



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Previsão do tempo de remediação de solos contaminados usando a Extracção de Vapor

José Tomás Veiga Soares de Albergaria

Mestre em Engenharia do Ambiente pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para
obtenção do grau de Doutor em Engenharia do Ambiente**

Orientação

Doutora Maria da Conceição Machado Alvim Ferraz

Co-Orientação

Doutora Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos

Porto, 2010

Esta tese é dedicada à minha família.

Aos meus pais, à Mani, ao Pedro e ao Tomás.

AGRADECIMENTOS

À Professora Conceição pelo apoio e pela ajuda que sempre me prestou na dura caminhada que foi este Doutoramento. A sua experiência e conhecimento foram indispensáveis para superar todos os obstáculos.

À Doutora Cristina por tudo aquilo que fez e que faz por mim. Sem a sua ajuda e o seu esforço dificilmente teria terminado esta tese. É um privilégio trabalhar consigo.

Ao Professor Fernando Martins pela ajuda indispensável que me prestou na utilização dos modelos matemáticos. Mesmo nas alturas que não tinha tempo, inventava sempre algum para me atender.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e ao LEPÆ pela disponibilização de todo o suporte técnico.

Ao ISEP e ao seu Departamento de Engenharia Química pela disponibilização de meios que contribuíram para a elaboração do trabalho experimental.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo financiamento de parte do trabalho através dos projectos POCI/AMB/61315/2004 e PTDC/ECM/68056/2006.

Ao GRAQ por me ter dado todas as condições que precisei para realizar esta minha tese. Por me ter dado abrigo, por me ter disponibilizado tudo o que necessitei e por dispor de muitas colegas que sempre me ajudaram e me aturaram ao longo destes anos.

Por fim a todos aqueles meus amigos que me acompanharam nesta viagem. Ao Henri que esteve sempre presente e me ajudou nas alturas mais complicadas. À Isabel pela companhia e apoio que me deu ao longo destes anos. A muitos outros amigos como o Nuno, a Teresa, a Valentina, a Simone, a Paulinha, a Manela Carvalho por também eles terem contribuído com algo para que conseguisse chegar aqui.

Por último, mas em primeiro em tudo na minha vida, à Mani e aos meus meninos que em todas as alturas, mesmo as mais complicadas, me deram a energia, a motivação e o amor que precisava. Amo-vos.

A estes e aqueles que, neste momento tão stressante, me escaparam....Obrigado.

RESUMO

O solo é, tal como a água, um meio cuja qualidade tem vindo a decair sobretudo devido a fontes antropogénicas. Para alterar esta tendência é necessário a criação de legislação, que regulamente o uso e determine os níveis máximos admissíveis de contaminação para que através de fiscalização se impeça e desincentive a continuação de práticas poluidoras.

Na realidade, em Portugal, não existe legislação aplicada aos solos ao contrário do que acontece para os meios hídricos. A qualidade e a gestão dos meios hídricos encontram-se legisladas há algumas décadas o que criou na sociedade, consciência para a necessidade de preservar o meio, através da utilização de boas práticas ambientais e do desenvolvimento de uma ampla rede de estações de tratamento. Não existindo legislação, os solos têm vindo a deteriorar-se, sem mesmo se conhecer com rigor o estado de contaminação. A recente campanha “Limpar Portugal” recolheu, para surpresa geral, 70 mil toneladas de lixo abandonado em zonas florestais, o que faz antever a situação gravosa em que se encontram os solos portugueses.

Deste modo, torna-se premente proceder a uma avaliação rigorosa do estado dos solos em Portugal e conseqüente remediação. À imagem do que ocorre noutros países, os compostos orgânicos voláteis são dos contaminantes que são mais vezes encontrados em solos contaminados. Entre estes compostos podem ser destacados o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, o xileno, o tricloroetileno e o percloroetileno. Para este grupo de poluentes, a Extração de Vapor (EV) é a tecnologia de remediação de solos mais apropriada. No entanto, a eficiência e a aplicabilidade desta tecnologia está dependente das características do solo, da localização, das propriedades dos contaminantes e das condições operatórias. Em situações extremas, a EV pode ser ineficaz para o tratamento do solo por requerer custos inportáveis ou tempos de remediação demasiado longos. Por isto, é de extrema importância conhecer o modo como determinados parâmetros influenciam o processo, estabelecer as condições operatórias e prever o tempo e eficiência do processo de remediação.

Este trabalho tem como objectivos contribuir para resolver algumas destas questões nomeadamente: i) perceber e prever o modo como os contaminantes se distribuem pelas diferentes fases do solo; ii) avaliar a influência do caudal e dos teores de humidade e de matéria orgânica no processo de EV (mais especificamente no tempo e eficiência de remediação); iii) identificar o caudal de ar mais eficiente a usar na EV de um determinado solo; iv) prever o tempo de remediação e a eficiência do processo de EV utilizando modelos de regressão linear múltipla e redes neuronais artificiais.

A avaliação do modo como os contaminantes se distribuem nas diferentes fases do solo foi efectuada em colunas de aço inox, nas quais foram introduzidos solos com diferentes teores de humidade (0, 2, 3 e 4%) e de matéria orgânica (4, 14 e 24%) contaminados separadamente com diferentes quantidades de cada um dos seis contaminantes seleccionados. Após o estabelecimento do equilíbrio na matriz do solo a concentração do contaminante nas várias fases do solo foi calculada. As EVs foram realizadas numa instalação piloto que permite a recolha de amostras da emissão gasosa à saída da coluna de extracção, sendo posteriormente analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama.

Os contaminantes com pressões de vapor e solubilidade em água mais elevada tendem a fixar-se na fase gasosa do solo sendo esta tendência maior em solos com maior teor de humidade e menor teor de matéria orgânica. A presença de água no solo possibilita a solubilidade do contaminante nesta fase mesmo que em quantidades reduzidas. O contaminante concentra-se na fase sólida do solo quando o solo tem matéria orgânica e sendo que para teores acima de 4%, mais de 95% do contaminante encontra-se nesta fase. A formação de uma fase líquida não aquosa ocorre quando o contaminante não consegue nem vaporizar, nem dissolver-se na humidade no solo, nem mesmo ficar adsorvido ao solo.

As EVs efectuadas demonstraram que o teor de humidade do solo, em solos arenosos, prejudica o processo de remediação originando remediações mais longas (o tempo de remediação aumentou, no máximo 2,5 vezes) embora a eficiência não apresente variações significativas (todas acima de 90%). O teor de matéria orgânica, no entanto, influencia ainda mais o processo de remediação pois consegue fixar o contaminante ao solo dificultando ou mesmo impedindo a sua extracção. Os tempos de remediação tornam-se, nestes solos, mais extensos (entre 2 a 12 vezes superiores) diminuindo as eficiências de remoção dos contaminantes para valores da ordem dos 43%, impedindo, em muitos casos, o cumprimento dos requisitos legais. O caudal de ar utilizado na remediação vai influenciar o modo como ocorre a transferência de massa para a fase gasosa. Os piores resultados foram obtidos nas EVs realizadas em solos contaminados com xileno e percloroetileno. A utilização de caudais de ar mais baixos aproxima as condições em que decorre o processo, das de equilíbrio o que origina remediações obviamente mais longas mas com eficiências mais elevadas.

A utilização das redes neuronais artificiais (RNA) para prever os tempos de remediação e a eficiência do processo de EV mostrou ser aquela que melhores resultados obteve e melhor desempenho demonstrou. A rede que teve melhores resultados apresenta uma arquitectura de três camadas com cinco neurónios na camada de entrada, três neurónios na camada intermédia e dois neurónios na camada de saída. As variáveis de entrada foram a pressão de vapor (P_v), a constante de Henry (H) do

contaminante, o teor de humidade (TH) e de matéria orgânica do solo (TMO) e caudal de ar (Q) utilizado. As saídas foram o tempo de remediação (t_r) e a eficiência do processo (η). Conseguiram-se coeficientes de correlação de 0,9404 e de 0,8360 para a determinação do tempo de remediação e eficiência, respectivamente.

ABSTRACT

The soil, like water, is a medium that has suffered a decrease in quality especially through anthropogenic sources. To change this tendency it is necessary to introduce legislation which regulates the use and establishes the maximum value for contamination. The subsequent inspection and control of polluting actions prevents and discourages the continuation of these practices.

In Portugal and in contrast to what happens to the water resources there is no law applied to soil. The quality and management of water resources were enacted decades ago and created awareness in the society for the need to preserve the environment through the use of good environmental practices and for the development of a wide network of treatment plants. Due to the absence of legislation, the soils have been deteriorating even without knowing the exact state of contamination. A recent campaign called "Limpar Portugal" ("Clean Portugal") gathered, to everyone's surprise, 70 000 tons of garbage left in forest areas, which predicts the grievous situation of the Portuguese soil.

Thus, it is urgent to perform a rigorous assessment of the state of the Portuguese soil and a consequent remediation action. Like in other countries, volatile organic compounds are the most widely found contaminants in soils. Within this group of compounds benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, trichlorethylene and perchloroethylene can be highlighted. For the remediation of soils contaminated with these pollutants, Soil Vapor Extraction (SVE) is the most appropriate technology. However, the efficiency and applicability of this technology depends on the soil's characteristics, the location, the properties of the contaminants, and the operating conditions. In extreme situations, SVE may be ineffective for the treatment of the soil due to high costs or long remediation times. Therefore it is extremely important to know how certain parameters influence the process, and to establish the operating conditions and predict the remediation time and efficiency.

This work aims to contribute to the solution of the following issues: i) the understanding and prediction of the distribution of contaminants between different soil phases, ii) the evaluation of the influence of airflow rate, moisture content, and organic matter on the SVE process (specifically on the remediation time and efficiency), iii) the identification of the most efficient airflow rate for the use in the SVE of a particular soil, iv) the prediction of the remediation time and efficiency of SVE based on multiple linear regression models and artificial neural networks.

The evaluation of the distribution of the contaminants between the different soil phases was performed in stainless steel columns containing soils with different water (0, 2, 3, and 4 %) and organic matter (4, 14, and 24 %) content. These soils were contaminated separately with different amounts of each of the selected contaminants (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, trichlorethylene and perchloroethylene). The concentration of the contaminants in each soil phase was calculated after equilibrium was reached in the soil matrix. SVEs were performed in a pilot set-up which allowed the collection of the gas emissions at the top of the extraction column. These samples were analysed using a gas chromatograph with a flame ionization detector. The prediction of the remediation time and efficiency was obtained by two mathematical models: multiple linear regression and artificial neural networks.

The contaminants with the highest vapour pressures and water solubilities tend to be fixed in the gaseous phase. This tendency is higher for soils with higher soil water contents and lower organic matter contents. The presence of water in the soil allows the dissolution, to a certain extent, of the contaminants in this phase. The contaminants concentrate in the solid phase of soils containing organic matter: for organic matter contents above 4 %, 95% of the contaminant is located in the solid phase. The formation of a non-aqueous liquid occurs when the contaminant is neither vaporised nor dissolved in the soil water and does not adsorb on the soil.

The performed SVEs demonstrated that the soil water content of sandy soils has a negative impact on the process, originating longer remediation times (the remediation time increased as much as 2,5 times), but does not influence the remediation efficiency (> 90 % in all cases). Organic matter has a higher impact on the remediation process due to the adsorption of the contaminant on the soil which hampers or even impedes its extraction. In these soils the remediation times increase significantly (from 2 to 12 times) and the remediation efficiencies decrease to about 43 %, which in many cases is not enough to reach the legal limits. The used airflow rate in the SVE remediation influences the mass transfer to the gaseous phase. The worst results were obtained for soils contaminated with xylene and perchlorethylene. The use of low airflow rates approaches the conditions in which the processes occurs, i.e. equilibrium state, and obviously originates longer remediations with higher efficiencies.

The use of artificial neural networks to predict the remediation times and efficiencies of the SVE process was found to provide the best results and to have the best performance. The best results were obtained using a network with a three-layer design: five neurons in the input layer, three neurons in the hidden layer, and two neurons in the output layer. The input variables were: the vapour pressure (p_v), the

Henry's constant (H) of the contaminant, the water (TH) and organic matter content (TMO) of the soil, and the used airflow rate (Q). The outputs were the remediation time (t_r) and the efficiency of the process (η). The achieved correlation coefficients were 0,9404 and 0,8360 for the determination of the remediation time and the remediation efficiency, respectively.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xxiii
NOMENCLATURA	xxvii

Capítulo 1 – Introdução

1.1 O solo	3
1.2 Contaminação de solos	3
1.2.1 O caso americano	6
1.2.2 O caso europeu	7
1.2.3 O caso português	10
1.3 Tecnologias de remediação de solos	13
1.4 Parâmetros que influenciam a extracção de vapor	25
1.4.1 Teor natural de matéria orgânica	27
1.4.2 Teor de humidade	29
1.4.3 Caudal de ar	31
1.5 Adsorção e modelos matemáticos associados	33
1.6 Previsão dos tempos e eficiências da remediação	38
1.6.1 Regressão linear múltipla	38
1.6.2 Redes neuronais artificiais	40
1.7 Selecção e propriedades dos contaminantes estudados	44

Capítulo 2 – Materiais e Métodos

2.1 Materiais	57
2.1.1 Reagentes	57
2.1.2 Equipamentos	57
2.1.2.1 Caracterização do solo	57

2.1.2.2	Cromatografia gasosa	58
2.1.2.3	Instalação de Extração de vapor	59
2.2	Métodos	61
2.2.1	Recolha e preparação dos solos	61
2.2.2	Caracterização dos solos	65
2.2.3	Simulação dos solos	67
2.2.3.1	Diferentes teores de humidade	67
2.2.3.2	Diferentes teores de matéria orgânica	68
2.2.3.3	Preparação da coluna com solo contaminado	69
2.2.4	Isotérmicas de equilíbrio	69
2.2.5	Extração de vapor	70
2.2.6	Análise cromatográfica	71
 Capítulo 3 – Resultados		
3.1	Análise cromatográfica	75
3.2	Caracterização dos solos	78
3.2.1	Solos arenosos	79
3.2.2	Solos húmicos	80
3.3	Distribuição dos poluentes no solo	80
3.3.1	Aumento do nível de contaminação	81
3.3.2	Influência do teor de humidade	83
3.3.3	Influência do teor de matéria orgânica	93
3.3.4	Isotérmicas para o cálculo da eficiência	101
3.3.5	Previsão da distribuição dos contaminantes no solo	111
3.3.5.1	Solos com diferentes teores de humidade	111
3.3.5.2	Solos com diferentes teores de matéria orgânica	114
3.4	Extrações de vapor	118
3.4.1	Solos arenosos	118
3.4.1.1	Solos arenosos preparados e contaminados com benzeno	118

3.4.1.2	Solos arenosos preparados e contaminados com tolueno	122
3.4.1.3	Solos arenosos preparados e contaminados com etilbenzeno	126
3.4.1.4	Solos arenosos preparados e contaminados com xileno	130
3.4.1.5	Solos arenosos preparados e contaminados com TCE	133
3.4.1.6	Solos arenosos preparados e contaminados com PCE	137
3.4.1.7	Solos arenosos reais	141
3.4.2	Solos húmicos	146
3.4.2.1	Solos húmicos preparados e contaminados com benzeno	146
3.4.2.2	Solos húmicos preparados e contaminados com tolueno	149
3.4.2.3	Solos húmicos preparados e contaminados com etilbenzeno	152
3.4.2.4	Solos húmicos preparados e contaminados com xileno	155
3.4.2.5	Solos húmicos preparados e contaminados com TCE	158
3.4.2.6	Solos húmicos preparados e contaminados com PCE	161
3.4.2.7	Solos húmicos reais	164
3.4.3	Escolha do caudal mais eficiente	167
3.5	Previsões dos tempos e eficiências de remediação	177
3.5.1	Regressão linear múltipla	178
3.5.2	Redes neuronais artificiais	183
 Capítulo 4 – Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros		
4.1	Conclusões	196
4.2	Sugestões para trabalhos futuros	198

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Processos de transferência de massa entre as diversas fases do solo.	4
Figura 1.2	Diferentes zonas hidrogeológicas do solo (Auge, 2004).	6
Figura 1.3	Resumo dos sítios contaminados na Europa (AEA, 2010).	8
Figura 1.4	Actividades causadoras da contaminação de solos na Europa (AEA, 2010).	8
Figura 1.5	Contaminantes que mais afectam os solos e as águas subterrâneas na Europa (AEA, 2010).	9
Figura 1.6	Estimativa de alocação dos gastos públicos e privados para a gestão de locais contaminados por país (AEA, 2010).	10
Figura 1.7	Ocupação dos solos no território nacional e por unidades territoriais em 1995/8 e em 2005/6 (REA2007).	11
Figura 1.8	Incêndios e área ardida em Portugal entre 1980 e 2007 (REA2007).	11
Figura 1.9	Sistema de remediação por técnicas agrárias (USEPA, 1994).	14
Figura 1.10	Sistema de remediação por eiras biológicas (USEPA, 1994).	15
Figura 1.11	Sistema de dessorção térmica a baixa temperatura (USEPA, 1994).	18
Figura 1.12	Sistema de remediação de solos por oxidação química (Huling e Pivetz, 2006).	19
Figura 1.13	Sistema de remediação por electrocinética <i>in situ</i> (FRTR, 2010).	20
Figura 1.14	Sistema de Extração de Vapor (USEPA, 1994).	21
Figura 1.15	Curva típica de um processo de extração de vapor (Lourenço, 1998).	23
Figura 1.16	Constituição da matéria orgânica do solo de acordo com o critério químico (Costa, 2004).	27
Figura 1.17	Influência do caudal de ar na eficiência da EV realizada em solos com teor de matéria orgânica e humidade diferentes (Alvim-Ferraz et al., 2006).	33
Figura 1.18	Tipos de isotérmicas de adsorção (Gregg e Sing, 1997).	34

Figura 1.19	Diagrama esquemático do mecanismo de adsorção segundo Langmuir (Do, 1998).	35
Figura 1.20	O modelo de BET para adsorção.	37
Figura 1.21	Exemplos de curvas do modelo de BET com valores de c diferentes (0,1, 0,9, 10, 50 e 100).	37
Figura 1.22	Estrutura básica de um neurónio artificial (Martins, 1997).	41
Figura 1.23	Categorias de Arquitecturas de RNA (Cortez e Neves, 2000).	42
Figura 1.24	Informação existente sobre os efeitos do benzeno na saúde do Homem (WHO b, 2000).	45
Figura 1.25	Informação existente sobre os efeitos do tolueno na saúde do Homem (WHO t, 2000).	47
Figura 1.26	Informação existente sobre os efeitos do etilbenzeno na saúde do Homem (WHO, 2007).	48
Figura 1.27	Isómeros do xileno (ATSDR x, 2007).	49
Figura 1.28	Informação existente sobre os efeitos do xileno na saúde do Homem (ATSDR x, 2007).	50
Figura 1.29	Informação existente sobre os efeitos do tricloroetileno na saúde do Homem (ASTDR tc, 1997).	51
Figura 1.30	Informação existente sobre os efeitos do percloroetileno na saúde do Homem (ASTDR p, 1997).	53
Figura 2.1	Cromatógrafos em fase gasosa utilizados neste trabalho: a) Ai Cambridge, b) Chrompack e c) Shimadzu.	57
Figura 2.2	Instalação de Extração de vapor.	58
Figura 2.3	Coluna de aço inoxidável (a) e sistema de amostragem (b).	59
Figura 2.4	Recipiente com carvão activado.	60
Figura 2.5	Local da recolha do solo 1.	61
Figura 2.6	Local da recolha do solo 2.	62
Figura 2.7	Local da recolha do Solo real 7.	62
Figura 2.8	Local da recolha do Solo real 8 e 9.	63
Figura 2.9	Local da recolha do Solo real 10.	63
Figura 2.10	Compactador utilizado.	68
Figura 2.11	Ampola de vidro utilizada para a preparação dos padrões.	70

Figura 3.1	Evolução da concentração dos contaminantes na fase gasosa do solo com o aumento do nível de contaminação (ensaios nos solos P _{0,0} , P _{4,0} e P _{1,4}).	79
Figura 3.2	Evolução da concentração dos contaminantes na fase sólida e líquida não aquosa do solo com o aumento do nível de contaminação (ensaios nos solos P _{0,0} , P _{4,0} e P _{1,4}).	81
Figura 3.3	Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase gasosa do solo com o aumento da contaminação em dois solos arenosos com diferentes teores de humidade (0 e 4%).	82
Figura 3.4	Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase sólida e líquida não aquosa do solo com o aumento da contaminação num solo arenoso com diferentes teores de humidade (0 e 4%).	83
Figura 3.5	Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase aquosa do solo com o aumento da contaminação em dois solos arenosos com diferentes teores de humidade (0 e 4%).	84
Figura 3.6	Exemplos de ajustes obtidos ao modelo de Langmuir e BET.	90
Figura 3.7	Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase gasosa do solo com o aumento da contaminação em solos com diferentes teores de matéria orgânica (0 e 24%).	91
Figura 3.8	Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase aquosa com o aumento da contaminação em solos com diferentes teores de matéria orgânica (0 e 24%).	92
Figura 3.9	Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase sólida e líquida não aquosa do solo com o aumento da contaminação em solos com diferentes teores de matéria orgânica (0 e 24%).	93
Figura 3.10	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P _{0,0} .	100
Figura 3.11	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P _{2,0} .	100
Figura 3.12	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P _{3,0} .	101

Figura 3.13	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P _{4,0} .	101
Figura 3.14	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P _{1,4} .	102
Figura 3.15	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P _{2,14} .	102
Figura 3.16	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P _{4,24} .	103
Figura 3.17	Isotérmica utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R ₁ .	103
Figura 3.18	Isotérmica utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R ₂ .	104
Figura 3.19	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R ₃ .	104
Figura 3.20	Isotérmica utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R ₄ .	105
Figura 3.21	Isotérmica utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R ₅ .	105
Figura 3.22	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R ₆ .	106
Figura 3.23	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R ₇ .	106
Figura 3.24	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R ₈ .	107
Figura 3.25	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R ₉ .	107
Figura 3.26	Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R ₁₀ .	108
Figura 3.27	Diagramas utilizados para a previsão da distribuição do contaminante nas diferentes fases do solo (gasosa, líquida e sólida e líquida não aquosa) em solos com diferentes teores de humidade (0, 2, 3 e 4%).	110

Figura 3.28	Distribuição da percentagem de casos em função dos desvios absolutos associados em solos com diferentes teores de humidade.	111
Figura 3.29	Distribuição da percentagem de casos em função dos desvios relativos associados em solos com diferentes teores de humidade.	112
Figura 3.30	Diagramas utilizados para a previsão da distribuição do contaminante nas diferentes fases do solo (gasosa, líquida e sólida e líquida não aquosa) em solos com diferentes teores de matéria orgânica (0, 4, 14 e 24%).	113
Figura 3.31	Distribuição da percentagem de casos em função dos desvios absolutos associados em solos com diferentes teores de matéria orgânica.	114
Figura 3.32	Distribuição da percentagem de casos em função dos desvios relativos associados em solos com diferentes teores de matéria orgânica.	115
Figura 3.33	Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{0,0} .	117
Figura 3.34	Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{2,0} .	117
Figura 3.35	Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{3,0} .	118
Figura 3.36	Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{4,0} .	118
Figura 3.37	Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{0,0} .	121
Figura 3.38	Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{2,0} .	121

Figura 3.39	Varição da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{3,0} .	122
Figura 3.40	Varição da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{4,0} .	122
Figura 3.41	Varição da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{0,0} .	124
Figura 3.42	Varição da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{2,0} .	125
Figura 3.43	Varição da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{3,0} .	125
Figura 3.44	Varição da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{4,0} .	126
Figura 3.45	Varição da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{0,0} .	128
Figura 3.46	Varição da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{2,0} .	129
Figura 3.47	Varição da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{3,0} .	129
Figura 3.48	Varição da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{4,0} .	130

Figura 3.49	Variação da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{0,0} .	132
Figura 3.50	Variação da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{2,0} .	132
Figura 3.51	Variação da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{3,0} .	133
Figura 3.52	Variação da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{4,0} .	133
Figura 3.53	Variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{0,0} .	135
Figura 3.54	Variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{2,0} .	136
Figura 3.55	Variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{3,0} .	136
Figura 3.56	Variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{4,0} .	137
Figura 3.57	Variação da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo real R ₁ .	140
Figura 3.58	Variação da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo real R ₂ .	141
Figura 3.59	Variação da concentração de benzeno e percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo real R ₃ .	141

