidade extraída e a ordem pela qual os restantes compostos alcançam as respectivas quantidades máximas vai seguindo a ordem da volatilidade dos BTEX (*vd.* Jorge, 2001 ou Jorge *et al.* 2008). Esta mesma sequência também se verifica para os valores das quantidades máximas que se extraem nos diferentes ensaios, sendo maior para o benzeno e menor para o o-xileno. Pontualmente, notam-se algumas exceções como acontece com o benzeno, no ensaio com o solo residual do granito com 13% de teor em água, em que a sua quantidade máxima extraída é inferior à do tolueno. Este facto é explicado pela adsorção na interface ar-água ou pela solubilização do benzeno na água do solo.

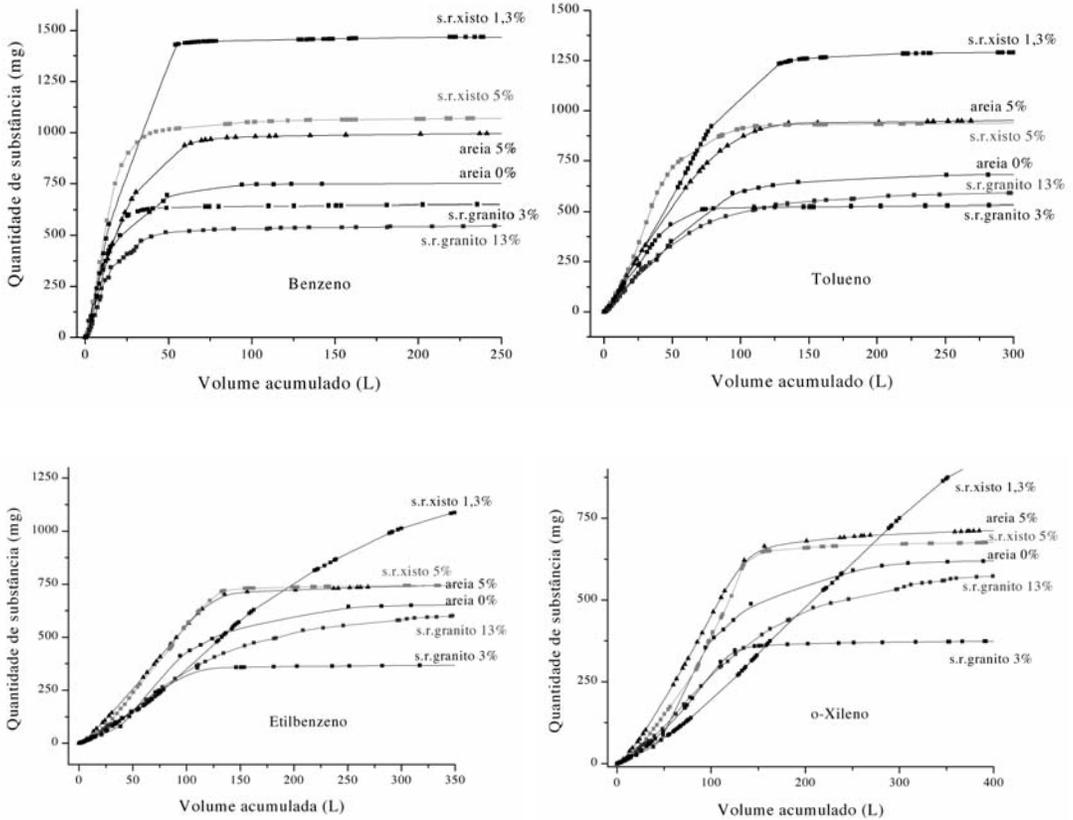


Fig. 9 – Sistematização dos comportamentos da quantidade extraída de BTEX para as diferentes simulações.

A análise da Fig. 9 permite salientar que a extração de BTEX com o avanço da ventilação do solo pode ser dividida em 3 regiões distintas. A primeira situa-se na parte inicial e é caracterizada por o avanço da extração apresentar um comportamento linear. A segunda ocorre entre o limite anterior e o início da zona em que a extração de contaminante permanece constante, enquanto a terceira identifica-se com a zona em que o contaminante permanece constante (Fig. 10 a)).

Na primeira região (**zona 1**) verifica-se que a taxa de aumento da quantidade extraída é linearmente dependente da pressão de vapor de cada um dos contaminantes para qualquer solo ensaiado, tal como é exemplificado pela Fig. 10 b), para o caso particular do solo residual do xisto com 5% de teor em água. Este comportamento é revelador de que a extração de contaminante nesta região é controlada pela distribuição de BTEX, entre a mistura LFNA inicial e a fase gasosa, o que explica por que é que o benzeno e o tolueno são os compostos mais facilmente removidos nesta fase. Esta conclusão exclui qualquer influência que o solo poderá, eventualmente, exercer sobre a extração de BTEX nesta região. A interpretação desse facto não será, seguramente, devido à ausência de retenção de BTEX por parte dos diferentes solos, mas será, provavelmente, atribuída à circunstância dos solos reterem apenas uma pequena fracção de contaminante que existe na fase de vapor, no início do avanço da ventilação, e que é manifestamente insuficiente para inviabilizar a dependência observada na Fig. 10 b).

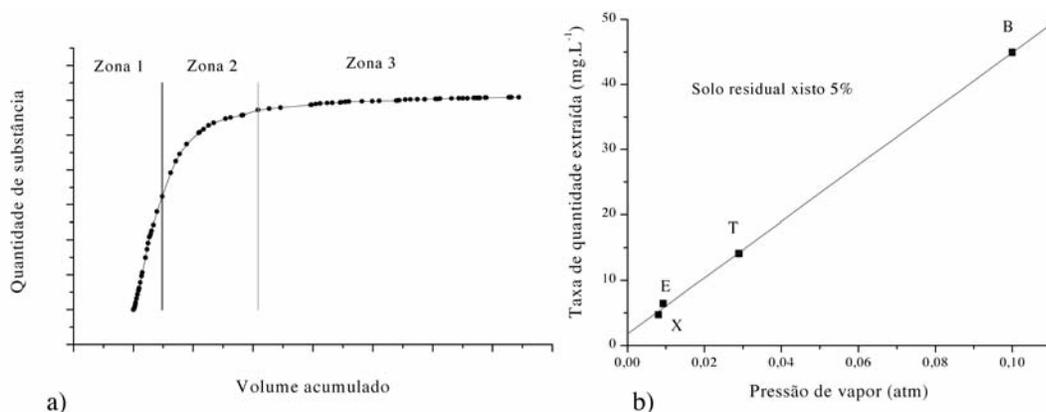


Fig. 10 – a) Três regiões distintas das curvas de quantidade de substância extraída durante a ventilação; e b) Relação entre a taxa de quantidade extraída de BTEX e a pressão de vapor para o S.R.X. com 5% de teor em água na zona 1.

Apesar da influência da pressão de vapor dos contaminantes na taxa de aumento das suas quantidades extraídas ter sido exemplificada apenas para um solo (S.R.X. a 5% de água), verifica-se que essa dependência se estende aos restantes solos. Com o objectivo de ilustrar a referida dependência num só gráfico, representaram-se as taxas de aumento da quantidade extraída de BTE, para todos os solos ensaiados, em função das respectivas taxas obtidas de X (Fig. 11).

Esta representação permite confirmar que a pressão de vapor é o factor limitante da extracção de contaminante, durante a fase inicial de ventilação, uma vez que os declives das funções lineares representadas na Fig. 11 são descritos pelas razões entre as pressões de vapor dos compostos considerados. Assim, a representação gráfica das taxas de remoção do etilbenzeno relativamente às do o-xileno origina um declive de 1,4, enquanto a razão das suas pressões de vapor é de 1,2. O mesmo acontece para o tolueno e para o benzeno, apesar da maior dispersão das taxas de remoção. No caso do tolueno, a dependência entre a taxa de remoção dos dois compostos (T/X) conduz a um declive de 3,4, enquanto a razão entre as suas pressões de vapor é de 3,6. Para o benzeno a influência da pressão de vapor continua a observar-se, apesar de se registar um afastamento de duas simulações a este comportamento. O declive proveniente da representação gráfica das taxas de remoção B/X é de 12,1, enquanto a razão entre as suas pressões de vapor é de 12,0. A interpretação adicional que