Figura 3.60	Variação da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo real R ₄ .	141
Figura 3.61	Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo real R ₅	142
Figura 3.62	Variação da concentração de benzeno, tolueno e etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante as remediações do solo real R ₆ .	142
Figura 3.63	Variação da concentração de xileno, tricloroetileno e percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante as remediações do solo real R ₆ .	142
Figura 3.64	Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{1,4} .	144
Figura 3.65	Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{2,14} .	145
Figura 3.66	Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{4,24} .	145
Figura 3.67	Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{1,4} .	148
Figura 3.68	Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{2,14} .	148
Figura 3.69	Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{4,24} .	150
Figura 3.70	Variação da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P _{1,4} .	152

Figura 3.71	Variaco da concentrao de etilbenzeno na emisso gasosa (C_{gas})  sada da coluna de extraco, durante a remediao do solo preparado P _{2,14} .	152
Figura 3.72	Variaco da concentrao de etilbenzeno na emisso gasosa (C_{gas})  sada da coluna de extraco, durante a remediao do solo preparado P _{4,24} .	153
Figura 3.73	Variaco da concentrao de xileno na emisso gasosa (C_{gas})  sada da coluna de extraco, durante a remediao do solo preparado P _{1,4} .	155
Figura 3.74	Variaco da concentrao de xileno na emisso gasosa (C_{gas})  sada da coluna de extraco, durante a remediao do solo preparado P _{2,14} .	155
Figura 3.75	Variaco da concentrao de xileno na emisso gasosa (C_{gas})  sada da coluna de extraco, durante a remediao do solo preparado P _{4,24} .	156
Figura 3.76	Variaco da concentrao de tricloroetileno na emisso gasosa (C_{gas})  sada da coluna de extraco, durante a remediao do solo preparado P _{1,4} .	158
Figura 3.77	Variaco da concentrao de tricloroetileno na emisso gasosa (C_{gas})  sada da coluna de extraco, durante a remediao do solo preparado P _{2,14} .	158
Figura 3.78	Variaco da concentrao de tricloroetileno na emisso gasosa (C_{gas})  sada da coluna de extraco, durante a remediao do solo preparado P _{4,24} .	159
Figura 3.79	Variaco da concentrao de percloroetileno na emisso gasosa (C_{gas})  sada da coluna de extraco, durante a remediao do solo preparado P _{1,4} .	161
Figura 3.80	Variaco da concentrao de percloroetileno na emisso gasosa (C_{gas})  sada da coluna de extraco, durante a remediao do solo preparado P _{2,14} .	161
Figura 3.81	Variaco da concentrao de percloroetileno na emisso gasosa (C_{gas})  sada da coluna de extraco, durante a remediao do solo preparado P _{4,24} .	162

Figura 3.82	Variação da concentração de tricloroetileno e percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, na remediação do solo real R ₇ .	164
Figura 3.83	Variação da concentração de benzeno, etilbenzeno e tricloroetileno na emissão gasosa à saída da coluna de extracção, na remediação do solo real R ₈ .	164
Figura 3.84	Variação da concentração de tolueno e xileno na emissão gasosa à saída da coluna de extracção, na remediação do solo real R ₉ .	165
Figura 3.85	Variação da concentração de percloroetileno, benzeno e tolueno na emissão gasosa à saída da coluna de extracção, na remediação do solo real R ₁₀ .	165
Figura 3.86	Variação da concentração de etilbenzeno e xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, na remediação do solo real R ₁₀ .	165
Figura 3.87	Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P _{0,0} contaminado separadamente com os seis contaminantes.	167
Figura 3.88	Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P _{2,0} contaminado separadamente com os seis contaminantes.	168
Figura 3.89	Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P _{3,0} contaminado separadamente com os seis contaminantes.	169
Figura 3.90	Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P _{4,0} contaminado separadamente com os seis contaminantes.	170
Figura 3.91	Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P _{1,4} contaminado separadamente com os seis contaminantes.	172
Figura 3.92	Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P _{2,14} contaminado separadamente com os seis contaminantes.	173
Figura 3.93	Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P _{4,24} contaminado separadamente com os seis contaminantes.	175
Figura 3.94	Figura 3.94 – Modelo utilizado no modelo de RLM.	177
Figura 3.95	Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelos modelos RLM ₁ e RLM ₂ considerando todos os dados experimentais.	178

Figura 3.96	Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RLM ₁ e RLM ₂ para os tempos e eficiência de remediação por contaminante (a-Benzeno, b-Tolueno, c-Etilbenzeno, d-Xileno, e-TCE e f-PCE).	179
Figura 3.97	Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RLM ₁ e RLM ₂ para os tempos e eficiência de remediação por tipo de solo.	180
Figura 3.98	Arquitetura da rede neuronal utilizada na primeira abordagem (RNA ₁).	182
Figura 3.99	Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e pela RNA ₁ nas fases de treino (a), teste (b) e validação (c).	183
Figura 3.100	Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pela rede RNA ₁ considerando todos os dados obtidos com os solos preparados.	184
Figura 3.101	Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RNA ₁ para os tempos e eficiência de remediação por contaminante (a-Benzeno, b-Tolueno, c-Etilbenzeno, d-Xileno, e-TCE e f-PCE).	185
Figura 3.102	Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RNA ₁ para os tempos e eficiência de remediação por tipo de solo.	186
Figura 3.103	Previsões do tempo e eficiência de remediação utilizando a RNA ₂ nas fases de treino (a), teste (b) e validação (c).	187
Figura 3.104	Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pela rede RNA ₂ considerando todos os dados obtidos com os solos preparados.	188
Figura 3.105	Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RNA ₂ para os tempos e eficiência de remediação por contaminante (a-Benzeno, b-Tolueno, c-Etilbenzeno, d-Xileno, e-TCE e f-PCE).	189
Figura 3.106	Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RNA ₂ para os tempos e eficiência de remediação por tipo de solo.	190

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Vantagens e desvantagens das Técnicas Agrárias (USEPA, 1994).	15
Tabela 1.2	Tipos de fitoextração, mecanismo associado, contaminantes alvos e plantas a utilizar (USEPA, 2000).	16
Tabela 1.3	Vantagens e desvantagens da Fitorremediação.	17
Tabela 1.4	Vantagens e desvantagens da dessorção térmica a baixa temperatura (USEPA, 1994).	18
Tabela 1.5	Vantagens e desvantagens da oxidação química (USEPA, 2004).	20
Tabela 1.6	Vantagens e desvantagens da electrocinética.	21
Tabela 1.7	Vantagens e desvantagens da extração de vapor.	23
Tabela 1.8	Funções de activação (Cortez e Neves, 2000).	41
Tabela 1.9	Propriedades físicas e químicas do benzeno.	46
Tabela 1.10	Propriedades físicas e químicas do tolueno.	47
Tabela 1.11	Propriedades físicas e químicas do etilbenzeno.	48
Tabela 1.12	Propriedades Físicas e químicas do xileno.	50
Tabela 1.13	Propriedades Físicas e químicas do tricloroetileno.	52
Tabela 1.14	Propriedades Físicas e químicas do percloroetileno.	53
Tabela 2.1	Equipamento utilizado na caracterização dos solos experimentados.	56
Tabela 2.2	Condições operatórias dos cromatógrafos utilizados.	58
Tabela 2.3	Quantidades de água desionizada e Solo 1 utilizadas na preparação dos solos com diferentes teores de humidade.	67
Tabela 2.4	Quantidades de Solo 1 e Solo 2 utilizadas na preparação dos solos com diferentes teores de matéria orgânica.	67
Tabela 3.1	Parâmetros das rectas de calibração para o benzeno.	74
Tabela 3.2	Parâmetros das rectas de calibração para o tolueno.	74
Tabela 3.3	Parâmetros das rectas de calibração para o etilbenzeno.	75
Tabela 3.4	Parâmetros das rectas de calibração para o xileno.	75
Tabela 3.5	Parâmetros das rectas de calibração para o tricloroetileno.	76
Tabela 3.6	Parâmetros das rectas de calibração para o percloroetileno.	76

Tabela 3.7	Propriedades dos solos arenosos preparados e reais.	77
Tabela 3.8	Propriedades dos solos húmicos preparados e reais.	78
Tabela 3.9	Benzeno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.	86
Tabela 3.10	Tolueno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.	86
Tabela 3.11	Etilbenzeno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.	87
Tabela 3.12	Xileno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.	87
Tabela 3.13	TCE: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.	88
Tabela 3.14	PCE: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.	88
Tabela 3.15	Relação entre o inverso da constante de Freundlich n , o tipo de curva, a favorabilidade da adsorção e o número de casos identificados para cada nível.	89
Tabela 3.16	Benzeno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.	95
Tabela 3.17	Tolueno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.	95
Tabela 3.18	Etilbenzeno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.	96

Tabela 3.19	Xileno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.	96
Tabela 3.20	TCE: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.	97
Tabela 3.21	PCE: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.	97
Tabela 3.22	Relação entre o inverso da constante de Freundlich n , o tipo de curva, a favorabilidade da adsorção e o número de casos identificados para cada nível.	98
Tabela 3.23	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados contaminados com benzeno.	119
Tabela 3.24	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados contaminados com tolueno.	123
Tabela 3.25	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados e contaminados com etilbenzeno.	127
Tabela 3.26	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados e contaminados com xileno.	131
Tabela 3.27	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados e contaminados com tricloroetileno.	134
Tabela 3.28	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados e contaminados com percloroetileno.	138
Tabela 3.29	Solos, contaminantes e caudais de ar usados nas EVs dos solos arenosos reais.	140

Tabela 3.30	Resultados obtidos nas EVs realizadas com os solos reais.	143
Tabela 3.31	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com benzeno.	146
Tabela 3.32	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com tolueno.	150
Tabela 3.33	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com etilbenzeno.	153
Tabela 3.34	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com xileno.	157
Tabela 3.35	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com tricloroetileno.	159
Tabela 3.36	Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com percloroetileno.	162
Tabela 3.37	Solos, contaminantes e caudais de ar usados nas EVs dos solos húmicos reais.	163
Tabela 3.38	Resultados obtidos nas EVs realizadas com os solos reais.	166
Tabela 3.41	Coefficientes de regressão obtidos para os modelos utilizados na primeira abordagem.	177
Tabela 3.42	Índices de desempenho obtidos nas diversas análises efectuadas ao modelo construído na primeira abordagem.	181
Tabela 3.43	Índices de desempenho obtidos com a RNA_1 e os modelos RLM_1 e RLM_2 .	184
Tabela 3.44	Índices de desempenho obtidos nas diversas análises efectuadas à RNA_1 .	186
Tabela 3.45	Índices de desempenho obtidos com a RNA_1 e RNA_2 .	188
Tabela 3.46	Índices de performance obtidos nas diversas análises efectuadas à RNA_2 .	190

NOMENCLATURA**Símbolos romanos**

B – parâmetro do modelo de Langmuir relacionado com a entalpia de adsorção

BET - Brunauer, Emmett, Teller

c - constante da equação linearizada da isotérmica de BET relacionada com a diferença entre o calor de adsorção na primeira camada e o calor de liquefacção do vapor

d_2 - Índice de concordância

$C_{aq_{eq}}$ - concentração em equilíbrio na fase aquosa

C_{aq} - Concentração do contaminante na fase aquosa

C_{gas} – Concentração do contaminante na fase gasosa

$C_{padrão}$ - concentração do padrão

C_f – concentração de contaminante na fase f do solo

EV – Extracção de Vapor

f – função de activação

f_{CO} - fracção de carbono orgânico do solo

H – Constante de Henry

K_a - coeficiente de adsorção

K_{CO} - coeficiente de partição ao carbono orgânico do solo

K_d - Coeficiente de adsorção ao solo

K_f - constante de Freundlich

m - massa de solo seco ao ar

m_a - massa de água destilada adicionada ao balão vazio

m_{a+s} - massa de solo mais água, após o aquecimento

m_p - massa da proveta

m_{p+s} - massa da proveta com solo

m_{rem} - quantidade de contaminante remanescente no solo após a EV

m_{solo} - massa de solo

$m_{sol+lna}$ - massa de contaminante que se encontra na fase sólida e líquida não aquosa

m_{total} - massa de contaminante que se encontra na matriz do solo

M - molaridade da solução de SFA

n - expoente da equação de Freundlich relacionado com o calor de adsorção intrínseco do vapor ou do soluto

p - pressão parcial de um composto

p_0 - pressão de vapor de um composto

P_i - coeficientes de regressão dos modelos de RLM

q - quantidade de contaminante adsorvida

q_0 - capacidade de adsorção do adsorvente

Q - caudal de ar

Q_a - quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente

R - coeficiente de correlação obtido

R^2 - o coeficiente de determinação

t - tempo

t_r - tempo de remediação

$t_{retenção}$ - tempo de retenção do composto na análise cromatográfica

V - volume da proveta

V' - volume de SFA gasto na titulação da amostra de solo

V_a - volume de água adicionado

V_{aq} - volume da fase aquosa do solo

V_{ar} - volume de ar utilizado

$V_{contaminante}$ - volume de contaminante

V_f - volume (ou massa) da fase f do solo

V_{gas} – volume da fase gasosa do solo

V_0 - volume de SFA gasto na titulação do ensaio em branco

x - quantidade de contaminante adsorvida por unidade de massa de adsorvente

x_m - quantidade adsorvida na monocamada

X_f - fracção de contaminante na fase f do solo

w_{ij} – conexões dos neurónios artificiais

Símbolos gregos

ε - porosidade do solo

η – eficiência da EV

θ - razão entre a quantidade de contaminante adsorvida e a capacidade de adsorção do adsorvente

ρ_a - massa volúmica da água à temperatura considerada

ρ_b - massa volúmica aparente

$\rho_{\text{contaminante}}$ - massa volúmica do contaminante

ρ_p - massa volúmica das partículas de solo

Abreviaturas

AEA - Agência Europeia do Ambiente

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BTEX - Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

EV – Extração de vapor

FID – Detector de ionização em chama (em inglês - Flame ionisation detector)

FLNA - Fase líquida não aquosa

LDNA – Líquido denso não aquoso

LLNA – Líquido leve não aquoso

LOQ - limite de quantificação

LOD - limite de detecção

MAE – Erro médio absoluto

MBE – Erro médio

PAH - Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

PCB - Bifenis policlorados

REA - Relatório do Estado do Ambiente

RLM - Regressão linear múltipla

RMSE - Erro médio quadrático

RNA – Rede neuronal artificial

RNAL - Rede neuronal artificial linear

RNANL - Rede neuronal artificial não linear

ROD – Registos de decisão (em inglês - Record of decision)

SFA – Sulfato de Ferro e Amónio (II)

PCE – Percloroetileno

TCE - Tricloroetileno

TH – Teor de humidade

TMO – Teor de matéria orgânica

TPH – Hidrocarbonetos petrolíferos totais

USEPA – United States Environmental Protection Agency

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 O SOLO

A definição de solo tem sido alterada ao longo dos tempos consoante as novas realidades encontradas. Uma das primeiras definições resumia-se a indicar o solo como o meio natural para o crescimento de plantas (Harpstead, 2001). Em 1975, surgiu uma definição mais abrangente que caracterizava o solo como o conjunto dos corpos naturais existentes na superfície da terra, em locais modificados ou mesmo feitos pelo Homem recorrendo a materiais naturais, e que contenham matéria viva e sejam suporte de plantas (Soil Survey Staff, 1975). Mais tarde, em 1998, e com a descoberta de solos na Antárctica o solo passou a ser visto como a massa solta de rochas que sofreram erosão ou foram fragmentadas, a qual surge misturada com húmus (Soil Survey Staff, 1998). Já em 2006 os Serviços para a Conservação dos Recursos Naturais, pertencente ao Departamento de Agricultura dos Estados Unidos definiu solo como um corpo natural composto por sólidos (minerais e matéria orgânica), líquidos e gases que ocorre na superfície terrestre, ocupa espaço, e é caracterizado por duas propriedades: horizontes e capacidade de ser suporte de plantas enraizadas num ambiente natural. Os horizontes são distinguidos a partir do material inicial como resultado de adições, perdas, transferências e transformações de energia e de matéria (Soil Survey Staff, 2006). No âmbito europeu, a Direcção-Geral do Ambiente da Comissão Europeia define solo como a camada superior da crosta terrestre que é formada por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos.

O solo desempenha diversas funções vitais do ponto de vista sócio-económico e ambiental servindo de meio para produção de um grande número de alimentos e outros tipos de biomassa, de armazenamento, filtragem e transformação de diversas substâncias como a água, o carbono ou o azoto. Porém, ocorrem situações que alteram as propriedades do solo e afectam as suas funções podendo inviabilizar a utilização para os mais diversos fins. A contaminação de solos é uma dessas situações.

1.2 CONTAMINAÇÃO DE SOLOS

A contaminação de um solo ocorre quando, por actos voluntários ou involuntários, há a introdução de substâncias estranhas à matriz do solo. As propriedades físico-químicas dessas substâncias e do próprio solo influenciam o modo como estas substâncias se relacionam e se distribuem pelas diferentes fases do solo: gasosa (que corresponde à parte porosa do solo que é ocupada por ar), aquosa (que corresponde à água que se encontra no solo), sólida (que inclui as partículas sólidas que

compõem o solo) e líquida não aquosa (FLNA). Se a densidade deste líquido for superior à da água denomina-se por líquido denso não aquoso (LDNA), caso contrário denomina-se por líquido leve não aquoso (LLNA).

Quando ocorre a contaminação de um solo, o contaminante tende a infiltrar-se e percolar através do solo. Se este for impermeável, o contaminante fica retido nas camadas mais superficiais, logo mais próximo de animais que se alimentam de vegetação e mais propenso a volatilizações para o ar ambiente, o que potencia a perigosidade. Na Figura 1.1 estão ilustradas as diferentes fases do solo e os processos que podem ocorrer sempre que há transferência de massa entre elas.

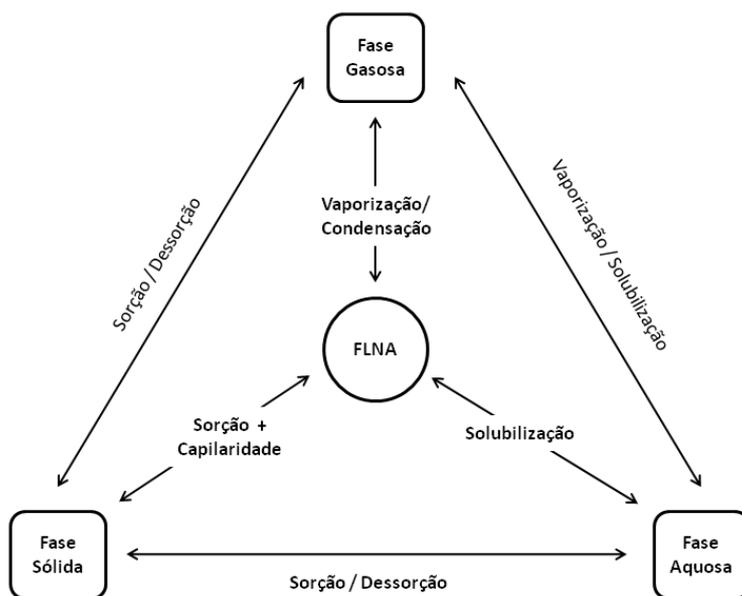


Figura 1.1 – Processos de transferência de massa entre as diversas fases do solo.

Na generalidade dos casos, o contaminante quando lançado num solo acaba por se distribuir por todas as fases. O modo como esta distribuição ocorre é dependente das propriedades físico-químicas quer do solo quer do contaminante em questão. Relativamente às propriedades dos contaminantes podem-se destacar:

- Pressão de vapor – É o parâmetro que é normalmente usado para estimar a tendência de um composto em volatilizar e, neste caso, distribuir-se na fase gasosa do solo. A temperatura tem uma forte influência na pressão de vapor. Para um número significativo de compostos orgânicos a pressão triplica ou quadruplica por cada aumento de 10 °C na temperatura (Jury et al., 1987). Deste modo, um aumento na temperatura do solo aumenta a quantidade de contaminante na sua fase gasosa.

- Solubilidade em água – Indica o grau com que um contaminante se dissolve na fase aquosa do solo. Os compostos mais solúveis, têm tendência em dissolver-se e

mover-se para a zona do solo totalmente repleta de água (zona saturada). Com este movimento o contaminante fica com maior mobilidade, podendo ser transportado pela corrente subterrânea até locais distantes.

- Constante da Lei de Henry (H) - Permite estimar a tendência relativa que um composto dissolvido na água do solo tem em se transferir para a fase gasosa. Esta constante relaciona a concentração do contaminante em solução com a sua pressão parcial, de acordo com a Equação 1.1:

$$H = \frac{C_{gas}}{C_l} \quad (\text{Equação 1.1})$$

onde C_{gas} e C_l são, respectivamente, as concentrações do contaminante nas fases gasosa e aquosa do solo na interface água-gás. Como está relacionada com a pressão de vapor, a constante de Henry é altamente dependente da temperatura. Um aumento da temperatura do solo de 10 °C pode aumentar a constante de Henry 1,6 vezes (Lyman et al., 1982).

- Coeficiente de adsorção ao solo (K_d) – Descreve a adsorção do contaminante à matriz do solo. A adsorção pode-se dar devido à atracção entre essa matriz e o contaminante, acumulando-se este na superfície das partículas de solo; ou devido ao carácter hidrofóbico do contaminante que encontra no solo condições de não polaridade mais energeticamente favoráveis que aquelas que a água (polar) dispõe. As partes minerais e orgânicas do solo são capazes de adsorver contaminantes, no entanto basta que o teor de matéria orgânica do solo seja superior a 0,2% para que esta domine os processos de adsorção no solo. A constante K_d pode ser estimada a partir da Equação 1.2:

$$K_d = f_{CO} \times K_{CO} \quad (\text{Equação 1.2})$$

onde f_{CO} é a fracção de carbono orgânico do solo e K_{CO} o coeficiente de partição ao carbono orgânico do solo.

No que diz respeito a propriedades dos solos que influenciam a distribuição do contaminante, podem ser destacados os teores de humidade e de matéria orgânica. Quanto ao teor de humidade, o solo pode ser dividido em várias zonas hidrogeológicas, como ilustra a Figura 1.2.

A zona insaturada (por vezes denominada de não saturada, vadosa ou de infiltração), corresponde à zona do solo que funciona como um meio poroso onde coexistem as três fases do solo: a gasosa, a aquosa e a sólida. Em locais mais profundos do solo encontra-se a zona saturada ou freática na qual somente existem duas fases: a sólida e a líquida pois a gasosa foi totalmente preenchida por água. Entre as zonas insaturada e saturada existe uma franja capilar (incluída na zona insaturada) na qual ocorre, a partir da zona saturada, a subida de água devido a fenómenos de capilaridade.

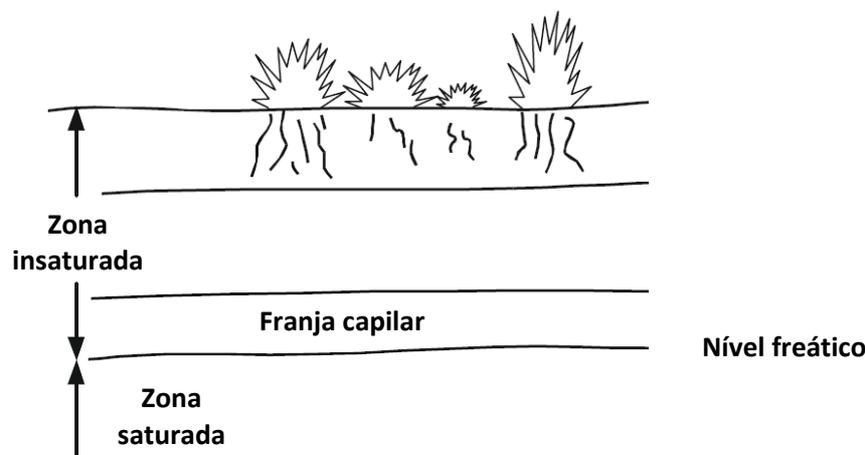


Figura 1.2 – Diferentes zonas hidrogeológicas do solo (Auge, 2004).

O nível freático corresponde ao nível da água de um aquífero livre em determinado momento e local, coincidente com o nível superior da zona saturada. Cada uma destas zonas apresenta especificidades diferentes e por isso obriga a comportamentos diferentes por parte dos contaminantes.

A matéria orgânica do solo é um dos parâmetros com maior influência nas propriedades do solo e no modo como os contaminantes se distribuem no solo. A fração orgânica do solo representa uma fonte de energia e alimento para as culturas microbianas do solo, permite a retenção de elevadas quantidades de água, funciona como tampão no solo, aumenta a capacidade de troca iônica do solo e permite a fixação de contaminantes ao solo impedindo a sua proliferação. Esta capacidade da matéria orgânica em adsorver contaminantes é de extrema importância quer na avaliação da descontaminação de solos quer na imobilização/estabilização de contaminantes.

1.2.1 O CASO AMERICANO

Os casos de contaminação de solos nos Estados Unidos da América são identificados e acompanhados pela Environmental Protection Agency (USEPA), que periodicamente edita um relatório onde consta toda a informação relativa a estes casos e ao modo como estão a ser remediados ou acompanhados. A última versão desse documento, “Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report”, data de Setembro de 2007 (USEPA, 2007). Os locais possivelmente contaminados são incluídos numa lista de prioridades nacionais, sendo depois avaliados no sentido de verificar a necessidade de intervenção. Caso existam nesses locais uma ou mais situações que necessitem de intervenção são criados registos de decisão (ROD), para cada uma dessas

intervenções. No intervalo de tempo a que se refere este relatório (1982 a 2005) foram incluídos 1536 locais possivelmente contaminados na lista de prioridades nacionais, entre os quais se podem identificar zonas industriais, zonas militares, aterros, bases aéreas ou minas. Destes locais surgiram 2976 registos de decisão, dos quais 687 foram terminados os processos de remediação após terem sido atingidos os objectivos traçados inicialmente.

Para os casos de tratamentos efectuados nos locais de origem da contaminação, foi feito um levantamento dos contaminantes encontrados. Os contaminantes foram divididos em nove grupos: hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), metais e metaloides, bifenis policlorados (PCBs), compostos orgânicos voláteis halogenados, outros compostos orgânicos voláteis não halogenados, outros compostos orgânicos semi-voláteis halogenados, pesticidas orgânicos, o grupo dos contaminantes contendo o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e o xileno (BTEX) e outros compostos orgânicos semi-voláteis não halogenados. Os contaminantes mais vezes encontrados foram os compostos orgânicos voláteis halogenados (em 42% dos casos), o grupo dos contaminantes BTEX (em 24% dos casos) e os metais e metaloides (23% dos casos); enquanto os pesticidas orgânicos e os PCBs foram os menos encontrados (em 10% dos casos).

O relatório apresenta igualmente quais as tecnologias de remediação que foram aplicadas a cada caso de contaminação ou as alterações efectuadas aos projectos de remediação. Este tema será retomado no capítulo 1.3.

Como se verifica, existe nos Estados Unidos da América uma estrutura consolidada que identifica, monitoriza e acompanha o tratamento de casos de contaminação de solo, transmitindo assim à sociedade alguma confiança relativamente à resolução deste problema.

1.2.2 O CASO EUROPEU

No contexto europeu, a Agência Europeia do Ambiente (AEA) assegura que os decisores políticos e o público sejam devidamente informados sobre o estado do meio ambiente. Nesse sentido, tem fornecido periodicamente informações acerca de diversos temas, nomeadamente o do estado do solo. Os dados mais recentes datam de 2005/06. A Figura 1.3 ilustra o estado do solo de países europeus como a Alemanha, Áustria, Bélgica, Bulgária, Croácia, Dinamarca, Eslováquia, Eslovénia, Espanha, Estónia, Finlândia, França, Grécia, Hungria, Holanda, Irlanda, Itália, Letónia, Lituânia, Luxemburgo, Malta, Reino Unido, Republica Checa, Roménia, Sérvia, Suécia e Turquia. Salienta-se o facto de apenas o Chipre, a Polónia e Portugal serem os únicos países pertencentes à União Europeia que não facultaram ou não dispunham de dados. A Figura 1.3 ilustra que na Europa existem cerca de 3 milhões de locais onde laboram actividades potencialmente contaminantes dos quais 250 000 encontram-se efectivamente contaminados e necessitam de intervenção.

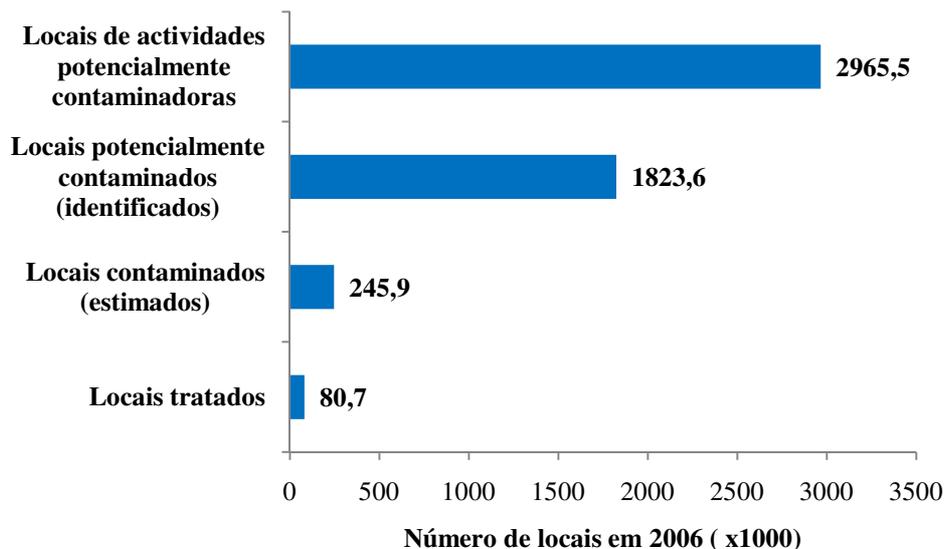


Figura 1.3 - Resumo dos sítios contaminados na Europa (AEA, 2010).

No entanto, algo tem sido feito, e nos países onde há dados disponíveis, já foram tratados cerca de 81 000 locais. A causa destas contaminações tem origem em diversas actividades. A Figura 1.4 mostra quais dessas actividades económicas são as principais causadoras da contaminação de solos em países como a Áustria, Bélgica, Croácia, Dinamarca, Eslováquia, Espanha, Estónia, Finlândia, Grécia, Irlanda, Itália, Lituânia, Luxemburgo, Malta, Republica Checa, Roménia, Suécia e Suíça.

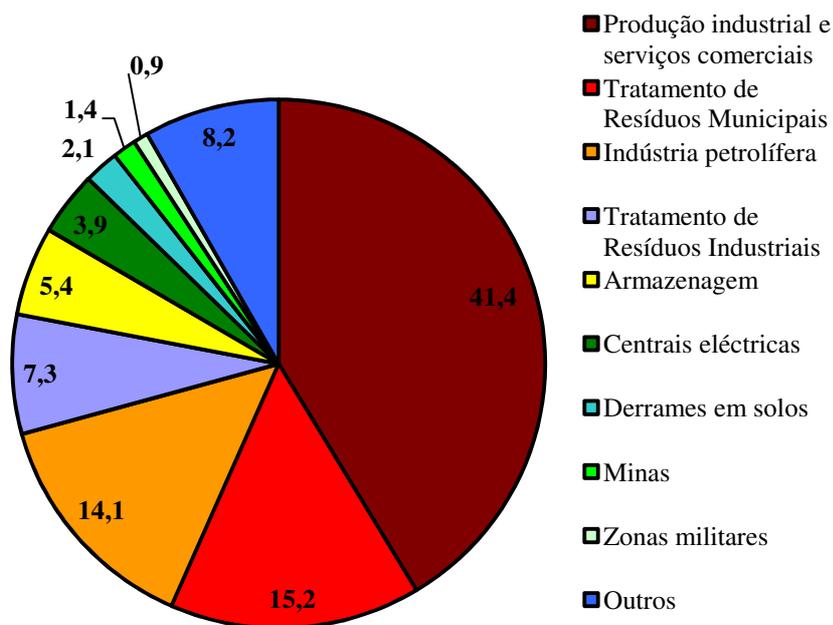


Figura 1.4 – Actividades causadoras da contaminação de solos na Europa (AEA, 2010).

Portugal está entre outros países como a Alemanha, França, Holanda e Reino Unido que não facultaram ou não dispunham de dados relativos a este parâmetro. Da Figura 1.4 verifica-se que a actividade industrial e os serviços, o tratamento de resíduos municipais e industriais e a indústria petrolífera são responsáveis por perto de 80% dos locais contaminados. As características destas actividades e os produtos que manipulam/produzem acabam por justificar os dados da Figura 1.5 que mostram os contaminantes que mais afectam os solos e as águas subterrâneas na Europa, nos países a seguir referidos: Áustria, Bélgica, Finlândia, Grécia, Hungria, Republica Checa, Itália, Luxemburgo, Macedónia, Eslováquia, Espanha e Suécia.

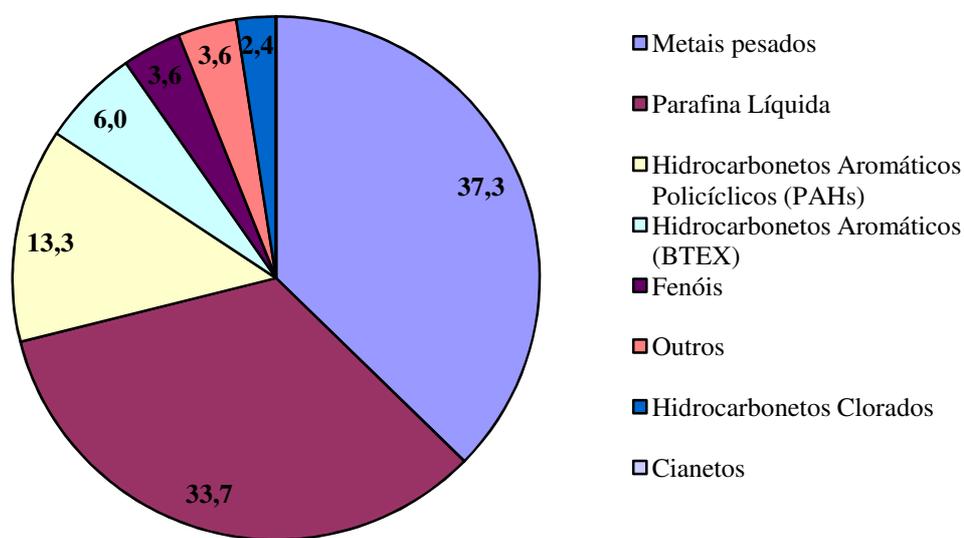


Figura 1.5 – Contaminantes que mais afectam os solos e as águas subterrâneas na Europa (AEA, 2010).

Mais uma vez, nenhuma informação referente a Portugal é apresentada. Os metais pesados e a parafina líquida (subproduto da destilação do petróleo na produção de gasolina) representam mais de dois terços dos contaminantes mais encontrados em locais contaminados.

É, no entanto, de valorizar o esforço que diversos países europeus têm feito na gestão dos locais contaminados. A Figura 1.6 indica as verbas aplicadas na gestão de locais contaminados e a distribuição destas verbas pelo sector público e privado.

França é o país que mais investia na gestão de locais contaminados nos meados da primeira década deste século, seguido pela Holanda que é uma referência nesta área. Porém o investimento francês é maioritariamente privado enquanto no caso holandês o esforço realizado é partilhado pelos dois sectores. Portugal está incluído novamente nos Países que não têm dados disponíveis.

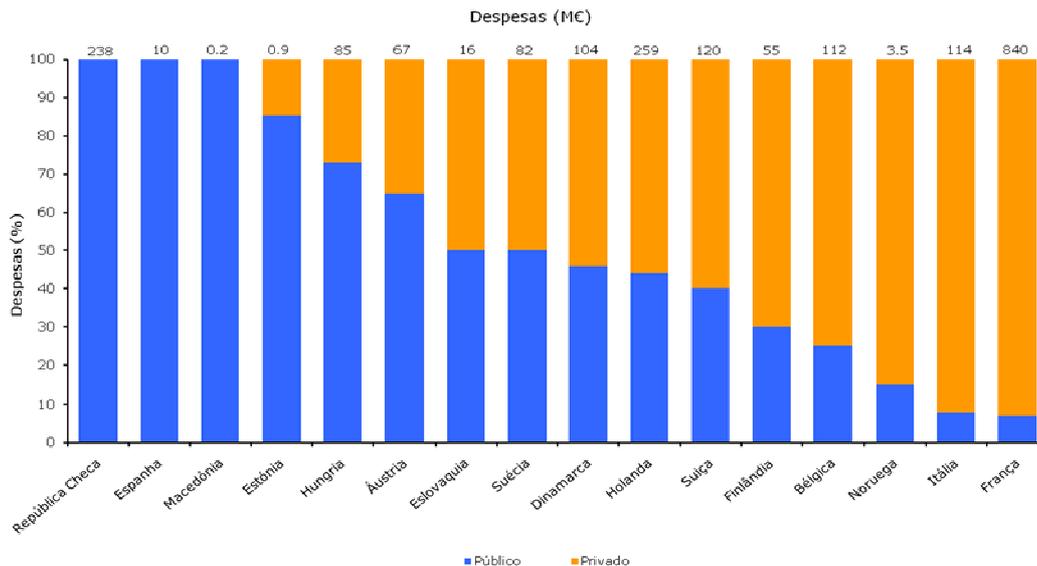


Figura 1.6 - Estimativa de alocação das despesas públicas e privadas aplicadas na gestão de locais contaminados por país da Europa (AEA, 2010).

Pode-se então concluir que a Europa avança na gestão de locais contaminados com velocidades diferentes: um primeiro grupo de países que apresenta indicadores de elevado envolvimento na resolução desta questão, outro conjunto de países que denotam pouco envolvimento ou se encontram a dar os primeiros passos e um último grupo de países, onde se pode incluir Portugal, que tarda em assumir seriamente esta questão.

1.2.3 O CASO PORTUGUÊS

O estado dos solos portugueses tem vindo a ser alterado devido à directa ou indirecta acção do homem, alterações climáticas, incêndios florestais ou abandono de terras agrícolas. O Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, anteriormente Ministério do Ambiente, desde 1987 tem procurado identificar situações de agravamento do estado do solo cuja evolução e conclusões são periodicamente publicadas nos Relatórios do Estado do Ambiente (REA 1999, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006 e 2007).

A Figura 1.7 mostra a utilização do solo em Portugal em 1995/96 e em 2005/06. Não se verificam alterações significativas, no entanto há um ligeiro aumento da área florestal e agrícola e uma redução ligeira da área de matos. Relativamente ao panorama nas diversas unidades territoriais portuguesas verificaram-se algumas pequenas alterações que merecem ser salientadas: observa-se um aumento das áreas sociais e outras no Algarve, Lisboa e Vale do Tejo, um aumento da área agrícola no Alentejo e uma redução no Algarve e um aumento da área florestal no Algarve.

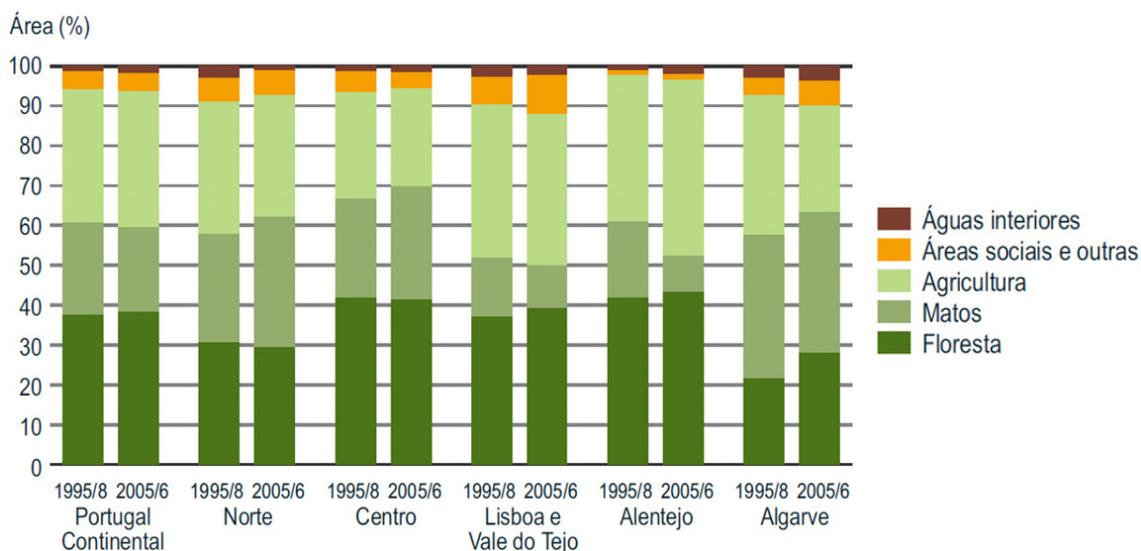


Figura 1.7 - Ocupação dos solos no território nacional e por unidades territoriais em 1995/8 e em 2005/6 (REA, 2007).

Cada uma das actividades desenvolvidas utiliza os solos de forma distinta acarretando riscos específicos de contaminação ou degradação das propriedades do solo. No caso dos solos florestais o grande problema reside nos incêndios. Na Figura 1.8 ilustra-se o número de incêndios e a área ardida em Portugal entre 1980 e 2007.

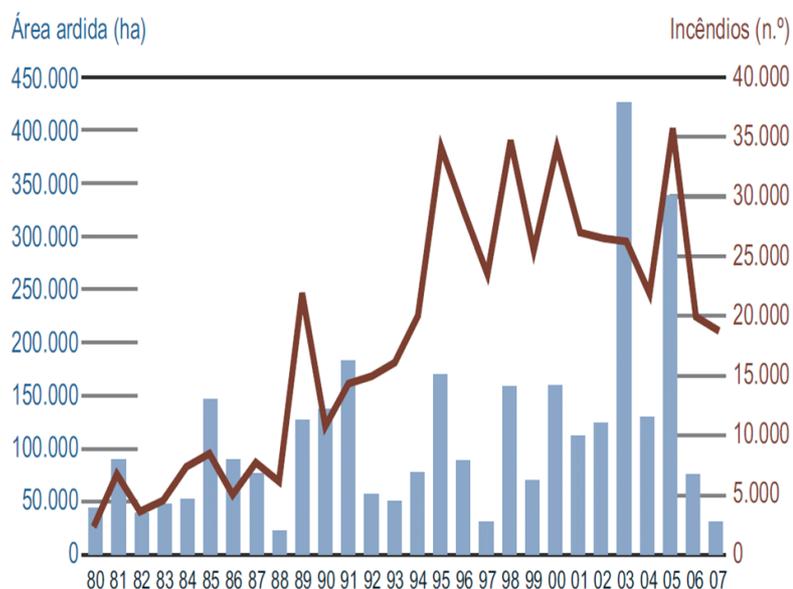


Figura 1.8 – Incêndios e área ardida em Portugal entre 1980 e 2007 (REA, 2007).

Pode-se verificar que até meados da década de 90 houve um aumento do número de incêndios, agravando-se o número de ocorrências até 2005, altura a partir da qual se verifica uma redução. Podemos ainda verificar que não existe uma grande relação entre o número de incêndios ocorrido e a área ardida. 2003 e 2005 foram os anos de maior catástrofes no que respeita às áreas ardidas, ultrapassando os 350000 ha. É importante salientar que, segundo os dados oficiais, nos últimos 27 anos arderam perto de 3 milhões de hectares de floresta, que corresponde a uma percentagem próxima de 0,1% da área florestal total. Os incêndios florestais provocam, para além de impactos significativos na qualidade do ar e das águas, alterações significativas na qualidade dos solos das zonas afectadas, nomeadamente a nível das suas propriedades físico-químicas, fertilidade e vegetação existente.

Relativamente a casos de contaminação de solos em Portugal, o REA de 2007 refere que “existem situações de contaminação de solos, dispersas ao longo do seu território, embora geograficamente limitadas, em consequência de actividades industriais e urbanas que entraram em declínio ou foram abandonadas”. Entre estas situações podemos indicar as explorações mineiras, os aterros, postos de abastecimento ou armazenagem de combustíveis ou locais de deposição de resíduos industriais.

As explorações mineiras são locais de elevado risco ambiental resultante da possibilidade da ocorrência de percolação de compostos perigosos através do solo por acção da água das chuvas podendo os contaminantes atingir os lençóis freáticos. O REA2007 identifica como situações mais problemáticas as situadas na região do noroeste e distritos do interior do Alentejo, apontando como prioridade a recuperação ambiental das antigas áreas mineiras de urânio abandonadas. Neste sentido foi criada no âmbito do Decreto-lei 198-A/2001, de 6 de Julho a EXMIN – Companhia de Indústria e Serviços Mineiros e Ambientais, S.A., actualmente EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro que tem como objectivo fazer o levantamento das situações existentes em Portugal e proceder a uma hierarquização, para a reabilitação destes locais. Desse estudo resultou a identificação de 175 locais, 70 dos quais de intervenção prioritária e com execução prevista até 2013, condicionada pela disponibilidade de verba. Até à data existem dezenas de intervenções já concluídas, em curso ou ainda em projecto. Entre as zonas intervencionadas podem ser referidas as minas de Aljustrel, São Domingos e Urgeiriça (REA, 2007).

Os aterros ou os locais de deposição de resíduos industriais são igualmente locais onde o risco de contaminação dos solos não pode ser descurado. A deterioração, má colocação ou rompimento das lonas impermeáveis pode conduzir à introdução no solo de lixiviados que apresentam elevada toxicidade. Segundo a “Lista de aterros licenciados ao abrigo do Decreto- Lei N.º 152/2002 de 23 de Maio”, publicada em Junho de 2009 pela Agência Portuguesa do Ambiente, existiam naquela data 34 aterros para resíduos não perigosos de origem urbana, 8 aterros para resíduos não perigosos de origem industrial, 7 aterros para resíduos não perigosos de estabelecimentos industriais, 6 aterros para resíduos inertes destinados à recuperação paisagística de pedreiras, 2 aterros para resíduos inertes e 1 aterro para resíduos industriais de sectores específicos.

Os locais de venda de combustíveis e as refinarias são locais que apresentam igualmente elevado risco de contaminação por diversos factores. No que diz respeito às

refinarias, os pontos de intercepção dos “pipelines”, zonas de armazenagem ou locais de transfeira são locais que apresentam elevada probabilidade de derrames. Igual situação pode ocorrer nos postos de abastecimento de combustíveis nomeadamente nos tanques de armazenagem enterrados no solo, causados por deterioração destes. No território de Portugal Continental existem perto de três mil postos de abastecimento o que demonstra o número elevado de locais potencialmente contaminados.

Uma outra situação de contaminação de solo é a associada aos solos agrícolas resultante da utilização de fertilizantes agrícolas e pesticidas. Desde 1990 que se verifica uma redução no consumo de fertilizantes comerciais azotados, fosfatados e com potássio enquanto os pesticidas apresentaram um crescimento de vendas significativo desde 1992 a 2003, ano a partir do qual houve uma inversão tendo-se verificado uma redução na venda destes produtos até 2006. Estes dados indicam que estes compostos podem ainda estar nos solos, ter percolado até atingir os lençóis freáticos ou mesmo podem estar presentes em alguns produtos agrícolas.

Em Portugal, o facto da problemática da contaminação de solos e da respectiva remediação estar numa fase tão embrionária pode ser explicado pela inexistência de legislação. Para colmatar esta falha a Autoridade Nacional de Resíduos recomenda mesmo a utilização das Normas Canadianas (Environmental Protection Act - Ontario Regulation 153/04), o que não deixa de ser uma simples recomendação. Para além do facto desta recomendação não obrigar o cumprimento de limites legais, estes mesmo limites poderão não ser os mais ajustados a Portugal pois os valores de referência indicados correspondem ao tipo e especificidade dos solos canadianos, que diferem com certeza da realidade portuguesa. Porém, é de prever que a curto/médio prazo Portugal adopte a proposta da Directiva Europeia COD (2006) 0086 que estabelece um quadro para a protecção do solo e altera a Directiva 2004/35/CE.

1.3 TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS

Existem hoje ao dispor do Homem diversas tecnologias de remediação que podem ser aplicadas separada, conjunta ou consecutivamente. Existem vários modos de agrupar as tecnologias, sendo que um deles é a divisão em biológicas, térmicas e físico-químicas.

As tecnologias biológicas utilizam processos biológicos para degradar/remover do solo os contaminantes; os processos térmicos utilizam elevadas temperaturas para dessorver/destruir contaminantes enquanto as tecnologias físico-químicas utilizam as diversas propriedades físicas e químicas dos contaminantes ou do solo para removerem/destruírem/imobilizarem os contaminantes do solo. As tecnologias podem ainda ser divididas em *in situ*, caso sejam aplicadas ao solo na sua origem, ou *ex situ* caso o solo tenha de ser escavado e transportado para outro local onde é finalmente tratado.