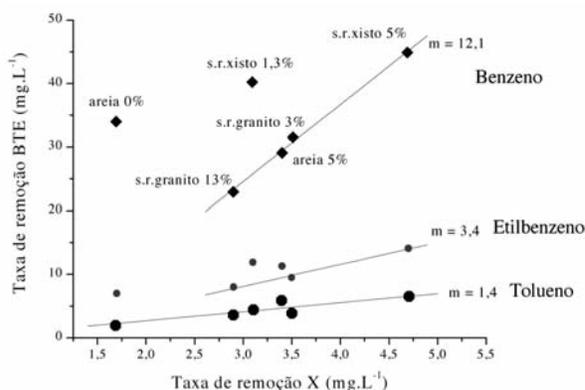


Fig. 11 – Relação entre as taxas de remoção de BTE e de X para a zona 1 e para todas as simulações realizadas.

pode ser feita às linhas representadas na Fig. 11, em termos de declive, é a seguinte: a influência que o etilbenzeno sofre e que é proveniente dos diferentes solos é semelhante à influência que o o-xileno também sofre nesses mesmos solos, mas denotando uma maior variação; essa variação aumenta para o tolueno e mais, ainda, para o benzeno. Estas relações reflectem as influências das características do contaminante nos resultados da simulação laboratorial.

4.2 – Efeitos da natureza dos solos

4.2.1 – Zona 1

Na zona 1 da Fig. 10 a), para além do efeito dominante da pressão de vapor dos BTEX nas taxas de remoção, há também a salientar o efeito da natureza do solo, que na Fig. 11 é traduzido pela dispersão dos valores da taxa de remoção dos diferentes contaminantes observada para os diferentes solos. Se o solo não exercesse qualquer influência sobre a taxa de remoção, esperar-se-ia que a representação gráfica da Fig. 11 fosse caracterizada por três grupos de pontos alinhados verticalmente e separados por quantidades descritas pelas razões das pressões de vapor dos contaminantes, conforme é exemplificado na Fig. 12.

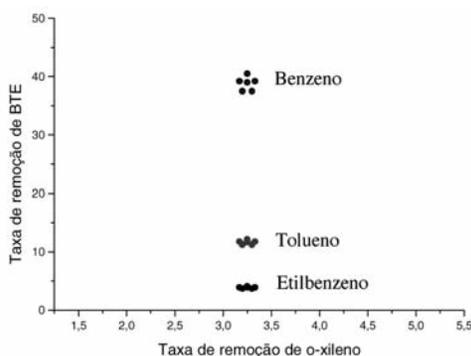


Fig. 12 – Relação entre as taxas de remoção de BTE e de X para a zona 1 na ausência da influência do solo.

A influência das características do solo faz com que as taxas de remoção apenas consigam obter uma relação linear com os pontos de todos os solos para o caso da relação E/X, o que se fica a dever ao facto destes dois contaminantes apresentarem características físico-químicas muito semelhantes. O mesmo já não acontece com as relações T/X e B/X. Para estes casos, os solos que mantêm o comportamento linear são o S.R.G. a 3 e 13%, a A.F. a 5% e o S.R.X. a 5%. Com este comportamento, os solos citados não revelam capacidade para discriminar os diferentes contaminantes de BTEX, dado que a taxa de remoção de um contaminante pode ser prevista à custa da taxa de remoção de qualquer um dos restantes contaminantes. O afastamento dos outros dois solos (A.F. a 0% e S.R.X. a 1,3%) torna-se mais evidente para o benzeno. É de realçar que o afastamento, em relação ao comportamento linear, se verifica para os solos que apresentam menor teor em água e também menor teor de argila, mas este segundo aspecto parece secundário. O que se confirma é a circunstância dos solos com menor teor de água conseguirem discriminar os contaminantes, ao reterem bastante menos os mais voláteis (tolueno e benzeno), o que está de acordo com os dados das isotérmicas de adsorção apresentadas em Jorge (2001).

Outro facto que poderá ser importante referir, e que de alguma forma poderá explicar o afastamento dos dois solos mencionados ao comportamento geral, é o tempo que os BTEX permaneceram no interior do reactor antes de se iniciar a remoção. Conforme se pode julgar a partir da observação do Quadro 3, os solos que se situam na Fig. 11 sobre a recta relativa ao benzeno têm períodos de tempo

de dopagem superiores a dois meses, enquanto que os que se afastam da linearidade, como a A.F. a 0% e o S.R.X. a 1,3%, não chegaram a ultrapassar o mês e meio. Esta constatação poderá, eventualmente, evidenciar que quanto maior for o tempo de contacto dos contaminantes com o solo, maior será a taxa de remoção dos constituintes mais voláteis, comparativamente com os menos voláteis.

A Fig. 11 permite, ainda, evidenciar que as taxas de remoção do benzeno relativas ao S.R.G. são inferiores às do S.R.X., o que não se consegue explicar pela pressão de vapor daquele composto. Perante este facto, tentou encontrar-se outra causa que o pudesse explicar. Depois de se verificar a influência de outros parâmetros relacionados com o presente trabalho, como por exemplo: o teor em argila, a superfície específica e outros relativos às isotérmicas de adsorção, chegou-se à conclusão que a permeabilidade intrínseca do solo poderia ser a responsável por esse resultado.

Utilizando a fórmula de Hazen, como mencionado em Jorge (2001), obteve-se para os diferentes solos os valores de permeabilidade intrínseca apresentados no Quadro 5.

Quadro 5 – Permeabilidades intrínsecas para os diferentes solos utilizados nas simulações.

	S.R.X. w = 1,3%	S.R.X. w = 3%	S.R.G. w = 3%	S.R.G. w = 13%	A.F. w = 0%	A.F. w = 5%
Permeabilidade intrínseca (m ²)	11,7x10 ⁹	9,1x10 ⁹	4,5x10 ¹⁰	3,1x10 ¹⁰	1,0x10 ⁶	3,2x10 ⁶

A representação das taxas de remoção do benzeno na fase inicial da ventilação, para todas as simulações realizadas nos diferentes solos, em função da permeabilidade intrínseca, encontra-se sistematizada na Fig. 13. A figura mostra que a sequência das taxas de remoção do benzeno para o S.R.G. e para o S.R.X. segue a ordem da permeabilidade intrínseca desses solos. Apesar da areia não respeitar essa ordem, está-se em crer que esse comportamento se deve às condições impostas na simulação experimental, como por exemplo ter sido o único solo usado na forma desidratada e o teor de 5% em água atribuir-lhe um número de camadas de água muito superior ao que o mesmo teor confere para o S.R.G. e para o S.R.X..

4.2.2 – Zona 2 e zona 3

A **zona 2** corresponde à fase intermédia situada entre a zona 1 e a zona 3 e é caracterizada pela diminuição progressiva da taxa de remoção de cada um dos contaminantes (Fig. 10 a)). À medida que a taxa de remoção tende assintoticamente para zero, a evolução da quantidade de substância tende a permanecer constante, aproximando-se da zona 3. A diminuição da taxa de remoção dos contaminantes é provocada, por um lado, pela diminuição progressiva da concentração dos contaminantes na fase de vapor em consequência do contaminante na mistura líquida (LFNA) inicial se ter esgotado e, por outro, à lenta cedência dos contaminantes, que se encontram nas fases aquosa e adsorvida, para a fase gasosa.

Por último, a **zona 3** identifica-se com a parte final dos ensaios de remoção de BTEX. É caracterizada pela quantidade de substância de contaminante removida permanecer praticamente constante com o avanço da ventilação, o que leva a que seja identificada com a quantidade máxima de substância extraída (Fig. 10 a)). Estes valores encontram-se sistematizados no Quadro 6. Conforme se pode verificar, as quantidades de substância extraída estão longe de se aproximarem das quantidades de substância injectadas nos reactores, onde se efectuaram os ensaios de descontaminação para as diferentes condições simuladas. Por essa razão, alguns dos ensaios foram prolongados durante muito mais tempo, depois do patamar da extracção ter sido atingido, na expectativa de se poderem obter maiores quantidades de substâncias extraídas, o que não veio a acontecer.

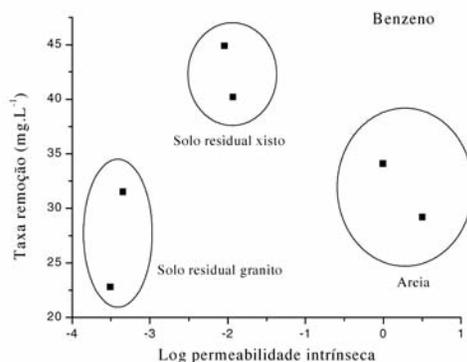


Fig. 13 – Relação da taxa de remoção de benzeno em função do logaritmo da permeabilidade intrínseca para os diferentes grupos de solos.

Quadro 6 – Valores da quantidade máxima de BTEX removida para cada simulação.