As tecnologias biológicas de remediação são cada vez mais utilizadas devido à sua fácil aplicação e baixo custo. Podem-se destacar as técnicas agrárias, as eiras biológicas e a fitoremediação. As **técnicas agrárias** correspondem a uma tecnologia de remediação que reduz a concentração de compostos orgânicos presentes num solo por biodegradação. Esta tecnologia envolve o espalhamento do solo contaminado escavado numa camada fina sobre uma superfície preparada para estimular a actividade microbiana através de arejamento e/ou adição de nutrientes, minerais e água, como está ilustrado na Figura 1.9 (Alexander, 1999; Cookson, 1995).

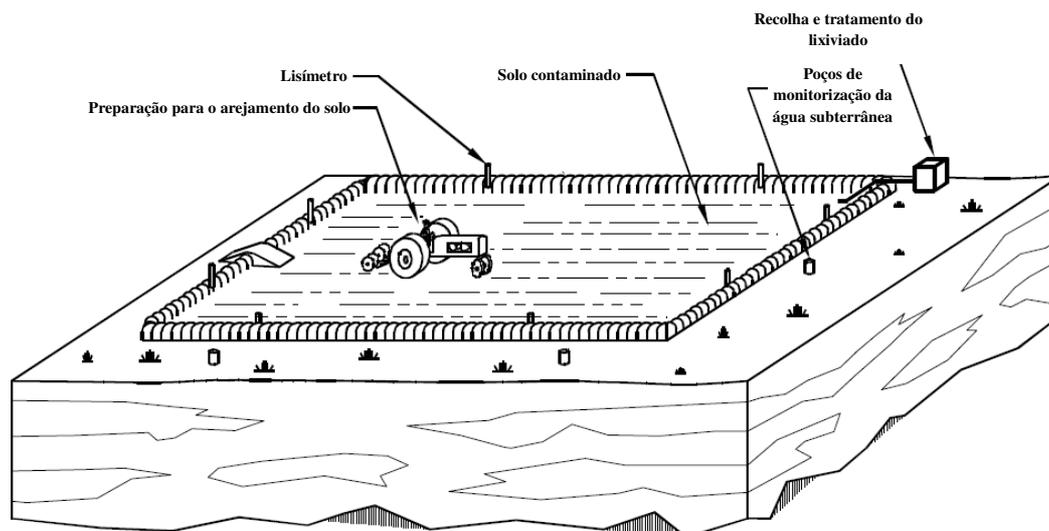


Figura 1.9 – Sistema de remediação por técnicas agrárias (USEPA, 1994a).

Os compostos volatéis, acabam por não ser degradados pois volatilizam durante o processo de remediação. Este facto pode obrigar ao controlo e ao tratamento das emissões. Os compostos que não têm tanta tendência em volatilizar são, na sua maioria, degradados. Finalmente, os compostos mais pesados como não volatilizam são totalmente biodegradados, necessitando, no entanto, de elevados períodos de tempo de tratamento (Alexander, 1999; Mariano et al., 2007). Na Tabela 1.1 mostram-se as vantagens e desvantagens da aplicação desta tecnologia.

Como esta tecnologia depende da actividade microbiológica no solo, alguns daqueles parâmetros centram-se em requisitos necessários para que essa actividade ocorra. O pH, o teor de humidade e concentração de nutrientes no solo, concentração e toxicidade dos contaminantes presentes são exemplos de parâmetros que afectam a actividade microbiana.

Tabela 1.1 – Vantagens e desvantagens das Técnicas Agrárias (USEPA, 1994a).

Vantagens	Desvantagens
Tempos de tratamento curtos (6 meses a 2 anos em condições óptimas)	Muita dificuldade em conseguir concentrações finais abaixo de 0.1 ppm
Relativamente simples de projectar e implementar	Presença de teores elevados de metais pode inibir biodegradação
Custo competitivo	Necessidade de elevada área para o espalhamento do solo

Estes sistemas têm de estar abrigados da chuva, do vento e das temperaturas extremas para preservarem as condições favoráveis à biodegradação (USEPA, 1994a).

As **eiras biológicas** como as técnicas agrárias utilizam ar para estimular o crescimento e a reprodução dos microorganismos aeróbios que degradam os contaminantes orgânicos que se encontram no solo (Lin et al., 2010). Enquanto nas técnicas agrárias o arejamento é conseguido através de revolvimento do solo, nas eiras biológicas é obtido por injeção de ar. O solo é amontoado como ilustra a Figura 1.10, são adicionados nutrientes, minerais, água e por fim é injectado ar (Alexander, 1999; Cookson, 1995).

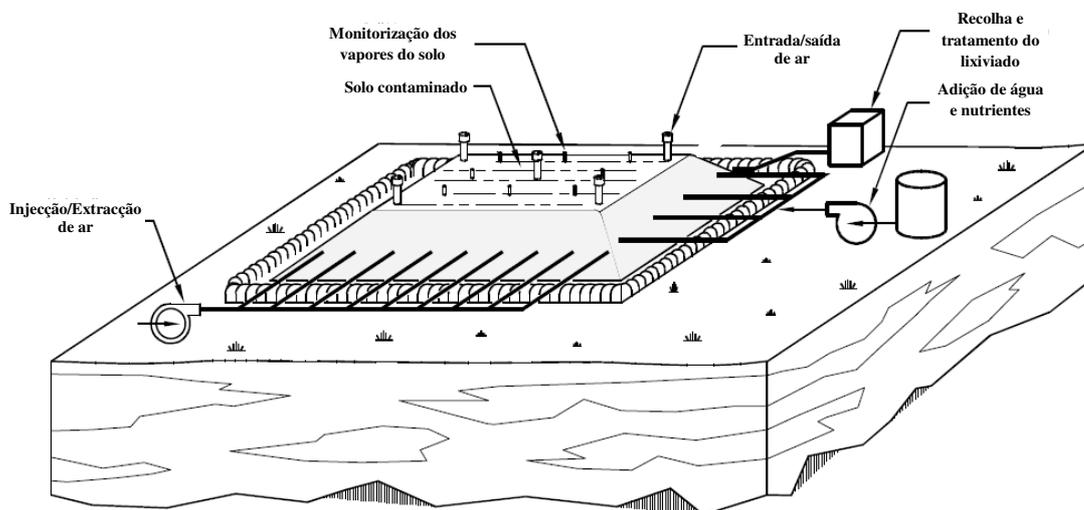


Figura 1.10 - Sistema de remediação por eiras biológicas (USEPA, 1994b).

Os problemas associados com a volatilização dos compostos mais leves durante o processo de remediação deverão ser maiores pois a injeção de ar aumenta a

transferência de massa do solo para o ar através de fenómenos de convecção. As vantagens e as desvantagens apresentadas na Tabela 1.1 para o caso das técnicas agrárias podem ser atribuídas igualmente às eiras biológicas.

A **fitoremediação** é uma tecnologia de remediação emergente que utiliza plantas para degradar, extrair, conter ou imobilizar contaminantes do solo ou da água. Os mecanismos que ocorrem durante o processo de fitoremediação incluem a extracção do contaminante do solo, a concentração desse contaminante no tecido da planta, a degradação do contaminante por processos bióticos ou abióticos, a volatilização ou a transpiração de contaminantes voláteis da planta para o ar e a imobilização do contaminante na zona das raízes (Vangronsveld et al., 2009, Salt et al., 1998). A Tabela 1.2 mostra os vários tipos de fitoremediação, qual o mecanismo associado, os contaminantes a que se pode aplicar e as plantas a utilizar.

Tabela 1.2 – Tipos de fitoextracção, mecanismo associado, contaminantes alvos e plantas a utilizar (USEPA, 2000).

Tipo	Mecanismo	Contaminantes	Plantas
Fitoextracção	Extracção e captura	Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, ⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs, ²³⁹ Pu, ^{238,234} U	Mostarda da Índia, Choupo híbrido, Girassol
Fitoestabilização	Confinamento	As, Cd, Cr, Cu, Hs, Pb, Zn	Mostarda da Índia, Choupo híbrido, Gramíneas
Fitodegradação	Destruição	Compostos orgânicos, solventes clorados, fenóis, herbicidas	Choupo híbrido, Salgueiro negro, Cedro
Fitovolatilização	Extracção e libertação para o ar	Solventes clorados, Se, Hg e As	Mostarda da Índia, Alfafa, Choupos
Rizodegradação	Destruição	TPH, PAHs, Pesticidas, solventes clorados e PCBs	Choupo híbrido, Arroz, Taboa
Rizofiltração	Extracção e captura	Metais, radionucleidos	Mostarda da Índia, Girassol, Jacinto

A fitoextracção consiste na captação de contaminantes pelas raízes das plantas e sua transferência para outras partes da planta, que ao serem posteriormente podadas

permitem a remoção do contaminante (Lasat, 2002). A fitoestabilização é definida como a imobilização do contaminante no solo através de absorção e acumulação pelas raízes ou ainda a precipitação na zona envolvente das raízes (Mendez e Maier, 2008). A fitodegradação consiste na destruição dos compostos orgânicos do solo através de processos metabólicos da planta ou através da acção de enzimas produzidas pelas plantas (Newman e Reynolds, 2004). A fitovolatilização consiste na captação e transpiração do contaminante pela planta com a libertação para a atmosfera do contaminante ou de uma sua forma modificada (Chaney et al., 1997). A rizodegradação consiste na destruição dos compostos orgânicos do solo através da actividade microbiológica favorecida pelo facto de estar na zona das raízes das plantas, rica em nutrientes (Vangronsveld et al., 2009). A rizofiltração é a adsorção ou precipitação de contaminantes nas raízes da planta devido a processos bióticos ou abióticos. Os contaminantes são imobilizados ou acumulados nas plantas, sendo o contaminante extraído através da remoção da planta (Jadia e Fulekar, 2009). Na Tabela 1.3 mostram-se as vantagens e desvantagens desta tecnologia.

Tabela 1.3 – Vantagens e desvantagens da Fitoremediação.

Vantagens	Desvantagens
<p>Custos reduzidos</p> <p>Reduções no solo de 2,5 a 100 mg/kg_{solo}</p> <p>Fácil operação</p>	<p>Aplicável a contaminações localizadas a pequenas profundidades</p> <p>Tecnologia sazonal</p> <p>Não é possível tratar solos com teores elevados de contaminação.</p>

Entre os processos térmicos de remediação de solos salienta-se a **dessorção térmica a baixa temperatura**. Esta tecnologia *ex-situ* utiliza o aumento da temperatura para separar fisicamente, na generalidade das aplicações, hidrocarbonetos do petróleo do solo escavado (Figura 1.11). Os equipamentos são projectados para aquecer os solos a temperaturas que causem a volatilização e a dessorção dos contaminantes do solo. Embora não sejam projectados para destruir os contaminantes, por vezes os contaminantes mais leves podem ser mesmo destruídos durante o processo de tratamento (Gan et al., 2009, Anderson 1993). Os contaminantes vaporizados são tratados em unidades de tratamento secundário como as câmaras de oxidação catalítica, condensadores ou unidades de adsorção em carvão activado (USEPA, 1994c).

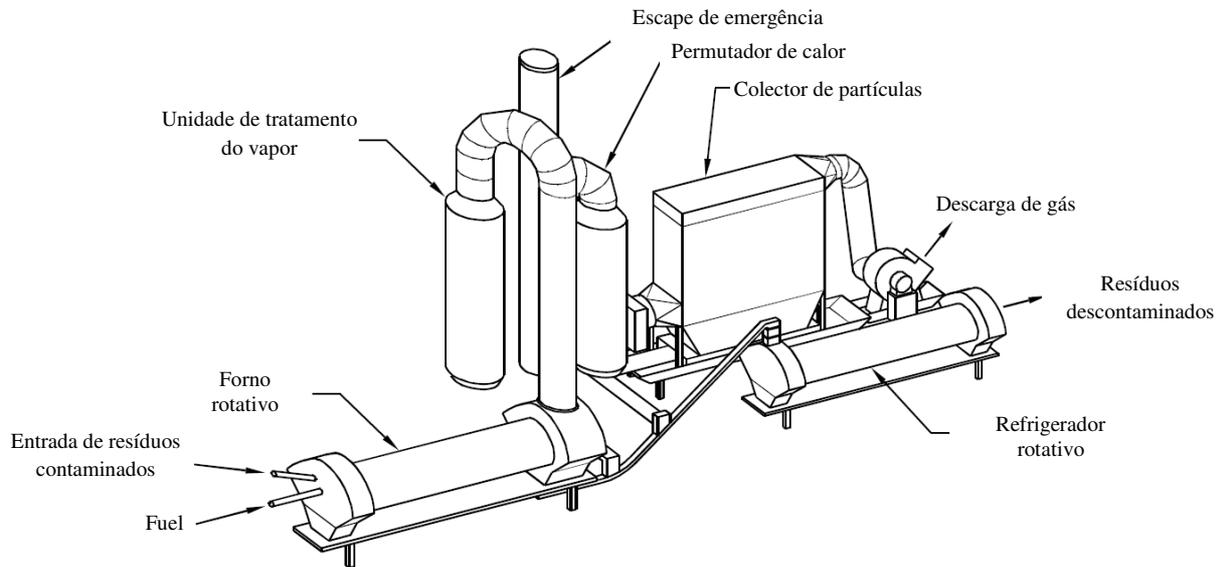


Figura 1.11 - Sistema de dessorção térmica a baixa temperatura (USEPA, 1994c).

Esta tecnologia obriga a tratamentos prévios e *à posteriori*. Inicialmente os solos deverão ser crivados para eliminar fragmentos de maiores dimensões, que poderão ser partidos e reincorporados no tratamento. Após o tratamento, o solo tem de ser arrefecido, humidificado e estabilizado para poder ser reutilizado. Na Tabela 1.4 mostram-se as vantagens e desvantagens desta tecnologia.

Tabela 1.4 – Vantagens e desvantagens da dessorção térmica a baixa temperatura (USEPA, 1994c).

Vantagens	Desvantagens
Tratamento muito rápido (25 t/h)	Requer escavação
Mobilidade do equipamento	Custos de transporte e escavação
Pode reduzir concentrações de TPH a 10 ppm e BTEX a 100 ppb	É necessária área para colocar a unidade de tratamento e solo tratado

Entre as tecnologias de remediação de solos que utilizam processos físico-químicos são destacados a oxidação química, a electro-cinética e a extração de vapor.

A decomposição e destruição dos contaminantes pode ser conseguida através da tecnologia de **oxidação química** com tempos de remediação curtos (semanas ou meses). Esta tecnologia é predominantemente usada para tratar áreas restritas onde a concentração do contaminante é elevada como na origem da contaminação. O processo envolve a injeção do oxidante, através de poços de injeção, nos locais do solo onde exista maior concentração de contaminante, e a sua recolha, através de poços de extração. Deste modo o contaminante é transformado em substâncias menos tóxicas, reduzindo o risco da contaminação (Rivas et al, 2006). Os cinco oxidantes mais populares são o permanganato, o peróxido de hidrogénio, o reagente de Fenton, o persulfato e o ozono. A persistência destes oxidantes no solo varia entre minutos/horas no caso do ozono e do reagente de Fenton e tempos acima dos 3 meses no caso do permanganato. Estes oxidantes apresentam bons resultados com o benzeno, o tolueno, o xileno, os etenos clorados, entre outros.

A Figura 1.12 ilustra um exemplo de uma remediação de um solo contaminado por oxidação química utilizando o permanganato como oxidante e na Tabela 1.5 mostram-se as vantagens e desvantagens desta tecnologia.

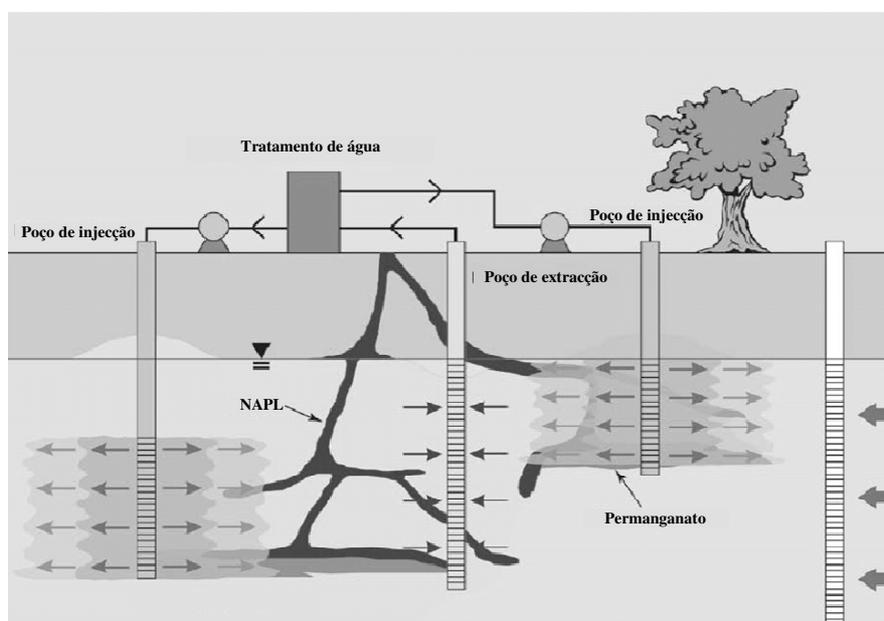


Figura 1.12 - Sistema de remediação de solos por oxidação química (Huling e Pivetz, 2006).

Tabela 1.5 – Vantagens e desvantagens da oxidação química (USEPA, 2004).

Vantagens	Desvantagens
O contaminante é destruído no local	Solos com baixa permeabilidade apresentam baixas eficiências
Custos reduzidos de monitorização e operação	Reagente de Fenton pode produzir gases explosivos
Tempos de tratamento de semanas a meses	Problemas associados a transporte dos oxidantes

A **electrocinética** é uma tecnologia *in-situ* utilizada para separar e extrair metais pesados, radionucleídeos e compostos orgânicos presentes não só na zona insaturada ou saturada do solo, mas também em lamas, sedimentos e água subterrânea. Esta tecnologia baseia-se na aplicação de correntes eléctricas de baixa intensidade entre dois eléctrodos enterrados no solo que provoca a migração dos contaminantes iónicos (Figura 1.13). Esta movimentação cria uma acidificação do solo junto ao ânodo e uma alcalinização do solo junto ao cátodo. As migrações são devidas a mecanismos como a electromigração, a electrólise, electro-osmose ou a electroforese (Page e Page, 2002).

De entre os compostos que podem ser tratados por esta tecnologia estão incluídos os metais pesados (chumbo, mercúrio ou cádmio), espécies radioactivas (Cs_{137} , Sr_{90} ou Ur) hidrocarbonetos clorados, hidrocarbonetos petrolíferos, explosivos, entre outros. Na Tabela 1.6 mostram-se as vantagens e desvantagens desta tecnologia.

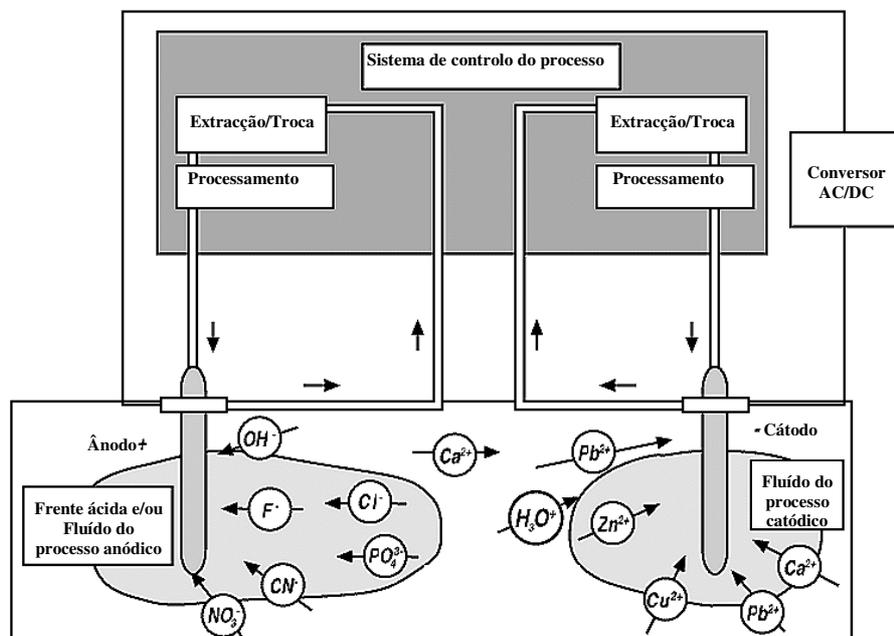


Figura 1.13 - Sistema de remediação por electrocinética *in-situ* (FRTR, 2010).

Tabela 1.6 – Vantagens e desvantagens da electrocinética.

Vantagens	Desvantagens
Eficiente em terrenos argilosos	As reacções redox que ocorrem podem originar produtos indesejáveis
Aplicável a solos pouco permeáveis	Não aconselhável a solos com teores de humidade inferiores a 10%

A **extracção de vapor** (EV), ou ventilação do solo é uma das tecnologias de remediação de solo mais utilizada nos Estados Unidos da América (USEPA, 2007). É aplicada ao tratamento de solos contaminados com compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis presentes na zona insaturada do solo. Consiste na aplicação de vácuo à matriz do solo criando deste modo um gradiente de pressão negativo que provoca um movimento de ar no sentido de poços de extracção como ilustra a Figura 1.14 (Suthersan, 1999; Khan et al., 2004).

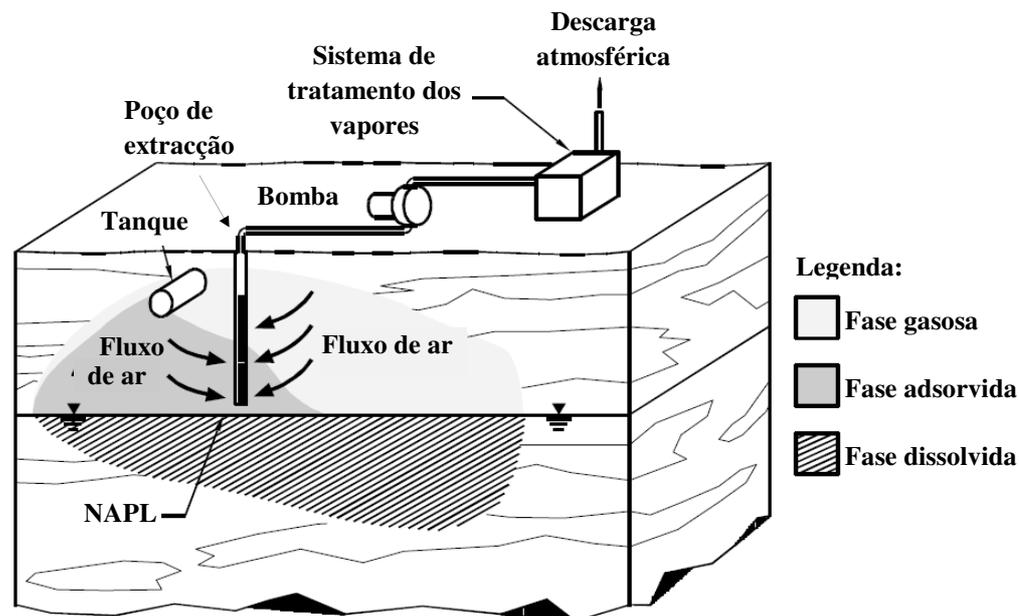


Figura 1.14 – Sistema de Extracção de Vapor (USEPA, 1994d).

A emissão gasosa que é extraída do solo, como apresenta concentrações significativas de contaminante, necessita de um tratamento que garanta os limites impostos por lei. Estes tratamentos passam por oxidação térmica, adsorção em materiais

específicos, métodos biológicos ou ainda tecnologias emergentes como o tratamento fotocatalítico (Anónimo, 2006). Por vezes, e quando é aplicável as emissões tratadas são reintroduzidas no solo.

Os principais componentes de um sistema de extracção de vapor são (Grasso, 1993):

- Sistema de extracção

- Bombas de vácuo: criam o vácuo no solo, promovendo o fluxo de ar que vai transportar o contaminante para o exterior. Conforme as condições operatórias da bomba, é possível determinar para cada poço de extracção um determinado raio de influência (que pode variar entre os 6 e os 45 metros), que corresponde à distância à qual ainda se detecta fluxo de ar no solo devido à acção da bomba.

- Poços de extracção: introduzidos na zona contaminada sem atingir o lençol freático, sendo através deles que o contaminante é extraído do solo. Podem ser horizontais ou verticais. O número de poços de extracção a utilizar depende do seu raio de influência.