	A.F. w = 0%	A.F. w = 5%	S.R.X. w = 1,3%	S.R.X. w = 5%	S.R.G. w = 3%	S.R.G. w = 13%
Benzeno (mg)	758	1029	1495	1083	665	556
Tolueno (mg)	692	979	1310	946	540	612
Etilbenzeno (mg)	658	767	1173	751	371	648
o-Xileno (mg)	631	740	1100	690	376	629

O benzeno é o composto mais facilmente removido e com maior quantidade de substância extraída para todos os solos ensaiados, com excepção da simulação com S.R.G. a 13%. Por sua vez, o tolueno apresenta quantidades finais de substância extraída inferiores às do benzeno para todos os solos, com excepção do S.R.G. a 13%. Os volumes de ar necessários para a remoção máxima desta substância, nas diferentes simulações, são sempre superiores em cerca de duas a quatro vezes o volume de ar necessário para o benzeno, com excepção do S.R.G. a 3%, que é de apenas 1,5 vezes (*vd.* Quadro 4 e Fig. 9). Os valores de remoção percentual são bastante próximos para o etilbenzeno e o o-xileno, apesar do etilbenzeno apresentar uma ligeira tendência para ser extraído em maior quantidade do que o o-xileno. No entanto, ambos os contaminantes são menos extraídos do que o tolueno e o benzeno, com excepção do ensaio realizado com o S.R.G. a 13%. O volume de ar passado para que estes compostos atinjam a quantidade de substância remanescente é sempre bastante superior ao do benzeno, em cerca de 3 a 7 vezes, mas bastante próximo do volume necessário para o tolueno em algumas simulações laboratoriais (*vd.* Quadro 4 e Fig.9).

Em termos de valores percentuais médios extraídos, poder-se-á concluir que os BTEX são removidos dos solos estudados nas condições experimentais ensaiadas na extensão de 43, 39, 33 e 31%, respectivamente. Esta sequência de remoção está claramente ilustrada na Fig. 14, onde se compara o avanço da extracção dos BTEX por ventilação nas diferentes simulações com o que se observa na A.F. a 0%.

Apesar da zona 1 contribuir largamente para a obtenção destes resultados, verifica-se que a pressão de vapor dos constituintes e a taxa de remoção observada na zona 3 não conseguem explicar a remoção percentual acima indicada. Apenas para o benzeno se constata que a taxa de remoção

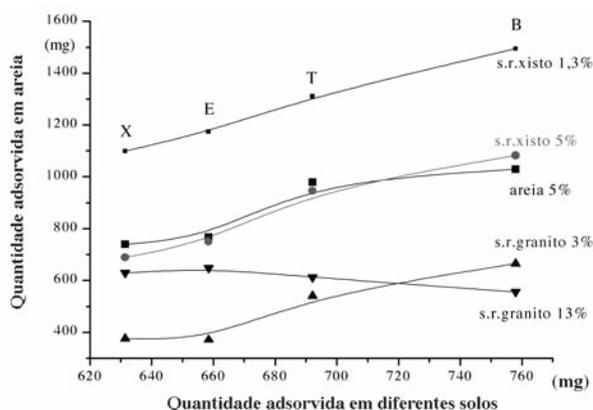


Fig. 14 – Comparação da remoção de BTEX nos diferentes solos com a remoção de BTEX na A.F. a 0% de água.

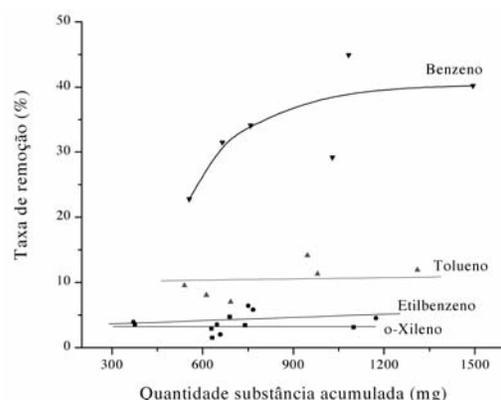


Fig. 15 – Influência da taxa de remoção da fase inicial na quantidade de substância total acumulada de BTEX para todas as simulações.

observada na zona 1 influencia a quantidade máxima de substância extraída, em especial quando esta quantidade é inferior a 800 mg, tal como documenta a Fig. 15. Nessa figura é possível constatar que a quantidade máxima extraída de TEX não é determinada pela taxa de remoção observada na zona 1.