- Poços de injeccção de ar: semelhantes aos poços de extracção. São usados, por vezes, para manter e regularizar um determinado fluxo de ar no solo.

- Separador vapor / líquido: apresenta como função a protecção das bombas dos contaminantes e pode aumentar a eficiência dos sistemas de tratamento do vapor.

- Poços para monitorização: usados para monitorizar os gradientes de pressão no terreno e os teores de contaminante na corrente de ar extraída do solo.

- Capa impermeabilizante: minimiza a entrada de água pela superfície que poderia reduzir o fluxo de ar no solo e aumenta o raio de influência. Podem ser utilizadas como capas: membranas plásticas, edifícios ou camadas de solo com baixa permeabilidade (Boudouch et al., 2009).

- Sistemas de tratamento do gás.

- Sistema de tratamento do líquido: a água contaminada pode ser tratada com carvão activado ou por arejamento forçado.

Na Tabela 1.7 mostram-se as vantagens e desvantagens da extracção de vapor.

Tabela 1.7 – Vantagens e desvantagens da extração de vapor.

Vantagens	Desvantagens
Performance comprovada, fácil instalação	Tratamento dos gases extraídos
Tempos de tratamento entre 6 meses e 2 anos	Eficiência incerta em solos pouco permeáveis ou estratificados
Fácil combinação com outras tecnologias	Só aplicável à zona insaturada do solo

O movimento do ar no solo arrasta primeiramente consigo os contaminantes voláteis que se encontram na fase gasosa do solo sendo rapidamente extraídos do solo. O fluxo de ar promove também a transferência de massa de outras fases (aquosa, líquida não aquosa e sólida) para a fase gasosa através da dessorção do contaminante que se encontra ligado às partículas de solo e da volatilização da fase aquosa ou fase líquida não aquosa para a fase gasosa (Fischer et al., 1998). No entanto a extração dos contaminantes que se encontram nestas situações ocorre mais lentamente o que por vezes torna o processo demasiado longo e pouco eficiente (Suthersan, 1999; Yoon et al., 2009). Estes dois comportamentos distintos podem ser perfeitamente identificados na Figura 1.15, que ilustra a dinâmica de um processo de extração de vapor efectuada num solo contaminado com ciclo-hexano (Lourenço, 1998).

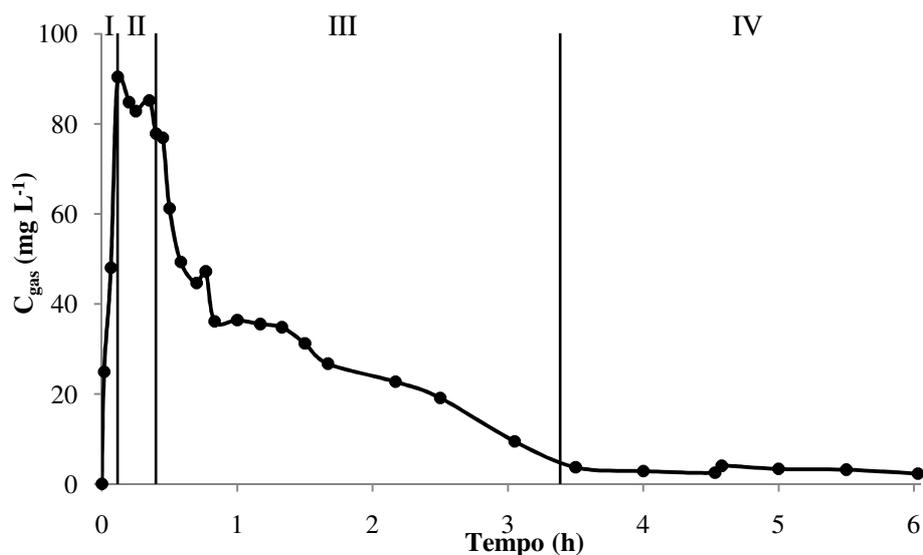


Figura 1.15 – Curva típica de um processo de extração de vapor (Lourenço, 1998).

A figura mostra a existência de quatro fases distintas: uma fase inicial (I) de curta duração, caracterizada por um crescimento da concentração do contaminante na emissão gasosa atingindo o seu valor máximo; uma fase estacionária (II), onde a concentração do contaminante é constante e próxima do valor máximo obtido, conseguindo-se nesta fase uma eficiência de remoção elevada. Na terceira fase (III), a concentração do contaminante que sai dos poços de extracção diminui lentamente indicando uma redução da eficiência de remoção, até que estabiliza em valores muito baixos (fase IV). A massa de contaminante removida nesta fase, apesar de ser a mais extensa, é mínima quando comparada com a extraída nas outras três fases (Crow et al., 1987). Lourenço (1998) efectuou extracções de vapor num solo contaminado com ciclohexano observando que nas primeiras duas etapas (que duraram aproximadamente 30 horas) foram removidos cerca de 85-88% do contaminante inicial, enquanto nas duas últimas (que duraram entre 50 a 100 horas) foram somente removidos entre 1,5 a 3%. No entanto, existem alterações ao procedimento da extracção de vapor que conseguem melhorar a eficiência global. Uma dessas alterações consiste na bombagem pulsada alternando períodos de bombagens com períodos de repouso. Nos períodos de repouso vai haver um restabelecimento do equilíbrio no solo, o que leva a uma mobilização para a fase gasosa do contaminante que se encontrava adsorvido no solo, dissolvido na água do solo ou na fase líquida não aquosa. Esta alteração da distribuição do contaminante no solo vai aumentar a quantidade de contaminante na fase gasosa do solo (que pode ser facilmente extraída) originando eficiências de remoção mais elevadas. Kirtland e Aelion (2000) realizaram extracção de vapor contínua durante 44 dias e pulsada durante 23 dias. A extracção contínua decorreu durante 1056 horas e conseguiu remover 608 kg de hidrocarbonetos petrolíferos enquanto a extracção pulsada decorreu durante 145 horas e removeu 78 kg de hidrocarbonetos petrolíferos. Os autores verificaram ainda que a extracção pulsada apresentou melhores taxas de remoção médias ($17,6 \text{ kg dia}^{-1}$) quando comparadas com as obtidas nos últimos 15 dias de operação contínua, o que os levou a concluir que a extracção de vapor pulsada pode ser preferível à contínua pois apresenta remoções mais elevadas e menores consumos energéticos. Høier et al. (2007) propôs a Extracção de Vapor Pneumática, como opção para aumentar a eficiência de remoção em solos com reduzida permeabilidade. Esta técnica baseia-se na criação de frentes de pressão transiente através do aumento do vácuo conseguido por impedimento da circulação de ar proveniente da atmosfera. Com a queda de pressão no solo, o ar contaminado é forçado a sair das zonas de baixa permeabilidade arrastando consigo o contaminante lá retido e permitindo a sua extracção. Os resultados demonstraram que quando se passou da extracção de vapor “normal” para a pneumática registaram-se aumentos da taxa de remoção de 60 a 77% numa fase inicial da remediação e de 11 a 19 % numa fase mais avançada da remediação. Estes valores demonstram a eficácia na utilização desta tecnologia. Outra hipótese é a interrupção da extracção de vapor na fase menos eficiente e implementação da bioremediação. Esta combinação de tecnologias permite tirar partido das elevadas taxas de remoção das primeiras fases da extracção de vapor e do baixo custo e fácil aplicação da bioremediação (Soares et al., 2010).

1.4 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A EXTRACÇÃO DE VAPOR

A aplicabilidade desta tecnologia a um determinado caso de contaminação de um solo está condicionada por diversos parâmetros como a volatilidade dos contaminantes e ou a permeabilidade do solo. No que diz respeito aos contaminantes, são considerados removíveis por extração de vapor aqueles que apresentam pressões de vapor acima de 0,5 mmHg (aproximadamente 65 Pa), temperaturas de ebulição inferiores a 250 °C ou constantes de Henry superiores a $1,8 \times 10^{-3} \text{ atm.m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Um determinado solo apresenta condições favoráveis à aplicação da extração de vapor se apresentar uma permeabilidade intrínseca superior a $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$, se o lençol freático estiver a uma profundidade superior a 3 metros ou se a humidade do solo for inferior às condições de saturação. Porém, a eficiência da aplicação da extração de vapor a um caso real não depende somente destes parâmetros. Neste capítulo serão avaliados e estudados alguns dos parâmetros que mais influenciam a extração de vapor como a pressão de vapor, a solubilidade em água, a constante de Henry, o coeficiente de partilha do carbono orgânico (K_{CO}), o teor natural de matéria orgânica e de humidade e o caudal de ar utilizado na extração.

A **pressão de vapor** de um composto está relacionada com a tendência deste em volatilizar e fixar-se na fase gasosa do solo. Quando a pressão de vapor de um composto é superior a 0,5 mm Hg é expectável que volatilizem no subsolo aumentando a sua mobilidade e a facilidade em serem extraídos através da extração de vapor.

Quanto mais elevada for a pressão de vapor do contaminante, teoricamente mais fácil será a sua extração do solo. Baseado neste pressuposto, surgiu a extração de vapor termicamente reforçada que utiliza o aquecimento do solo para aumentar a pressão de vapor dos contaminantes presentes. Este aquecimento pode ser conseguido por radiofrequência, através de resistências eléctricas ou injeção de ar aquecido ou vapor (Poppendieck, 1999). Um aumento de 20 °C pode duplicar ou mesmo triplicar a pressão de vapor de alguns compostos orgânicos (Rathfelder et al., 1995). Deste modo, a extração de vapor realizada num solo a uma temperatura elevada consegue ser mais eficiente do que se fosse efectuada no solo à temperatura ambiente.

A **solubilidade em água** dos compostos orgânicos que se encontram no solo é extremamente importante para avaliar a sua mobilidade e a capacidade em ser extraído. Um composto que seja solúvel em água, ao entrar na matriz do solo, dissolve-se e dispersa-se na fase aquosa, tornando a sua extração mais difícil. Na situação oposta, um contaminante insolúvel em água pode fixar-se na fase gasosa, ser adsorvido pelo solo ou criar mesmo, dependendo da quantidade, uma fase líquida não aquosa. Dependendo da fase em que o contaminante se concentra, a extração poderá ser mais fácil (se se fixar maioritariamente na fase gasosa) ou mais difícil (se ficar adsorvida ao solo, dissolvida na fase aquosa ou na forma de uma fase líquida não aquosa).

Para casos em que os contaminantes presentes no solo apresentam elevadas solubilidades em água, pode-se optar pela lavagem de solos in-situ. Esta tecnologia acelera a mobilidade dos contaminantes utilizando água ou soluções aquosas que são injectadas no solo para dissolver e extrair os contaminantes. A recolha destas “águas de lavagem” é feita por bombagem de água subterrânea a jusante do local de injeção.

A **constante de Henry** é também um indicador da volatilidade dos compostos, que ilustra a partilha desse composto entre a fase gasosa e a fase aquosa do solo. No sentido mais prático, a constante de Henry mostra a tendência que um contaminante, que se encontra dissolvido na fase aquosa do solo tem em volatilizar e transferir-se para a fase gasosa. Considera-se que os compostos com constante da Lei de Henry superior a $1,8 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$ podem ser tratados por extracção de vapor.

Yong et al. (2007) baseou-se no valor da constante de Henry e da pressão de vapor para liminarmente considerar que a aplicação da extracção de vapor a um caso de contaminação na Refinaria de Petróleo de Teerão envolvendo benzopireno seria inadequada e demasiado cara.

O **coeficiente de partilha do carbono orgânico** (K_{CO}) indica a quantidade de composto que é adsorvida pelo solo por unidade de massa de carbono orgânico. Corresponde ao coeficiente de distribuição K_d normalizado ao teor em carbono orgânico do solo (f_{CO}), de acordo com a Equação 1.3:

$$K_{CO} = \frac{K_d}{f_{CO}} \quad (\text{Equação 1.3})$$

Permite avaliar a mobilidade que um composto tem no solo, sendo que elevados valores de K_{CO} indicam que o composto tem elevada tendência em ser adsorvido ao solo, logo mobilidade reduzida. A extensão da adsorção de compostos orgânicos ao solo tem uma influência directa e significativa no seu destino e transporte (Chiou et al., 1998).

Este facto destaca a importância que este parâmetro tem na distribuição do poluente pelas diversas fases do solo, na sua mobilidade e na capacidade em ser removido por extracção de vapor. Este parâmetro como está directamente relacionado com o teor natural da matéria orgânica do solo será em seguida estudado mais em detalhe.

1.4.1 TEOR NATURAL DE MATÉRIA ORGÂNICA

O solo é constituído por uma fracção mineral, uma fracção orgânica, proporções variáveis de água com substâncias dissolvidas e ar ocupando a porosidade do solo. A fracção mineral pode incluir fragmentos de rocha, minerais primários e secundários enquanto a água e o ar do solo ocupam os espaços intersticiais existentes entre as partículas do solo. A fracção orgânica do solo constitui um sistema extremamente complexo do qual fazem parte resíduos de animais e plantas que se encontram em diversos estados de decomposição, produtos excretados por outros organismos vivos e microrganismos vivos. Em Costa (2004) a matéria orgânica é encarada segundo dois critérios: de Waksman e químico. Para Waksman o húmus não representa um complexo químico mas sim um estado da matéria que se identifica com a totalidade da matéria orgânica do solo. De acordo com o critério químico, a matéria orgânica é constituída pelo conjunto do húmus, do seu material originário e doutras substâncias que o acompanham. Do material originário do húmus pode-se salientar as celuloses, lenhinas, proteínas, amido, fenóis, taninos etc. Os produtos de decomposição destes compostos correspondem às substâncias presentes no húmus. A Figura 1.16 ilustra a constituição da matéria orgânica do solo de acordo com o critério químico (Costa, 2004).

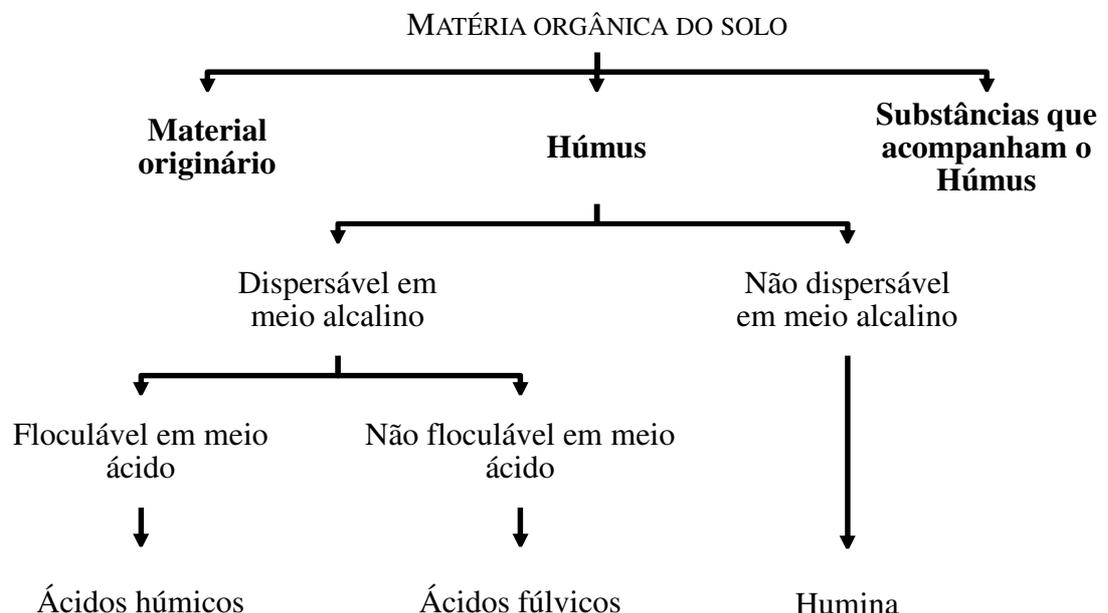


Figura 1.16 – Constituição da matéria orgânica do solo de acordo com o critério químico (Costa, 2004).

O húmus é extremamente poroso, apresenta baixa massa volúmica e é fortemente higroscópico; devido à existência de grupos carboxílicos e fenólicos na sua estrutura influencia fortemente as propriedades do solo (Kütük et al., 2001). Actua como fonte de azoto e fósforo para o crescimento das plantas, está directamente relacionado com a actividade microbiana do solo, aumenta a capacidade de retenção de água e de troca iónica do solo. É comum dividir-se o húmus em ácidos húmicos (representam cerca de 50% da matéria orgânica do solo), ácidos fúlvicos (mais ácidos, menos fenólicos e alifáticos que os anteriores) e humina (Ussiri e Johnson, 2003). Relativamente ao carácter alifático, peso molecular, teor em carbono, peso específico e histerese sorção/dessorção, pode considerar-se a seguinte ordem: ácidos fúlvicos < ácidos húmicos < humina (Pan et al., 2008).

A matéria orgânica do solo, mesmo que esteja em pequena quantidade, vai dominar os processos de adsorção dos contaminantes, pois é a maior responsável pela adsorção de compostos orgânicos voláteis ao solo (Grasso, 1993, Diamadopoulos et al., 1998, Steinberg et al., 1996). Li et al. (2010) observaram a existência de uma regressão linear entre a concentração de hidrocarbonetos poliaromáticos e o teor de carbono orgânico do solo, e verificaram que aqueles compostos se encontravam adsorvidos ao solo em detrimento da fixação nas outras fases do solo. A adsorção em fracções inorgânicas do solo pode mesmo ser negligenciável (Kile et al., 1995, Huang and Weber 1997).

Alguns estudos realizados no início dos anos 80 indicavam a partição dos contaminantes entre o carbono orgânico, os solos e a fase aquosa sendo que as isotérmicas eram lineares e não apresentavam competição entre solutos (Karickhoff et al., 1979; Chiou et al., 1983). Mais tarde, durante a década de 90, a observação de isotérmicas não lineares e de competição entre solutos, levou alguns investigadores (Weber et al., 1992; Xing e Pignatello, 1997; Huang et al., 2003) a considerarem a existência de dois tipos de matéria orgânica denominados de carbonos macios e duros. A adsorção nestes carbonos macios corresponde a um processo de partição quase linear sem competição soluto-soluto enquanto nos carbonos duros observa-se um comportamento de adsorção não linear, competição soluto-soluto e possível fenómeno de histerese. Porém este modelo ainda não é totalmente compreendido e aceite (Chen et al., 2007).

A adsorção de um contaminante ao solo começa pela fixação daquele aos macroporos das partículas do solo, seguindo-se a penetração para zonas interiores das partículas onde existem poros de menores dimensões. Este movimento diminui a mobilidade dos contaminantes, reduz a volatilidade relativa, dificulta a dessorção e reduz a reactividade biológica prejudicando os processos de remediação (Sun et al., 2003; Huang et al., 2003).

A extracção de vapor é uma das tecnologias de remediação de solos que é fortemente influenciada pelo teor de matéria orgânica do solo. Alvim-Ferraz et al.

(2006a) avaliaram a influência do teor de matéria orgânica nas extracções de vapor realizadas em diversos solos contaminados com ciclo-hexano. Comparando os resultados obtidos nos ensaios efectuados com solos com e sem matéria orgânica para teores de 7,5 e 0% observou-se que com o aumento do teor de matéria orgânica os tempos de remediação aumentaram significativamente de 1,85 para 13 horas e a eficiência do processo diminuiu de 99 para 90%. Para além destes resultados verificou-se que, durante a monitorização do processo, as concentrações obtidas nas emissões extraídas do solo foram consideravelmente inferiores na extração do solo com teor de matéria orgânica mais elevado.

Isto deve-se ao facto do teor de matéria orgânica aumentar a capacidade de adsorção do solo, diminuindo a quantidade de contaminante que se encontra distribuída pelas outras fases, provocando assim uma redução na eficiência do processo (Albergaria, 2003). Qin et al. (2010) concluíram igualmente que o aumento do teor de matéria orgânica provocou uma redução na eficiência de remoção de clorobenzeno da zona insaturada de um solo. A extração de vapor efectuada no solo com 0,4% de matéria orgânica apresentou uma eficiência de 96% enquanto no solo com um teor de matéria orgânica de 10,3 a eficiência decaiu para 67%. Conclusões semelhantes foram observadas na extração de vapor realizada em suportes artificiais com diferentes teores de matéria orgânica e contaminados com antraceno e pireno (Sun et al., 2003).

Por outro lado a existência de substâncias húmicas junto dos lençóis freáticos pode até constituir uma mais-valia na remediação da água subterrânea pois permite a transferência dos contaminantes transportados pelos lençóis para os locais de adsorção da estrutura dos diversos compostos húmicos (Steinberg, 1996, Diamadopoulos et al., 1998).

Existem vários modelos matemáticos que, sustentados em pressupostos que ilustram a dinâmica de adsorção em materiais adsorventes, estimam o modo como o contaminante se distribui no solo, nomeadamente entre as fases gasosas e sólidas. No capítulo 4 serão apresentados alguns destes modelos.

1.4.2 TEOR DE HUMIDADE

A água existente no solo provém na sua grande maioria da pluviosidade e de actividades humanas e dos animais. Quando a água penetra no solo pode ficar retida nas camadas superficiais, devido a forças de tensão superficial, ou percolar para zonas ainda mais profundas, começando por formar monocamadas em torno das partículas, hidratando toda a superfície da partícula, e formando posteriormente multi-camadas, ocupando as zonas porosas intra-particulares preenchendo todos os interstícios e fendas do solo (zona saturada) (Fischer et al., 1998). A formação das monocamadas ocorre quando os teores de humidade são inferiores a 40-50% da saturação do solo. Acima destes valores inicia-se a formação das multi-camadas e a condensação capilar (Noll e

Gall., 1991). O movimento vertical da água é influenciado por diversos parâmetros do solo como a porosidade, a textura, a estrutura e o teor natural de matéria orgânica.

Segundo Costa (1979) a água presente no solo pode ser classificada segundo três tipos:

- Água higroscópica: a que é fixada por adsorção na superfície dos colóides; move-se por translocação no estado de vapor.

- Água capilar: a que é sujeita a fenómenos de capilaridade no solo, constituindo películas contínuas em torno das partículas e no interior dos poros; ao contrário da anterior move-se no estado líquido.

- Água gravitacional: a que não é retida pelo solo; desloca-se nos macroporos sob acção da gravidade.

O teor de humidade de um solo é um dos parâmetros que mais influencia a remediação devido à sua influência na disponibilidade do contaminante e na permeabilidade do solo. Este último factor é mesmo o mais importante na mobilidade de compostos orgânicos voláteis na matriz do solo (Harper et al, 1998). O teor de humidade de um solo traduz-se na formação de camadas de água em torno das partículas de solo e no preenchimento parcial ou total dos poros entre estas partículas o que origina uma diminuição da porosidade do solo. A redução da porosidade do solo tem implicações não só no fluxo de ar que percorre o solo como também no acesso deste fluxo a determinadas áreas contaminadas. Estes locais ao não serem remediados podem tornar-se focos de contaminação para outras zonas adjacentes prejudicando enormemente as acções de remediação podendo levar, em casos extremos, a que casos identificados numa primeira análise, como de fácil remediação se tornem pouco eficientes e com custos elevados (Reddy e Adams, 2001).

A transferência de massa na interface entre a fase aquosa e a fase gasosa, é um dos principais mecanismos de retenção de contaminantes em sistemas não saturados (Costanza e Brusseau, 2000). Um solo saturado apresenta valores de área interfacial próximos de zero mas com a diminuição do teor de humidade do solo aqueles valores aproximam-se do valor máximo. Por outro lado, a água presente no solo interfere na adsorção dos contaminantes, por um lado ao competir pelos locais de adsorção e por outro ao formar uma barreira que circunda as partículas de solo impedindo que os contaminantes se liguem ao solo (Ruiz, 1999; Cabbar e Bostanci, 2001). Tekrony e Ahlert (2001) observaram que com o aumento do teor de humidade do solo a capacidade do solo em adsorver hidrocarbonetos clorados diminui, provavelmente, pela redução dos locais de adsorção disponíveis. Poulsen et al. (1999) verificaram que variações temporais ou espaciais do teor de humidade do solo provocaram flutuações significativas na volatilização de tricloroetileno para a atmosfera.

Alguns autores (Ball e Roberts, 1991; Armstrong et al., 1994; Werth et al., 1997) apontam a limitação na transferência de massa do contaminante que está

adsorvido ao solo ou dissolvido na fase aquosa como um dos mecanismos responsáveis pelo comportamento menos eficiente da extração de vapor (fases III e IV da Figura 1.15) provocando uma severa diminuição na transferência de massa entre estas duas fases (Yoon et al., 2002).

Qin et al. (2010) realizaram testes de extração de vapor em dois solos com diferentes teores de matéria orgânica (0,4 e 5,4%), de humidade (1, 4, 8 e 13%) e contaminados com clorobenzeno. Nos ensaios realizados no solo com o teor de matéria orgânica mais baixo verificaram que a percentagem de remoção de clorobenzeno baixou de 96 para 83% quando se induziu um aumento no teor de humidade daquele solo. No caso do solo com maior teor de matéria orgânica, o aumento do teor de humidade de 1 para 8% provocou um aumento da percentagem de remoção de 81 para 90, porém quando a humidade subiu para os 13% a remoção baixou para os 78%. Este comportamento explica-se pela competição entre a água e o clorobenzeno e no caso do solo com teor de humidade superior deve-se à diminuição da permeabilidade do solo. Alvim-Ferraz et al. (2006b) realizaram ensaios de extração de vapor em solos arenosos contaminados com ciclohexano numa instalação laboratorial e verificaram que quando o teor de humidade aumentou de 0 para 6% o tempo de remediação aumentou de 1,8 para 4,9 horas e a eficiência do processo baixou de 99 para 97%. Fischer et al. (1998) efectuaram ensaios de extração de vapor em solos contaminados com tolueno e obtiveram uma eficiência de 97% ao fim de 25 horas no ensaio com solo seco e uma eficiência mais baixa (72%) mesmo ao fim de um período de tempo mais longo (70 horas) no ensaio com solo húmido.

1.4.3 CAUDAL DE AR

A extração de vapor pressupõe o movimento de ar no seio do solo para transportar os contaminantes para o exterior do solo através de poços de extração. Este movimento do ar promove a evaporação da fase líquida não aquosa, a volatilização do contaminante que se encontra dissolvido na água do solo e a dessorção do contaminante do solo. Esta transferência de massa torna o contaminante mais móvel e disponível para ser extraído aumentando assim a eficiência do processo (Kaleris e Croisé, 1997). O modo como o ar circula no solo é geralmente não uniforme sendo extremamente influenciado pela heterogeneidade do solo. O ar move-se através de caminhos de baixa resistência, não atravessando as regiões do solo com baixa permeabilidade os quais são remediadas unicamente por difusão do contaminante. Deste modo, e como foi referido anteriormente, estas zonas não remediadas podem actuar como fontes de contaminação para áreas circundantes do solo ou para a água subterrânea (Reddy e Adams, 2001). Isto faz com que a remediação destes solos seja mais longa, menos eficiente e, consequentemente, mais dispendiosa.

O tempo de remediação de um processo de extracção de vapor é inversamente proporcional ao caudal de ar que atravessa o solo. Sendo o objectivo de qualquer remediação obter a maior eficiência, é desejável que esta decorra em condições de equilíbrio do contaminante entre as diversas fases do solo e que não ocorram efeitos de baixa difusão. Caso estas condições não estejam reunidas a eficiência do processo será afectada significativamente provocando um aumento dos custos da remediação (Alvim-Ferraz et al., 2006a).

Diversos trabalhos ilustram o modo como o caudal de ar utilizado afecta o processo de remediação utilizando a extracção de vapor. Shah et al. (1995) avaliaram a influência do caudal de ar na eficiência do processo nas primeiras quatro horas de extracção. A extracção efectuada com o caudal mais elevado (10 L min^{-1}) apresentou eficiência mais elevada (70%) do que a obtida (56%) com o caudal menor (5 L min^{-1}). Como foi referido anteriormente, as primeiras fases da extracção de vapor são extremamente eficientes e é no decorrer destas fases que são extraídas maiores quantidades de contaminante. Conclui-se então que é vantajosa a utilização de caudais elevados nas primeiras horas/dias de operação pois consegue-se extrair grandes quantidades de contaminante do solo em pouco tempo. Porém, a manutenção destes caudais ao longo de todo o processo não conduz a uma eficiência global mais elevada. Ford (1996) realizou ensaios de extracção de vapor utilizando diferentes caudais e verificou que as eficiências globais foram semelhantes, sendo que os ensaios com os caudais mais elevados apresentaram os custos mais elevados. Isto pode ser explicado pelo facto de, a partir de certo ponto da remediação do solo, o processo limitante ser a difusão nos microporos pelo que o uso de caudais de ar mais elevados não potencia a transferência de massa, tornando mesmo o processo mais dispendioso. Por outro lado, a utilização de caudais elevados pode reduzir drasticamente a humidade do solo o que pode provocar a diminuição ou mesmo a eliminação da capacidade do solo em biodegradar o contaminante. Para evitar esta situação é necessário ter precauções com vista à manutenção da humidade original do solo para que a remediação do solo seja potenciada. Smith et al. (1996) demonstraram que a remoção do contaminante de zonas de baixa permeabilidade é limitada pela velocidade do fluxo de ar nas zonas adjacentes com permeabilidade mais elevada (zona de fluxo advectivo), pela difusão na área de permeabilidade mais baixa. Baehr et al. (1989) estudaram o fluxo de ar durante a remediação por extracção de vapor e identificaram uma relação entre o vácuo necessário para se obter um determinado fluxo de gás e a permeabilidade do meio. Desta relação construíram-se curvas que permitem estimar o vácuo necessário para se obter um determinado fluxo de gás em função da permeabilidade do ar, o que representa uma ferramenta útil na optimização das condições experimentais de um processo de remediação de solos usando a extracção de vapor.

Alvim-Ferraz et al. (2006a) avaliou a influência do caudal de ar na eficiência de um processo de extracção de vapor efectuada em diferentes solos contaminados com ciclo-hexano. Os exemplos apresentados na Figura 1.17 ilustram os resultados de extracções de vapor realizadas em dois solos com diferentes teores de matéria orgânica

(TMO) e humidade (TH) usando diversos caudais de ar, medidos nas condições normais de pressão e temperatura.

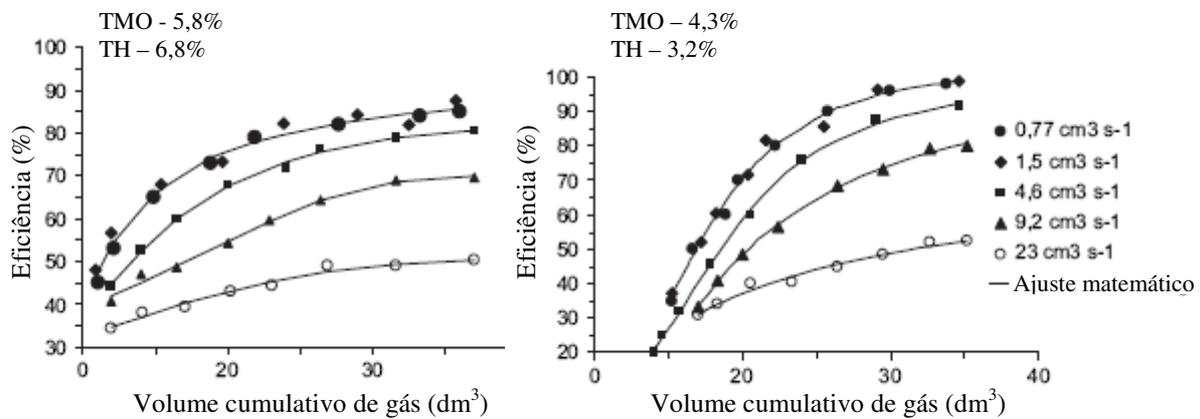


Figura 1.17 – Influência do caudal de ar na eficiência da EV realizada em solos com teor de matéria orgânica e humidade diferentes (Alvim-Ferraz et al., 2006a).

Os autores concluíram que existe uma relação inversa entre o caudal de ar utilizado na extração de vapor e a eficiência obtida na remediação.

Assim, o sucesso de um processo de remediação através da extração de vapor está dependente de diversos factores e condicionantes que afectam o tempo de remediação e a eficiência do processo. No entanto, não está totalmente estudado nem é conhecido o peso específico que cada um dos parâmetros tem na dinâmica do processo. Este tipo de informação ou conhecimento servirá para, de um modo seguro e exacto, conhecer o tempo que será necessário para remediar um solo contaminado e qual será, ao fim desse tempo, a eficiência do processo. O conhecimento prévio destes dois parâmetros permitirá avaliar se a extração de vapor será apropriada, evitando erros que tornem o processo ineficiente e dispendioso.

1.5 ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLOS E MODELOS MATEMÁTICOS ASSOCIADOS

A adsorção dos contaminantes no solo é um processo que apresenta extrema importância na avaliação da contaminação de solos. Segundo Sawyer et al. (1994), a adsorção pode ser dividida em três tipos:

- Física: processo reversível onde não existem centros activos com afinidade específica para determinados contaminantes, e onde as ligações são estabelecidas através de forças de atracção ou forças de Van der Waals. O contaminante adsorvido pode mover-se ao longo da superfície do adsorvente, condensar ou formar multicamadas.

- Química: processo raramente reversível que resulta de forças mais intensas que as anteriores. A capacidade de adsorção do adsorvente é considerada esgotada quando a monocamada de contaminante adsorvida fica completa. A dessorção pode ser conseguida através de aquecimento ou de variação de pH.

- Permuta: caracteriza-se por atracções electrostáticas entre o contaminante e a superfície do adsorvente, como é no caso da permuta iónica (Neto, 2002).

Quando uma substância adsorvente está em contacto com um fluido com uma determinada composição, ocorre adsorção e após um tempo suficientemente longo, o adsorvente e o fluido circundante atingem o equilíbrio. Deste equilíbrio surgem as isotérmicas de adsorção. Descrevem a relação entre a quantidade de contaminante adsorvida por massa de adsorvente e a concentração do contaminante na fase aquosa ou gasosa, em condições de equilíbrio e a temperatura constante. Na literatura podem ser encontrados vários tipos de isotérmicas, entre os quais se podem destacar as ilustradas na Figura 1.18.

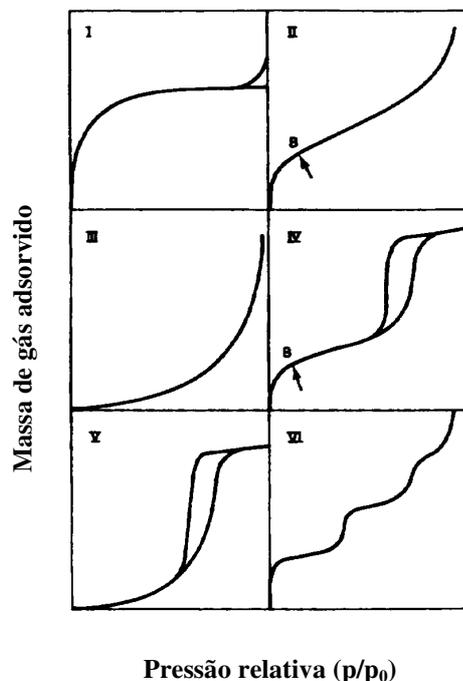


Figura 1.18 - Tipos de isotérmicas de adsorção (Gregg e Sing, 1997).

De I a V correspondem à classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) e a tipo VI corresponde à isotérmica em degraus. As isotérmicas são descritas por vários modelos matemáticos, alguns baseados numa visão física simplificada da adsorção e dessorção, enquanto outros são puramente empíricos e tentam relacionar os dados experimentais com equações matemáticas contendo parâmetros empíricos sem significado físico ou químico (Suzuki, 1990).

O modelo mais simples de adsorção (identificado na Figura 1.18 como isotérmica do Tipo I) é aquele onde ocorre adsorção localizada numa superfície energeticamente uniforme. Cada molécula adsorvida ocupa unicamente um local de adsorção, não há interacção entre as moléculas adsorvidas e o calor de adsorção é constante e independente da fracção da superfície que está ocupada. Esta adsorção ocorre unicamente numa camada (Thomas e Crittenden, 1998). Segundo Langmuir as moléculas de adsorvato chocam com a superfície do adsorvente, podendo algumas condensar, ficando retidas na superfície até evaporarem de novo, como é ilustrado na Figura 1.19 (Do, 1998).

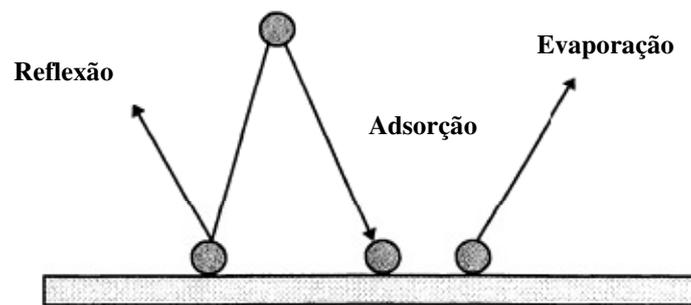


Figura 1.19 – Diagrama esquemático do mecanismo de adsorção segundo Langmuir (Do, 1998).

Partindo destes pressupostos, Langmuir em 1918 obteve a Equação 1.4:

$$p = \frac{1}{K_a} \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (\text{Equação 1.4})$$

onde K_a é o coeficiente de adsorção e θ a razão entre a quantidade de contaminante adsorvida (q) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_0). Esta equação traduz a isotérmica de **Langmuir**, em que a sua forma linearizada é:

$$\frac{p}{x} = \frac{1}{Bx_m} + \frac{p}{x_m} \quad (\text{Equação 1.5})$$

em que p representa a pressão parcial do contaminante no equilíbrio, x a quantidade de contaminante adsorvida por unidade de massa de adsorvente, B um parâmetro relacionado com a entalpia de adsorção e x_m a quantidade adsorvida na monocamada.

O modelo de **Freundlich** corresponde a uma perspectiva empírica da variação do calor de adsorção com a concentração do adsorvato numa superfície energeticamente heterogénea. A equação geral deste modelo é:

$$Q_a = K_f C a q_{eq}^n \quad (\text{Equação 1.6})$$

onde Q_a é a quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente, C é a concentração em equilíbrio na fase aquosa ou no vapor, K_f a constante de Freundlich e n um expoente relacionado com o calor de adsorção intrínseco do vapor ou do soluto. Ao contrário do modelo de Langmuir, a equação de Freundlich não apresenta linearidade para baixos valores de C e tende para uma situação de adsorção infinita para valores elevados de C (Chiou e Li, 2002). Por esta razão, a gama de concentrações a que este modelo se aplica está limitada superiormente pela solubilidade ou pela pressão de vapor do composto em causa. Como no caso da equação de Langmuir, a equação de Freundlich pode também ser linearizada:

$$\log x = \log K + \frac{1}{n} \log p \quad (\text{Equação 1.7})$$

em que K e n são constantes empíricas.

A teoria de **Brunauer-Emmet-Teller** (BET) surgiu em 1938 e foi formulada para prever a formação de multi-camadas na adsorção de vapores em sólidos adsorventes (isotérmicas tipo I e II da Figura 1.18) (Chiou e Li, 2002; Thomas e Crittenden, 1998). Este modelo postula uma base teórica para o cálculo da área superficial de um sólido. Esta teoria parte do pressuposto que: a) a equação de Langmuir é aplicável a cada camada de adsorção (superfície uniforme e sem interferência na adsorção entre locais distintos); b) a adsorção e dessorção ocorrem de, e para a camada mais externa; c) após o equilíbrio entre a fase sólida e a gasosa ter sido atingido, a adsorção na camada n depende da dessorção ocorrida na camada $n+1$; e d) o calor molar de adsorção para a primeira camada é considerado maior que o das outras camadas (Chiou e Li, 2002). Como mostra a Figura 1.20 a formação de multicamadas pode surgir antes de completada a monocamada.

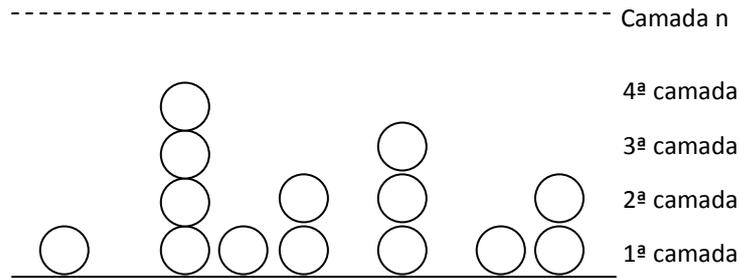


Figura 1.20 – O modelo de BET para adsorção.

Este modelo tem sido utilizado como uma ferramenta semi-empírica na investigação das características de materiais adsorventes (Thomas e Crittenden, 1998).

A equação linearizada que descreve este modelo é:

$$\frac{p}{x(p_0-p)} = \frac{1}{x_m c} + \frac{c-1}{x_m c} \times \frac{p}{p_0} \quad (\text{Equação 1.8})$$

onde p_0 é a pressão de vapor do contaminante e c uma constante relacionada com a diferença entre o calor de adsorção na primeira camada e o calor de liquefacção do vapor (Chiou e Li, 2002). O valor de c indica a curvatura da isotérmica de adsorção: se c for superior a 2 estaremos na presença de uma isotérmica tipo II, caso seja inferior a 2 a isotérmica será tipo III (Gregg e Sing, 1997). Na Figura 1.21 mostram-se exemplos de isotérmicas que seguem o modelo de BET e que apresentam valores de c diferentes (0,1; 0,9; 10, 50 e 100).

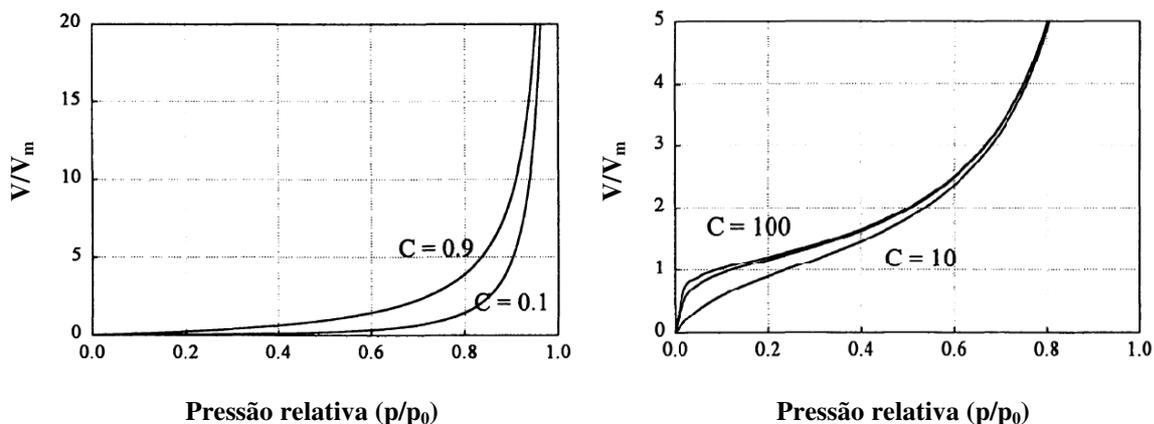


Figura 1.21 – Exemplos de curvas do modelo de BET com valores de c diferentes (0,1; 0,9; 10, 50 e 100).

Estes três modelos foram utilizados neste trabalho com o sentido de perceber a influência dos teores de humidade e de matéria orgânica no modo como o contaminante se distribui pelas várias fases do solo.

1.6 PREVISÃO DOS TEMPOS E EFICIÊNCIAS DE REMEDIAÇÃO

Como foi referido anteriormente, a previsão do tempo estimado para a remediação e a eficiência que se prevê atingir são parâmetros de extrema importância para a escolha da tecnologia a utilizar em casos de contaminação de solos. Neste capítulo apresentam-se dois modelos de previsão desses parâmetros: regressão linear múltipla e redes neuronais artificiais.

1.6.1 REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

A regressão linear múltipla (RLM) assume uma relação linear entre a variável dependente Y e as k variáveis independentes, x_j em que $j = 1, 2, 3, \dots, k$. As variáveis independentes são também denominadas de explicativas, regressores ou de predição.

As condições subjacentes a este modelo são:

- as variáveis independentes são não-aleatórias;
- existe uma subpopulação de valores de Y , com distribuição normal, para cada conjunto de valores de x ;
- as variâncias das subpopulações de Y são iguais;
- os valores de Y são estatisticamente independentes.

Uma experiência com uma amostra de tamanho m e com k variáveis independentes pode ser descrita através do seguinte modelo de RLM:

$$Y = P_0 + P_1x_1 + P_2x_2 + \dots + P_kx_k + \varepsilon \quad (\text{Equação 1.9})$$

Os parâmetros P_i ($i=0,1,\dots,k$) são os coeficientes de regressão e representam a variação esperada em Y para cada unidade de variação em x_j (em que $j = 1,2,\dots,k$) quando todas as restantes variáveis independentes são consideradas constantes em termos

experimentais (Sousa et al., 2007). Esta equação descreve no espaço um hiperplano k-dimensional das variáveis independentes.

Tendo em conta as n amostras, o modelo apresentado anteriormente corresponde a um sistema de n equações que pode ser representado na forma matricial por:

$$Y = X \times P \quad (\text{Equação 1.10})$$

onde

$$Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix} e P = \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \vdots \\ P_n \end{bmatrix}$$

em que a matriz Y é o vector coluna contendo as observações da variável-resposta, a matriz X cujas linhas são constituídas pelos valores das variáveis independentes e o vector P corresponde aos coeficientes da regressão.

O cálculo dos coeficientes de regressão permite obter a equação do modelo de RLM e assim prever os valores de Y tendo em conta os valores das variáveis independentes. O método mais comum de cálculo dos coeficientes de regressão é o da minimização da soma dos quadrados dos erros (Pires et al., 2008).

A significância estatística dos coeficientes de regressão foi avaliada segundo está descrito em Pires et al. (2008).

Este modelo é utilizado em diversas áreas disciplinares. Na área das ciências da saúde, Tomera e Harakal (1997) usaram o modelo de RLM para estudar, em coelhos, as relações entre a pressão sanguínea, a hipertrofia e os teores em cálcio e em cádmio nos tecidos. Louis et al. (2010) utilizaram vários modelos, entre os quais o modelo de RLM, para prever a solubilidade intrínseca de 74 substâncias activas de produtos farmacêuticos. Numa perspectiva mais ambiental, Sousa et al. (2007) compararam o desempenho da regressão linear múltipla com uma rede neuronal artificial na previsão das concentrações de ozono do dia seguinte. Qiu et al. (2010) recorreram a um modelo de regressão linear múltipla para prever tridimensionalmente o teor de humidade de um solo de um rego de captação de Loess Plateau na China. Fragkaki et al. (2009) utilizaram também esta ferramenta para prever os tempos de retenção de novas moléculas de esteróides androgénicos anabólicos tendo como base a informação da estrutura e propriedades de outras moléculas conhecidas. Na área da engenharia

química, mais especificamente no tratamento de águas, Uyak et al. (2007) conseguiram prever, com um modelo de RLM, as concentrações de tri-halometanos e ácidos haloacéticos existentes na água após o tratamento através do pH da água, da dose de cloro aplicada, do tempo de contacto e absorvância específica no ultravioleta. Na área da biologia, Çamdevýren et al. (2005) estimaram os níveis de Clorofila A em reservatórios tendo como base 16 parâmetros de qualidade da água. Wu e Chen (2008) e Jamshidian et al. (2007) estudaram o próprio modelo de RLM e propuseram alterações do método de cálculo com vista a obtenção de melhores resultados. No que diz respeito à aplicação deste modelo na previsão dos tempos ou eficiências de remediação através da tecnologia de extracção de vapor, não foi encontrado qualquer estudo relacionado com a aplicação de RLM como modelos de previsão.

1.6.2 REDES NEURONAIS ARTIFICIAIS

As redes neuronais artificiais (RNAs) são estruturas inspiradas no sistema nervoso do ser humano. Consistem em estruturas interconectadas de unidades computacionais, denominadas por nós, nodos ou neurónios, que apresentam capacidade de aprendizagem. O ajuste dos valores das ligações entre estas unidades permite que as RNAs tenham um elevado grau de adaptação a diferentes sistemas. Haykin (1999) definiu as RNAs do seguinte modo:

RNA é um processador eminentemente paralelo, composto por simples unidades de processamento, que possui uma propensão natural para armazenar conhecimento empírico e torná-lo acessível ao utilizador. Assemelha-se ao comportamento do cérebro humano em dois aspectos: o conhecimento é adquirido a partir de um ambiente, através de um processo de aprendizagem e o conhecimento é armazenado nas conexões, também designadas por ligações ou sinapses.

Os elementos fundamentais das RNAs são o neurónio artificial, a arquitectura de rede e a aprendizagem. O neurónio artificial (Figura 1.22) é o constituinte de todas as estruturas neuronais artificiais e é um elemento simples de processamento que recebe entradas de outros neurónios (através de ligações denominadas por dendrites) e produz um sinal de saída único (Martins, 1997).