5 – CONCLUSÕES

A influência da natureza e das condições de utilização dos diferentes solos não é totalmente clara, como se desejaria neste trabalho, apesar de se poder evidenciar de forma genérica que o teor em água, quando muito baixo ou elevado, dificulta a remoção dos contaminantes e que a retenção no solo residual do granito é superior à retenção no solo residual do xisto. Isto acontece apesar do xisto ter sido o solo que apresentou maior capacidade de adsorção nos ensaios de contaminação (isotérmicas). No entanto, nos ensaios de descontaminação não é aquele que, como se suporia, apresenta menor percentagem de remoção ou maior dificuldade de descontaminação, pese embora as condições dos ensaios numa e noutra simulação não serem, exactamente, as mesmas.

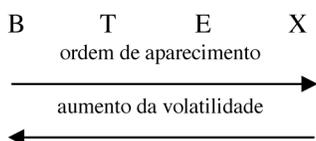
A responsabilidade deste comportamento é atribuída à forma como as moléculas de água interaccionam com os minerais de cada um dos solos para as quantidades de água utilizada. Por outro lado, salienta-se também que o solo residual do granito ao ser misturado com a água tende a formar agregados (aglutinar-se) com maior facilidade do que o solo residual do xisto, o que dificulta a adsorção dos contaminantes nos ensaios realizados durante o estudo da contaminação. Acresce ainda o facto das partículas do solo residual do granito serem mais irregulares e apresentarem uma superfície menos polida, o que pode favorecer a existência de locais de adsorção com diferentes energias. A contribuir para a maior aglutinação das partículas do solo residual do granito pode estar o maior teor de argila, apesar de não existir uma diferença muito significativa para o solo residual do xisto.

Além do que já foi referido, os provetes do solo residual do granito foram aqueles em que o período de tempo compreendido entre a dopagem e o início da descontaminação foi mais prolongado. Este período de tempo pode ter sido suficiente para que os mecanismos de difusão pudessem ocorrer em maior extensão. Acrescente-se ainda o facto das rochas originárias do solo residual do granito e do solo residual do xisto terem percursos diferentes até alcançarem o estado actual. No caso do solo residual do granito, a sua origem resulta de um processo em que a rocha sofreu alterações profundas em maior extensão.

A situação da areia é um pouco atípica, estando compreendida entre o comportamento dos solos residuais do granito e do xisto (o que não era de esperar). Numa das situações ensaiadas apresenta uma situação de desidratação e noutra corresponde a uma situação em que as partículas estão largamente revestidas por água (cerca de 800 camadas de água), onde a retenção na interface gás-ar/água e a solubilização na água têm o papel dominante, não se apresentando nenhuma situação intermédia que poderia evidenciar esse seu carácter atípico, como se de um material inerte se tratasse, como foi o objectivo da sua utilização.

Independentemente da influência que a natureza do solo exerce sobre a descontaminação de BTEX, verifica-se que a quantidade de substância removida em função do volume de ar que atravessa o solo é descrita por três fases distintas (zonas). A fase inicial é governada pela distribuição dos compostos BTEX da fase líquida para a fase de vapor e é controlada pela pressão de vapor desses compostos. Uma fase intermédia caracterizada pelo esgotamento da fase líquida e governada pela contribuição dos contaminantes distribuídos pelas diferentes fases do meio e que se comportam de uma forma lábil. Por último, a fase final ou de patamar, que se pode prolongar por um período indeterminado, é governada pela cinética lenta de desadsorção dos contaminantes. Relativamente ao mencionado para a primeira fase, existe excepção para os solos secos - areia com 0% de teor em água e solo residual do xisto com 1,3% de teor em água - em que a extracção dos compostos mais voláteis (benzeno e tolueno) relativamente aos menos voláteis (etilbenzeno e oxileno) não é descrita pela razão das suas pressões de vapor.

A ordem de aparecimento dos BTEX e suas quantidades no decurso dos ensaios de descontaminação segue a ordem da volatilidade desses compostos, isto é o mais volátil aparece em primeiro lugar.



Por sua vez, a eficiência da remoção do BTEX segue, em geral, a mesma sequência: B % > T % > E % > X %. Porém, quando os teores em água são muito elevados, a sequência anterior sofre alterações, podendo verificar-se a inversão da posição dos contaminantes mais voláteis pelos me -

nos voláteis. Pelo que se afirma que o teor em água influencia em vários aspectos a descontaminação dos solos por ventilação. Quando é muito baixo, o poder do solo para reter BTEX aumenta, sobretudo para as espécies menos voláteis. Quando é elevado, a retenção de BTEX aumenta, não por efeito directo do solo, mas por solubilização parcial de BTEX na água e/ou, eventualmente, por adsorção destas espécies à superfície da água. Por outro lado, a permeabilidade do solo ao ar (condutividade pneumática) é um factor muito importante e condiciona o tipo de interacção que pode existir entre a fase percolante (ar) e os contaminantes nas diferentes fases. Esta é apontada como a principal causa para a obtenção de níveis de remoção mais baixos para o solo residual do granito do que para o solo residual do xisto.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Atlas, R.M. (1981). *Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: An environmental Perspective*. Microbiological Reviews, vol.45, nº1, pp. 180-209.
- Bayard, R. (1997). *Étude de l'absorption/désorption de polluants organiques dans le sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophenol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques*. These présentéee devant L' Institute National des Sciences Apliquées de Lyon pour obtenir de grade de docteur.
- Calvet, R. (1989). *Adsorption of organic chemicals in soils*. Environmental Health Perspectives, vol.83, pp. 145-177.
- Chiou, C.T.; Shoup, T.D. (1985). *Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanisms and capacity*. Environmental Sciences and Technology, vol.19, nº12, pp. 1196-1200.
- Christensen, J.S.; Elton, J. (1996). *Soil and groundwater pollution from BTEX*. Groundwater Pollution Primer, CE 4594; Civil Engineering Department, Virginia Tech..
- Corapcioglu, M.Y.; Baehr, A.L. (1987). *A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products. Part I – theoretical considerations*. Water Resources Research, vol.23, nº1, pp. 191-200.
- Farrel, J.; Reinhard, M. (1994). *Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. Part II – Model Development*. Environ. Sci. Technol., vol.28, nº1, pp. 63-72.
- Fetter, C.W. (1993). *Contaminant hydrology*. Macmillan Publ. Co., New York.
- Giles, C.H.; MacEwan, T.H.; Nakhwa, S.N.; Smith, D. (1960). *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis and adsorptive mechanism and measurements of specific surface area of solids*. Chemical Society Journal, vol.3, pp. 3973-3993.
- 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.
- Jorge, C; C.R. Moura; M.L. Lopes; A. Gomes-Coelho (2008). *Interacção de compostos orgânicos voláteis da gasolina com três tipos de solos. Parte I – Desenvolvimento do estudo de retenção*. Geotecnia, Revista da Sociedade Portuguesa de Geotecnia, nº. 113, pp. 55-83.
- Karickhoff, S.W.; Morris, K.R. (1985) – *Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions*. Environ. Toxicol. Chem., vol.4, pp. 469-479.

- Karickhoff, S.W. (1984) – *Organic pollutant sorption in aquatic systems*. Journal of Hydrology, ASCE, vol.110, n° 6, pp. 707-735.
- Pennell, K.D.; Rhue, R.D.; Rao, P.S.C.; Johnson, C.T. (1992) – *Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals*. Environmental Sciences and Technologies, vol.26, n°4, pp. 756-762.
- Peterson, M.S.; Lion, L.W.; Shoemaker, C.A. (1998). *Influence of vapor-phase sorption and diffusion on the fate of trichloroethylene in an unsaturated aquifer system*. Environmental Sciences and Technologies, vol.22, n°5, pp. 571-578.
- 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, n°12, pp. 813-831.
- Vilkner, V.L.; Parnas, R.S. (1986). *Analysis of volatile hydrocarbons losses from quoesiescent water solutions*. Water Resources Research, vol.22, n°5, pp. 812-818.
- Williamson, D.G.; Loehr, R.C.; Kimura, Y. (1998). *Release of chemicals from contaminated soils*. Journal of Soil Contamination, vol.7, n° 5, pp. 543-558.
- Wilson, D.J.; Clarke, A.N. (1994). *Soil vapor stripping*. Hazardous waste site soil remediation, theory and application of innovative technologies, D.J. Wilson e A.N. Clarke (eds), pp. 171-243. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Yaron, B.; Calvet, R.; Prost, R. (1996). *Soil pollution. Processes and dynamics*. Springer, Berlin, Germany.