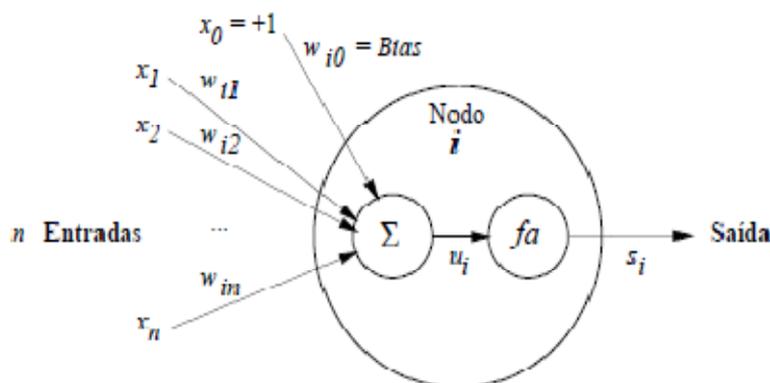


Figura 1.22 – Estrutura básica de um neurónio artificial (Martins, 1997).

Como ilustra a Figura 1.22, os neurónios artificiais podem ser divididos em conexões (w_{ij}), um integrador que transforma as entradas num único valor (geralmente usa-se a função adição, Σ , pesando todas as entradas numa combinação linear) e uma função de activação (f) (Cortez e Neves, 2000). São normalmente associadas várias funções de transferência aos neurónios artificiais que são utilizadas para calcular a transformação ocorrida nesse mesmo neurónio perante as entradas. As funções mais utilizadas, designadas por funções de activação, apresentam-se na Tabela 1.8.

Tabela 1.8 – Funções de activação (Cortez e Neves, 2000).

Nome	Função	Nome	Função
Limiar	$\begin{cases} 1, & u_i \geq 0 \\ 0, & u_i < 0 \end{cases}$	Tangente hiperbólica	$\tanh(ku_i)$
Linear	u_i	seno	$\sin(u_i \bmod 2\pi)$
Por troços	$\begin{cases} 1, & u_i \geq 0.5 \\ ku_i, & -0.5 < u_i < 0.5 \\ 0, & u_i \leq -0.5 \end{cases}$	cosseno	$\cos(u_i \bmod 2\pi)$
		Quadrada	$-\text{sign}(u_i)u_i^2$
Logística	$\frac{1}{1 + \exp(-ku_i)}$	Gaussiana	$\exp\left(\frac{u_i^2}{2k^2}\right)$

A forma como os neurónios se interligam numa estrutura de rede é denominada de arquitectura ou topologia. Existem três categorias de arquitecturas: as redes directas de uma só camada (FRSC) ilustrada na Figura 1.23a, as redes directas multicamada (RFMC), ilustrada na Figura 1.23b e as redes recorrentes, ilustrada na Figura 1.23c.

As redes directas podem ser organizadas por camadas, apresentando conexões sempre unidireccionais. Na forma mais simples apresentam uma única camada (RFSC) mas pode conter uma ou mais camadas intermédias (RFMC). A existência destas camadas intermédias aumenta a capacidade da rede em modelar funções mais complexas. A desvantagem desta rede reside no maior tempo de aprendizagem. As redes recorrentes ocorrem quando a saída de um elemento influencia de algum modo a entrada para esse mesmo elemento, criando deste modo um ou mais circuitos fechados (Sousa et al., 2006; Sousa et al., 2007).

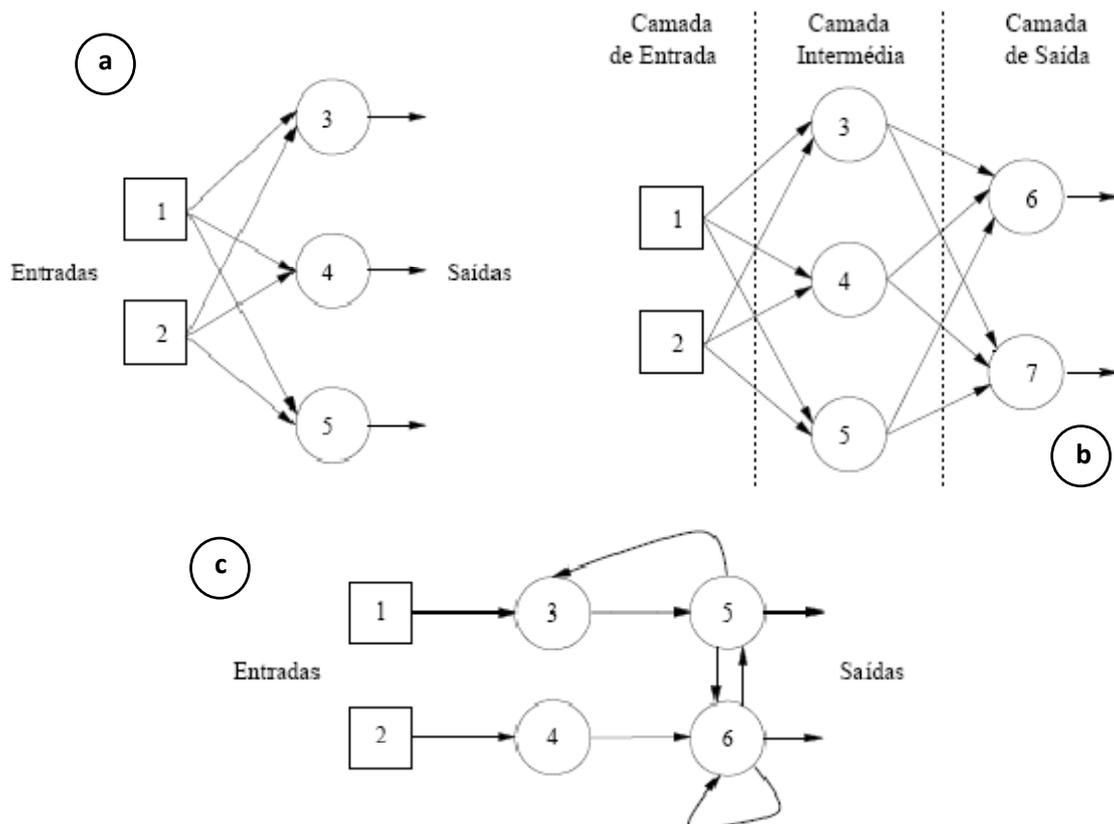


Figura 1.23- Categorias de Arquitecturas de RNA (Cortez e Neves, 2000).

A aprendizagem das RNA é o procedimento que visa obter o peso das ligações existentes entre os diversos neurónios e as funções de activação das camadas intermédia e de saída para que a rede se comporte do modo desejado. A forma mais utilizada para determinar estes pesos e funções baseia-se em regras de minimização do erro, que utilizam a informação disponível no sistema comparando os valores de saída calculados com os valores conhecidos.

O processo de determinação da rede neuronal mais adequada envolve o conjunto de passos seguintes:

- Divisão do conjunto de dados em três subconjuntos: treino, validação e teste;
- Para várias configurações de rede determinar a rede que minimize o somatório dos resíduos usando o subconjunto de treino e tendo em atenção o erro apresentado com o subconjunto de validação. Terminar quando o somatório dos quadrados dos resíduos associados ao subconjunto de validação é mínimo. São normalmente efectuadas várias tentativas para uma mesma configuração partindo de valores iniciais de pesos diferentes e gerados aleatoriamente.
- Avaliação do desempenho da rede neuronal artificial usando o subconjunto de teste.

A rede escolhida deve ser aquela que apresente o somatório dos quadrados dos resíduos menor com o subconjunto de validação.

Relativamente aos tipos de RNA podem destacar-se os seguintes (Martins, 1997):

- Perceptron – considerada a primeira RNA, consiste numa estrutura constituída por uma ou mais camadas de neurónios e usa a função limiar; funcionam como construtoras de fronteiras de decisão.

- RNA linear (RNAL): a diferença desta relativamente à anterior reside na função de transferência usada; nesta rede utiliza-se a função linear, como o nome da rede indica, aplica-se ao estudo do comportamento de sistemas de controlo e comunicações.

- RNA não-linear (RNANL): são as redes mais utilizadas em todas as aplicações das RNAs; apresenta uma estrutura multi-camadas em que as ligações entre neurónios se fazem de forma semelhante às redes Perceptron e RNALs; a utilização de funções não lineares distingue este tipo de rede das anteriores; são utilizadas em quase todas as áreas do conhecimento.

- Existem ainda diversos tipos de RNAs recorrentes como a rede neuronal artificial proposta por Hopfield, a máquina de Boltzmann (Martins, 1997).

Nos dias de hoje as redes neuronais artificiais aparecem num vasto campo de aplicações. No âmbito de questões sociais, Çetiner et al. (2010) desenvolveram um modelo baseado em redes neuronais artificiais, tendo como base dados históricos, para prever o volume de tráfego nos principais cruzamentos da cidade de Istambul. Bajo e Umgiesser (2010) combinaram um modelo hidrodinâmico que fornecia uma previsão a cinco dias para o Mar Mediterrâneo com uma rede neuronal artificial para prever a ocorrência de tempestades na zona de Veneza, Itália. No apoio a decisões médicas, Aburas et al. (2010) utilizaram os dados fornecidos pela Agência Nacional de Ambiente de Singapura para desenvolver um modelo que previsse o número de casos confirmados de Dengue baseado em parâmetros físicos como a temperatura média, a humidade relativa média e a precipitação. Lin (2010) desenvolveu, entre outros, um modelo de rede neuronal artificial que permitiria a investidores, gestores, auditores ou agentes reguladores de Taiwan prever a probabilidade de um determinado negócio ter sucesso. No campo da ciência, existem diversos exemplos para as mais diversas áreas científicas, desde a astronomia (Manteiga et al., 2010), biologia (Gago et al., 2010), química (Farmakiab et al., 2010), engenharia (Nasr et al., 2010; Sousa et al., 2006; Sousa et al., 2007) entre muitos outros casos. No que diz respeito a solos, existem diversos trabalhos que utilizam as redes neuronais artificiais para prever propriedades físico-químicas do solo (Torkar et al., 2010; Erzin et al., 2010; Anagu et al., 2010) e temas relacionados com a actividade agrícola (Ji et al., 2007; Miao et al., 2006). Porém, não foram encontrados trabalhos relacionados com a previsão do tempo de remediação ou eficiência de processos de remediação de solos. Para este fim tem sido utilizado modelação matemática baseada em equações que expressam princípios fundamentais e que incorporam relações de equilíbrio e de cinética de transporte (Kaleris e Croisé, 1997 e 1999). Sleep and Sykes (1989), Baehr et al. (1989), e Falta et al. (1989) desenvolveram modelos matemáticos baseados em equações diferenciais que podem ser resolvidas numericamente. Porém estas metodologias sempre mostraram algumas limitações e imperfeições o que levou a que se estudasse a possibilidade da utilização de redes neuronais artificiais na a previsão tanto do tempo necessário para atingir os limites legais como da eficiência conseguida no processo de remediação por EV.

1.7 SELECCÃO E PROPRIEDADES DOS CONTAMINANTES ESTUDADOS

O trabalho aqui descrito envolveu seis contaminantes, dois normalmente classificados como compostos orgânicos voláteis halogenados (tricloroetileno e percloroetileno) e os restantes pertencentes ao grupo normalmente denominado como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). Estes compostos são os encontrados com maior frequência em casos de contaminação nos Estados Unidos da América (USEPA, 2007).

Neste capítulo serão apresentadas para cada um destes contaminantes, as suas aplicações, as suas propriedades e a presença, em casos de contaminação, identificados por várias entidades, justificando o destaque que lhes é dado neste trabalho.

O **benzeno** é um líquido incolor (temperatura de fusão de 5,5 °C) que apresenta um odor doce. Evapora rapidamente (temperatura de ebulição de 80 °C e pressão de vapor de 95 mm Hg a 25 °C), é ligeiramente solúvel em água (solubilidade de 1,77 g L⁻¹ a 25 °C) e é extremamente inflamável (WHO, 2000a).

O benzeno é um composto formado quer através de processos naturais quer através de diversas actividades humanas. É um dos compostos mais utilizados nos Estados Unidos, estando entre os vinte compostos com maior produção (em volume), podendo ser um dos constituintes naturais do crude e gasolina (dentro da União Europeia tem um limite máximo de 5% em volume) (WHO, 2000a). É matéria-prima para a produção doutros produtos químicos utilizados na manufactura de plásticos, resinas, nylon e outras fibras sintéticas, e é usado para produzir borrachas, lubrificantes, detergentes, drogas e pesticidas. Segundo dados de 2007, o benzeno foi encontrado em pelo menos 1000 dos 1684 locais sinalizados na Lista de Locais Prioritários para intervenção, elaborada pela Environmental Protection Agency. No ar, o benzeno reage com outros compostos e é transformado em alguns dias. Quando se encontra no solo ou na água, o processo de transformação é mais lento (ATSDR, 2007b).

O benzeno quando inalado (cerca de 99% da exposição registada) pode causar sonolência, tonturas ou mesmo causar a inconsciência; exposições prolongadas ao benzeno afectam a medula óssea e podem causar anemia e leucemia. No processo de inalação do benzeno, 50% do composto é absorvido, 30% retido e o restante expirado na forma de benzeno inalterado. O tempo de meia vida do benzeno no interior do corpo do ser humano é de aproximadamente 28 horas (WHO, 2000a). Na Figura 1.24 ilustram-se os efeitos do benzeno na saúde do Homem e na Tabela 1.9 são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas do benzeno.

	Sistémico									
	Morte	Agudo	Intermédio	Crónico	Imunológico	Neurológico	Reproductivo	Desenvolvimento	Genotóxico	Cancro
Inalação	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Oral	●	●	●			●				●
Dérmico	●	●								

Figura 1.24 – Informação existente sobre os efeitos do benzeno na saúde do Homem (WHO, 2000a).

Tabela 1.9 – Propriedades físicas e químicas do benzeno.

Propriedade	Informação	Referência
Peso molecular	78,11	Budavari et al., 2001
Ponto de fusão (°C)	5,5	Budavari et al., 2001
Densidade a 15 °C (g cm ⁻³)	0,8787	Budavari et al., 2001
Ponto de ebulição (°C)	80,1	Budavari et al., 2001
Solubilidade em água (g L ⁻¹ a 25 °C)	1,77	Lide, 1991
Pressão de vapor (mm Hg a 25 °C)	95	Lide, 1991
Constante de Henry (atm.m ³ mol ⁻¹ a 25 °C)	5,56x10 ⁻³	USEPA, 2001

O **tolueno** é um líquido incolor (temperatura de fusão de -95 °C), volátil (temperatura de ebulição de 110,6 °C e pressão de vapor de 29 mm Hg a 25 °C), apresenta um odor característico, é pouco solúvel em água (0,53 g L⁻¹ a 25 °C) e apresenta uma constante de Henry de 6,63x10⁻³ atm.m³ mol⁻¹, a 25 °C. Ocorre naturalmente no petróleo bruto e é considerado um excelente solvente.

O tolueno é obtido no processo da conversão catalítica do petróleo e no de aromatização de hidrocarbonetos alifáticos, sendo que a sua produção mundial é da ordem dos milhões de toneladas por ano. O tolueno é utilizado em diversas actividades como na produção de tintas, líquido de limpeza de unhas, borracha e em processos de curtimento. O tolueno foi encontrado em 959 locais sinalizados na Lista de Locais Prioritários elaborada pela Environmental Protection Agency (USEPA, 2007).

Supõe-se que o tolueno é o hidrocarboneto mais prevalente na troposfera, onde as reacções com os radicais hidroxilo são o principal mecanismo da sua remoção. No inverno apresenta tempos de meia vida de meses enquanto no verão esse tempo é apenas de dias (WHO, 2000b).

Quando um indivíduo sofre exposições baixas ou moderadas a tolueno pode ser afectado por cansaço, confusão mental, fraqueza, perda de memória, náuseas, perda de apetite, audição e visão de cores (Figura 1.25). Estes sintomas geralmente desaparecem quando a exposição é interrompida (ATSDR, 2001). Na Tabela 1.10 são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas do tolueno.

	Sistémico									
	Morte	Agudo	Intermédio	Crónico	Imunológico	Neurológico	Reproductivo	Desenvolvimento	Genotóxico	Cancro
Inalação	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Oral		●								
Dérmico		●						●		

Figura 1.25 – Informação existente sobre os efeitos do tolueno na saúde do Homem (WHO, 2000b).

Tabela 1.10 – Propriedades físicas e químicas do tolueno.

Propriedade	Informação	Referência
Peso molecular	92,14	Weast, 1989
Ponto de fusão (°C)	-95	Weast, 1989
Densidade a 20 °C (g cm ⁻³)	0,8669	Weast, 1989
Ponto de ebulição (°C)	110,6	Weast, 1989
Solubilidade em água (g L ⁻¹ a 25 °C)	0,53	Lide, 1991
Pressão de vapor (mm Hg a 25 °C)	29	Lide, 1991
Constante da Lei de Henry (atm.m ³ mol ⁻¹ a 25 °C)	6,63x10 ⁻³	USEPA, 2001

O **etilbenzeno** é um líquido incolor de temperatura de fusão de -95 °C, inflamável com um odor semelhante ao da gasolina possuindo temperatura de ebulição de 136,2 °C e pressão de vapor de 9,6 mm Hg a 25 °C (Tabela 1.11). Pode ser encontrado no alcatrão, no petróleo e em produtos como as tintas, colas e pesticidas. Industrialmente é utilizado na produção de outros produtos químicos (como o estireno) ou como solvente (ATSDR, 2007a). O etilbenzeno perdura 3 dias no ar até ser transformado enquanto no solo pode ser consumido por bactérias (ATSDR, 2007a). Relativamente à sua presença em locais contaminados nos Estados Unidos da América,

a USEPA incluiu na Lista de Locais Prioritários 829 situações em que o etilbenzeno estava presente (USEPA, 2007). Na Figura 1.26 ilustram-se os efeitos do etilbenzeno na saúde do Homem. A exposição a níveis elevados de etilbenzeno pode causar irritação dos olhos e garganta, mas se os níveis de etilbenzeno forem ainda mais elevados pode causar tonturas, lesões irreversíveis no ouvido interno e audição (ATSDR, 2007a). Existem outros estudos conclusivos mas não para humanos (WHO, 2007).

	Sistêmico									
	Morte	Agudo	Intermédio	Crônico	Imunológico	Neurológico	Reprodutivo	Desenvolvimento	Genotóxico	Cancro
Inalação	●		●		●					●
Oral										
Dérmico										

Figura 1.26 – Informação existente sobre os efeitos do etilbenzeno na saúde do Homem (WHO, 2007).

Tabela 1.11 – Propriedades físicas e químicas do etilbenzeno.

Propriedade	Informação	Referência
Peso molecular	106,17	Lide, 1994
Ponto de fusão (°C)	-95	Lide, 1994
Densidade a 20 °C (g cm ⁻³)	0,8670	Lide, 1994
Ponto de ebulição (°C)	136,2	Lide, 1994
Solubilidade em água (g L ⁻¹ a 25 °C)	0,16	Lide, 1991
Pressão de vapor (mm Hg a 25 °C)	9,6	Lide, 1991
Constante da Lei de Henry (atm.m ³ mol ⁻¹ a 25 °C)	7,88E-03	USEPA, 2001

O **xileno** é um líquido incolor, inflamável, com um odor doce e que pode ser encontrado na forma de três isômeros, dependendo da localização do grupo metilo no anel benzénico (Figura 1.27). Dependendo do isômero, apresenta temperaturas de fusão entre os -47,8 e os 13,2 °C, e temperaturas de ebulição entre 138 e 145 °C. Evapora

rapidamente (pressão de vapor entre 6,6 e 8,9 mm Hg) e é pouco solúvel em água, entre 0,16 e 0,18 g L⁻¹ a 25 °C (Tabela 1.12).

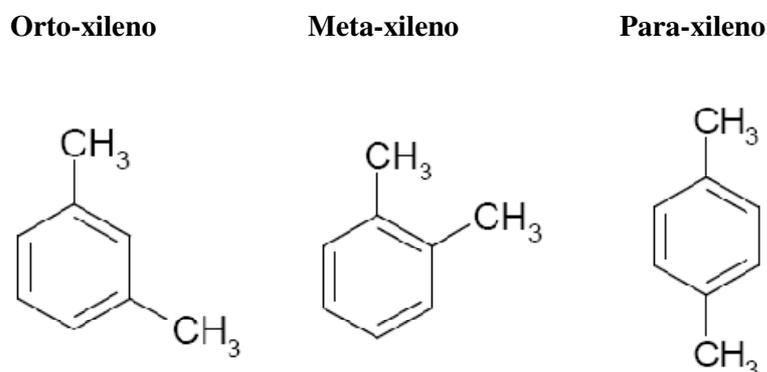


Figura 1.27 – Isómeros do xileno (ATSDR-x, 2007).

Está entre os trinta compostos com maior produção (em volume) nos Estados Unidos da América, sendo produzido por diversas indústrias químicas. É utilizado primariamente como solvente, na produção da borracha e na indústria de peles. Numa escala mais reduzida, os xilenos são usados na produção de plásticos ou fibras sintéticas (ATSDR-x, 2007). Pode ainda ser encontrado em gasolinas e em combustíveis de avião.

Como consequência das suas propriedades (Tabela 1.12) a maioria do xileno dispersa-se no ar, onde é transformado pela acção da luz solar em compostos menos nocivos ao fim de dias. O xileno que não evapora e consegue entrar na matriz do solo é degradado por pequenos organismos nativos do solo e somente pequenas quantidades são absorvidas pelas plantas, peixes e aves. Os isómeros do xileno foram identificados em 840 locais sinalizados pela USEPA na Lista de Locais Prioritários (USEPA, 2007).

A exposição a níveis elevados de benzeno pode causar dores de cabeça, falta de coordenação muscular, tonturas, confusão e alterações no equilíbrio (Figura 1.28). Pode causar inconsciência e até a morte se os níveis forem muito elevados. O xileno é rapidamente absorvido pelos pulmões quando inalado, sendo retido cerca de 50 a 75% da quantidade inalada. A absorção por contacto directo com o composto líquido é igualmente rápida, mas no caso de o contacto ser com vapores de xileno a absorção ronda somente os 12% (ATSDR, 2007b).

Tabela 1.12 – Propriedades Físicas e químicas do xileno.

Propriedade	Informação			Referência
	Orto-xileno	Meta-xileno	Para-	
Peso molecular	106,16	106,16	106,16	Lide, 1994
Ponto de fusão (°C)	-47,8	-25,2	13,2	Lide, 2005
Densidade a 20 °C (g cm ⁻³)	0,864	0,880	0,861	Lewis, 2001
Ponto de ebulição (°C)	139,1	144,5	138,4	Lide, 2005
Solubilidade em água (g L ⁻¹ a 25 °C)	0,17	0,16	0,18	Lide, 1991
Pressão de vapor (mm Hg a 25 °C)	6,6	8,5	8,9	Lide, 1991
Constante da Lei de Henry (atm.m ³ mol ⁻¹ a 25 °C)	5,20x10 ⁻³	7,34x10 ⁻³	7,66x10 ⁻³	USEPA, 2001

	Sistêmico									
	Morte	Agudo	Intermédio	Crônico	Imunológico	Neurológico	Reproductivo	Desenvolvimento	Genotóxico	Cancro
Inalação	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Oral	●	●								
Dérmico		●	●	●	●	●				●

Figura 1.28 – Informação existente sobre os efeitos do xileno na saúde do Homem (ATSDR, 2007b).

O conjunto destes quatro contaminantes surge em segundo lugar na lista dos grupos de contaminantes mais frequentemente encontrados e tratados em casos de contaminação de solos nos Estados Unidos da América (USEPA, 2007). De acordo com os dados fornecidos pela Entidade americana, os solos que se encontravam contaminados com estes contaminantes foram, em 45% dos casos, tratados pela tecnologia de extração de vapor e por bioremediação e incineração, ambos em 14% dos casos.

O **tricloroetileno** (TCE) é um líquido sintético com ponto de fusão de $-87\text{ }^{\circ}\text{C}$, incolor e inflamável que não ocorre naturalmente no meio ambiente. Evapora rapidamente possuindo ponto de ebulição de $86,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressão de vapor de 74 mm Hg a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, constante de Henry de $1,03\text{E-}02\text{ atm.m}^3\text{ mol}^{-1}$, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabela 1.13) e apresenta um aroma doce semelhante ao clorofórmio. O TCE é usado principalmente como desengordurante de metais e componentes electrónicos, substância extractora de óleos, ceras e gorduras, solvente e refrigerante (ASTDR, 2007c).

O TCE é o composto orgânico que mais vezes foi detectado nos locais sinalizados pela USEPA na Lista de Locais Prioritários. Quando libertado no ar, geralmente devido a actividades de desengorduramento associadas à industria automóvel, o TCE é destruído no espaço de uma semana. Descargas industriais ou a disposição inadequada de resíduos industriais provoca a introdução de TCE no solo, onde se decompõe mais lentamente do que no ar (ASTDR, 2007c).

Quando inalado, cerca de metade do contaminante penetra na corrente sanguínea e nos órgãos, sendo o restante exalado. O TCE que penetra no organismo é decomposto pelo fígado, sendo expelidos pela urina os produtos da decomposição. Caso haja contacto do contaminante com a pele, apenas uma parte residual entra no organismo, mas com maior dificuldade do que quando inalado ou bebido (ASTDR, 2007c).

Foram observados casos de tontura, irritação nos olhos, nariz, garganta, tempo de reacção retardado, sonolência e dormência na região facial em trabalhadores que usaram ou estiveram em atmosferas contendo TCE (Figura 1.29). Porém os efeitos que resultam de uma ou várias exposições desaparecem quando a exposição termina (NCEA, 2001).

	Sistêmico									
	Morte	Agudo	Intermédio	Crônico	Imunológico	Neurológico	Reproductivo	Desenvolvimento	Genotóxico	Cancro
Inalação	●	●	●	●		●	●	●	●	●
Oral	●	●	●	●	●	●		●		●
Dérmico		●	●	●						

Figura 1.29 – Informação existente sobre os efeitos do tricloroetileno na saúde do Homem (ASTDR, 2007c).

Tabela 1.13 – Propriedades Físicas e químicas do tricloroetileno.

Propriedade	Informação	Referência
Peso molecular	131,40	HSDB, 1994
Ponto de fusão (°C)	-87,1	McNeill, 1979
Densidade a 20 °C (g cm ⁻³)	1,465	McNeill, 1979
Ponto de ebulição (°C)	86,7	McNeill, 1979
Solubilidade em água (g L ⁻¹ a 25 °C)	1,0	Lide, 1991
Pressão de vapor (mm Hg a 25 °C)	74	Lide, 1991
Constante da Lei de Henry (atm.m ³ mol ⁻¹ a 25 °C)	1,03x10 ⁻²	USEPA, 2001

O TCE, assim como o **Percloroetileno** (PCE), pertencem ao grupo dos compostos orgânicos voláteis halogenados, em que o PCE é o mais frequentemente encontrado e tratado (cerca de 42%) em casos de contaminação de solos nos Estados Unidos da América (USEPA, 2007). Para a resolução de casos de contaminação de

solos envolvendo este grupo de contaminantes as tecnologias mais aplicadas foram a extracção de vapor, a incineração e a dessorção térmica (em 53%, 13 e 8% das situações, respectivamente).

O PCE é um líquido à temperatura ambiente (ponto de fusão de -19 °C), não inflamável, sintético, utilizado como desengordurante para metais ou em limpezas a seco. Possui ponto de ebulição de 121 °C, pressão de vapor de 19 mm Hg a 25 °C (Tabela 1.14) e apresenta um odor penetrante e doce. No ar pode-se manter durante meses até que é decomposto por acção da luz solar ou regressa ao solo ou à água por acção da chuva. O PCE foi encontrado em pelo menos 771 locais sinalizados pela USEPA na Lista de Locais Prioritários e em 38% das 9232 águas superficiais analisadas nos Estados Unidos (ASTDR, 2007d).

A maioria do PCE que entra no nosso corpo por inalação, ingestão ou contacto dérmico é expelido através da expiração, uma pequena parte é transformada no nosso organismo (geralmente no fígado) e expelida pela urina, podendo uma outra parte mais reduzida ficar retida na gordura do corpo durante dias ou semanas até ser expelida (ASTDR, 2007d).

A exposição a concentrações elevadas de tetracloroetileno pode causar tonturas, dores de cabeça, sonolência, náusea, dificuldade em falar e andar, inconsciência ou mesmo a morte (ASTDR, 2007d) (Figura 1.30).

	Sistémico									
	Morte	Agudo	Intermédio	Crónico	Imunológico	Neurológico	Reproductivo	Desenvolvimento	Genotóxico	Cancro
Inalação	●	●	●	●		●	●		●	●
Oral	●			●		●		●		●
Dérmico		●								

Figura 1.30 – Informação existente sobre os efeitos do tricloroetileno na saúde do Homem (ASTDR, 2007d).

Tabela 1.14 – Propriedades Físicas e químicas do percloroetileno.

Propriedade	Informação	Referência
Peso molecular	165,83	Lide, 1990
Ponto de fusão (°C)	-19	Lide, 1990
Densidade a 20 °C (g cm ⁻³)	1,623	Lide, 1990
Ponto de ebulição (°C)	121	Lide, 1990
Solubilidade em água (g L ⁻¹ a 25 °C)	0,15	Lide, 1991
Pressão de vapor (mm Hg a 25 °C)	19	Lide, 1991
Constante da Lei de Henry (atm.m ³ mol ⁻¹ a 25 °C)	1,84x10 ⁻²	USEPA, 2001

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAIS

2.1.1 REAGENTES

Os contaminantes utilizados nos ensaios laboratoriais deste trabalho foram benzeno e percloroetileno da marca Riedel-de-Haën, tolueno, xileno e etilbenzeno da marca Merck e tricloroetileno da marca Fluka, todos de qualidade pro-analise (p.a.). Como será referido na secção 1.2.3 foi utilizado, para adsorver os contaminantes da emissão gasosa, carvão activado 8-20 mesh da marca Riedel-de-Haën. Para a determinação do teor natural de matéria orgânica (TMO) dos diversos solos utilizados foi utilizado dicromato de potássio p.a., ácido sulfúrico a 96%, ácido fosfórico a 85%, sulfato de ferro (II) e amónio hexahidratado p.a. e como indicador o difenilaminasulfonato de sódio p.a., todos da marca Merck.

2.1.2 EQUIPAMENTOS

2.1.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Para a caracterização dos solos recolhidos utilizou-se o equipamento indicado na Tabela 2.1. É indicado o modelo, marca e o parâmetro analítico da caracterização do solo em que o equipamento foi utilizado.

Tabela 2.1 – Equipamento utilizado na caracterização dos solos experimentados.

EQUIPAMENTO	MODELO	MARCA	PARÂMETRO
pHmetro	Anatron	pH300	pH
Balança analítica	Sartorius	BP211D	Humidade
Balança semi-analítica	Kern	EW200	Densidade aparente, densidade partículas, TMO
Estufa	Selecta	2000200	Humidade
Digestor	Tecator	Digestor 2006	TMO

2.1.2.2 CROMATOGRAFIA GASOSA

A quantificação dos contaminantes foi realizada através da cromatografia gasosa. Com o evoluir do trabalho foram utilizados três cromatógrafos de fase gasosa: (i) um Ai Cambridge GC95, ilustrado na figura 2.1a, equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna de enchimento Hayesep Q de 80-100 mesh com dimensões de 3 m x ¼" x 4 mm da marca Chrompack; (ii) um Chrompack CP-9000, ilustrado na figura 2.1b, equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar VF- 5ms com dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm da marca Factor Four; e um Shimadzu GC-2010, ilustrado na figura 2.1c, equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar TRB-35 com dimensões de 30 m x 0,53 mm x 0,52 µm da marca Teknokroma.



Figura 2.1 - Cromatógrafos em fase gasosa utilizados neste trabalho: a) Ai Cambridge, b) Chrompack e c) Shimadzu.

Na Tabela 2.2 apresentam-se as condições operatórias utilizadas em cada equipamento, nomeadamente as temperaturas dos principais componentes e os caudais dos gases utilizados. O azoto, o hidrogénio, hélio e o ar reconstituído eram todos de qualidade 5.0.

Tabela 2.2 – Condições operatórias dos cromatógrafos utilizados.

Equipamento	Caudal ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)				Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		
	Azoto	Hidrogénio	Ar reconstituído	Hélio	Injector	Coluna	Detector
GC95	30	30	270	-	230	200	230
CP-9000	3.0	30	300	-	275	200	275
GC-2010	-	40	400	13	250	200	250

2.1.2.3 INSTALAÇÃO DE EXTRACÇÃO DE VAPOR

A instalação de extracção de vapor utilizada neste trabalho, e ilustrada na Figura 2.2, foi projectada, construída e utilizada em trabalhos anteriores (Albergaria, 2003; Alvim Ferraz, 2006a; Alvim Ferraz, 2006b; Albergaria et al, 2006).

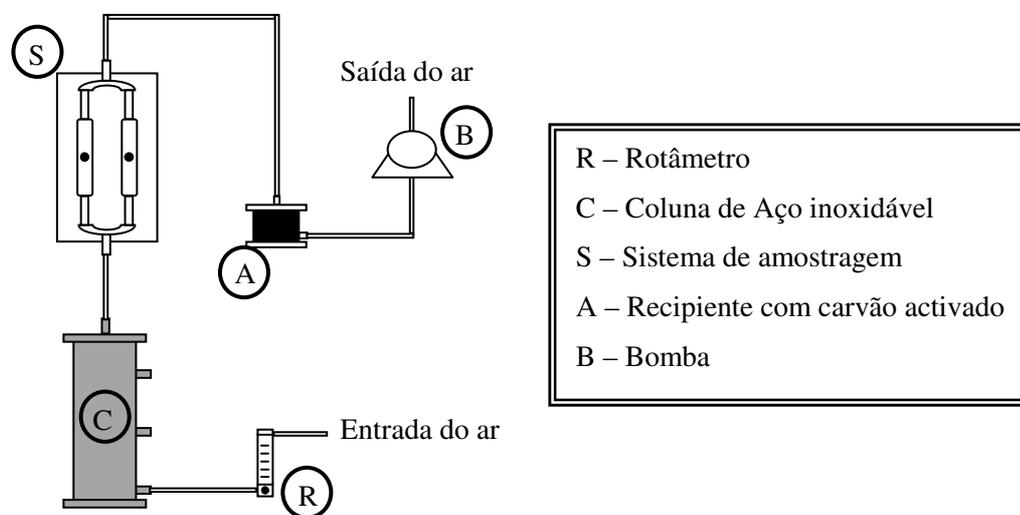


Figura 2.2 – Instalação de Extracção de Vapor.

A bomba B promove a circulação de ar através de toda a instalação com um caudal regulado pelo rotâmetro R. Os caudais utilizados variaram entre os $0,25$ e os $5,1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ em condições normais de temperatura e pressão ($273,15 \text{ K}$ e $103,25 \text{ KPa}$). O ar entra pela parte inferior da coluna C, que contém o solo contaminado, percolando através do solo e saindo pela parte superior arrastando consigo o contaminante. A

concentração do contaminante neste fluxo de ar é monitorizada no sistema de amostragem S. Para impedir a libertação dos contaminantes utilizados para o ambiente laboratorial foi colocado, após o sistema de amostragem, um recipiente com carvão activado (A). Todos os componentes deste sistema foram interligados por “tubo cristal”, cuja resistência aos contaminantes foi anteriormente testada.

A bomba (B) utilizada neste trabalho era uma Dinko D-95 e o rotâmetro (R) da marca Fischer & Porter modelo 10A6131, equipado com um flutuador BG18.

A coluna (C), onde foram colocados e contaminados os diversos solos, foi construída em aço inoxidável com um diâmetro interno de 10 cm e uma altura de 37 cm (Figura 2.3.a). A coluna contém quatro pontos de amostragem: dois localizados nas extremidades, que fazem a ligação da coluna ao sistema de amostragem e ao rotâmetro, respectivamente; os intermédios servem para retirar amostras da fase gasosa do solo. Entre o rotâmetro e a coluna e entre esta e o sistema de amostragem existem válvulas que permitem, quando fechadas, o isolamento da coluna do resto do sistema.

O sistema de amostragem (S) (Figura 2.3.b) é constituído por dois canais paralelos com ampolas de vidro amovíveis, nas quais eram retiradas amostras da emissão gasosa durante os ensaios de extracção de vapor. As ampolas utilizam septos de PTFE/Neoprene para Viais de 4 mL da marca Supelco para evitar possíveis fugas da emissão gasosa.



a)



b)

Figura 2.3 – Coluna de aço inoxidável (a) e sistema de amostragem (b).

O recipiente com carvão activado, apresentado na Figura 2.4, foi utilizado para proteger a bomba de ataque químico dos contaminantes e para reduzir igualmente as emissões para a atmosfera.



Figura 2.4 – Recipiente com carvão activado.

A emissão gasosa que sai do sistema de amostragem entra pela parte inferior do recipiente sendo obrigada a percolar pelo leito de carvão activado permitindo que este adsorva o contaminante. O fluxo de ar que saía deste recipiente era monitorizado e quando se verificasse a presença de contaminante, o carvão activado era encaminhado para tratamento.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 RECOLHA E PREPARAÇÃO DOS SOLOS

Neste trabalho foram utilizados diversos solos, uns denominados de preparados e outros de reais. Os solos preparados tiveram como objectivo simular diferentes tipos de solo induzindo diferentes teores de humidade aos solos arenosos por adição de água e diferentes teores de matéria orgânica após mistura do solo arenoso com solo húmico. Os solos reais foram utilizados tal e qual foram recolhidos, sendo sujeitos unicamente a um peneiramento de modo a eliminar raízes e fracções mais grosseiras de solo.

De seguida indicam-se os locais onde os solos foram recolhidos e quais as designações dadas a cada um deles.

Na primeira série de testes utilizaram-se solos arenosos com diferentes teores de humidade, preparados através da mistura de um solo arenoso, denominado por Solo 1, recolhido na praia da Agudela ($41^{\circ}12'19''\text{N}$ $8^{\circ}43'28''\text{W}$) nos arredores do Porto (Figura 2.5) com diferentes quantidades de água desionizada. A recolha foi feita com uma pá metálica a uma profundidades entre 10 e 50 cm, sendo o solo guardado em recipientes de plástico apropriados de modo a garantir que as suas propriedades não se alteravam.

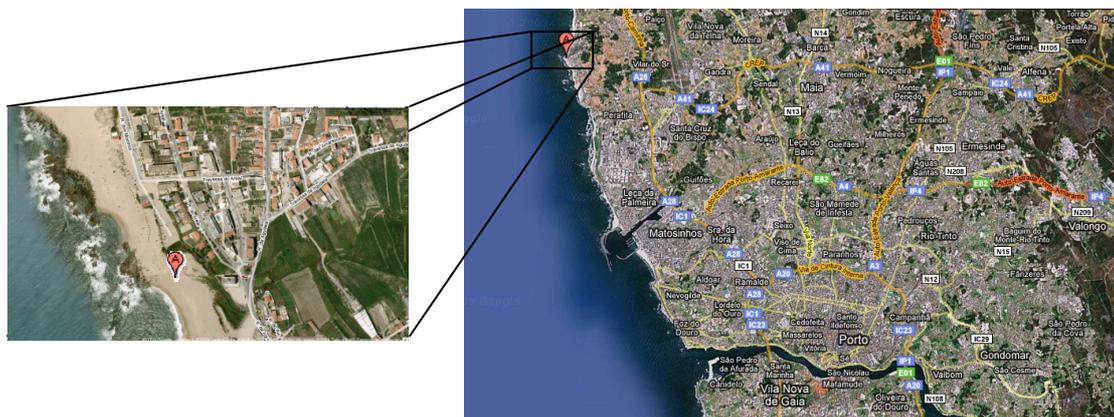


Figura 2.5 – Local da recolha do Solo 1.

Como este solo foi utilizado na preparação de outros solos, foi necessário proceder a um tratamento prévio que teve como objectivo a eliminação de resíduos e material grosseiro que poderiam influenciar os resultados dos ensaios de extracção de vapor. De seguida o solo foi lavado, seco e peneirado. Na lavagem, a areia foi colocada num balde e foi adicionada água até que a areia ficasse totalmente submersa. Revolveu-se a mistura, decantou-se e desprezou-se a água de lavagem. Este procedimento foi repetido até que a água de lavagem apresentasse aspecto límpido. Na última lavagem a areia era escorrida de modo a eliminar o máximo de água possível. A areia húmida foi de seguida colocada em tabuleiros e deixou-se secar ao ar ambiente durante cinco dias, sendo revolvida diariamente. Após esta secagem inicial a areia foi seca numa estufa a 110°C durante 24 horas para garantir que o teor de humidade fosse muito próximo de 0%. Por fim o solo foi peneirado num peneiro de 10 mesh (2 mm) para remover material mais grosseiro e guardado em recipientes herméticos.

No mesmo local foram recolhidos mais seis solos denominados de Solo Real 1 a Solo Real 6, sendo que os pontos de recolha estavam separados por algumas dezenas de metros.

Na segunda série de testes experimentaram-se solos com diferentes teores de matéria orgânica através da mistura do Solo 1 com um solo recolhido numa zona florestal do concelho da Maia ($41^{\circ}16'47''\text{N}$ $8^{\circ}35'04''\text{W}$) (Figura 2.6), denominado de

Solo 2. A recolha foi igualmente feita com uma pá metálica e na camada superficial do solo, tendo-se excluído a folhagem e alguns resíduos florestais.

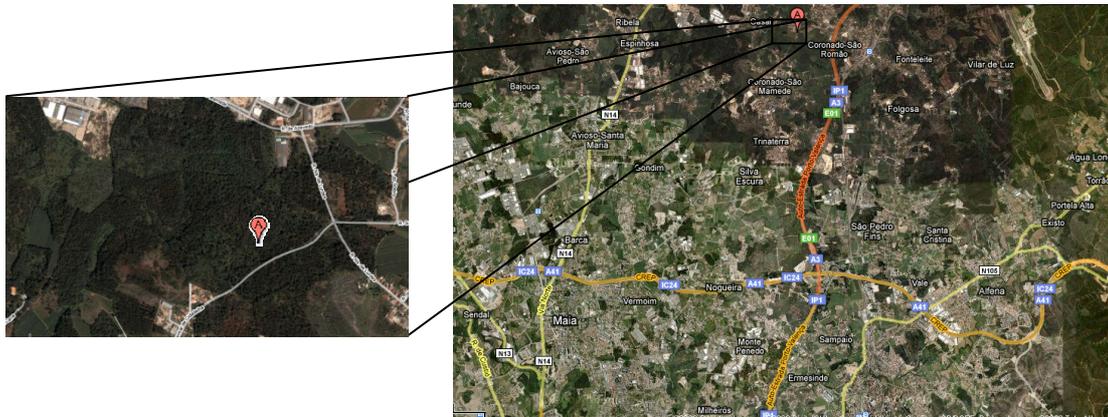


Figura 2.6 – Local da recolha do Solo 2.

A preparação deste solo envolveu uma secagem em estufa a 50 °C durante 48 horas e a separação em peneiro de 10 mesh. Após preparação, o solo foi mantido em recipientes herméticos e durante um período curto para não haver degradação das características do solo.

Para a validação da rede neuronal artificial foram necessários mais solos reais com diferentes teores de matéria orgânica. Nesse sentido foram feitas mais três campanhas de recolha de solo: a primeira em Azevedo, concelho de Caminha (41°49'55''N 8°47'47''W), a segunda em Cabreira, concelho de Vieira do Minho (41°37'39''N 8°03'54''W) e a terceira em Carrazedo de Montenegro, concelho de Valpaços (41°33'56''N 7°25'23''W). Como nos casos anteriores, também neste caso, a recolha foi feita com uma pá metálica e os solos guardados em recipientes apropriados.

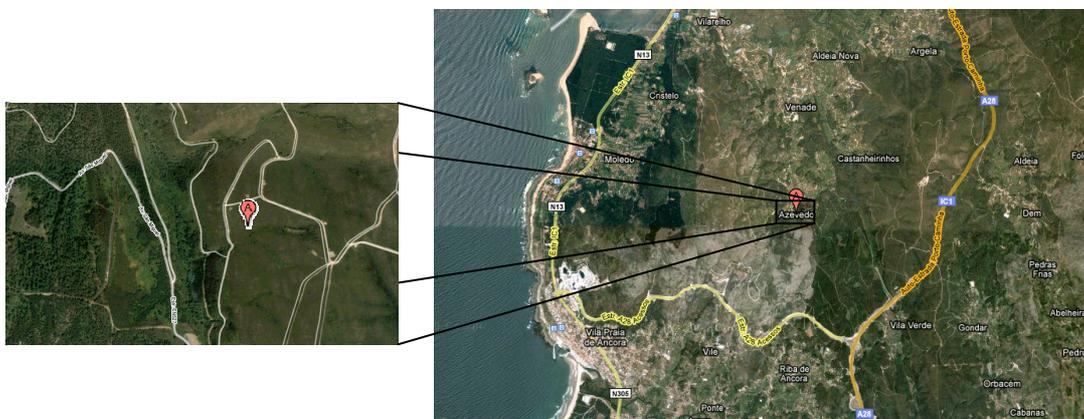


Figura 2.7 – Local da recolha do Solo Real 7.

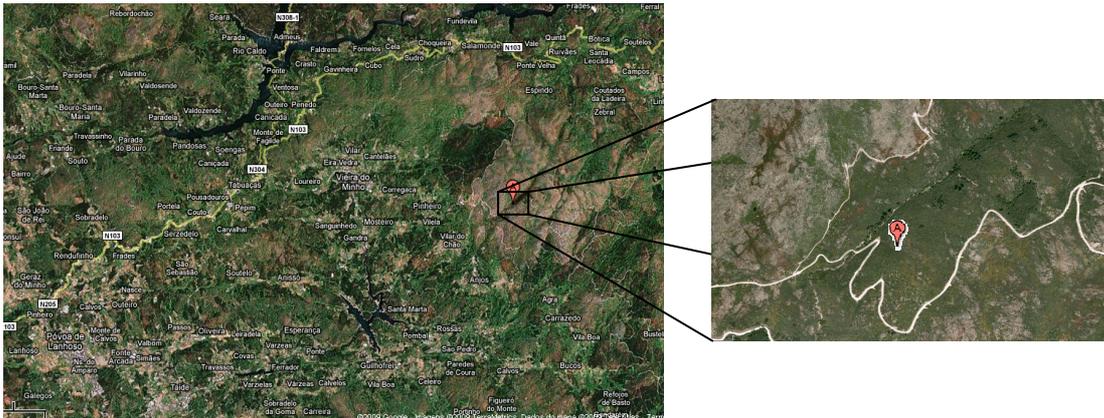


Figura 2.8 – Local da recolha do Solo Real 8 e 9.

Na primeira campanha foi recolhido o solo denominado de Solo Real 7, na segunda campanha foram recolhidos dois solos que distavam entre si cerca de 20 metros e foram denominados de Solo Real 8 e 9. Na última campanha foi recolhido o Solo Real 10. A preparação dos solos reais consistiu exclusivamente no peneiramento, de modo a eliminar material grosseiro ou raízes, mantendo as características originais o mais possível.

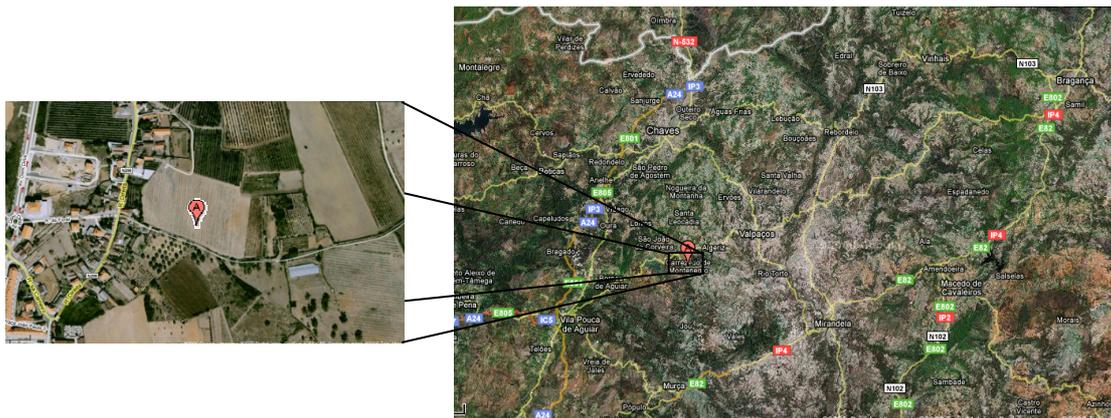


Figura 2.9 – Local da recolha do Solo Real 10.

2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

A caracterização dos solos usados neste trabalho consistiu na avaliação dos seguintes parâmetros: massa volúmica aparente, massa volúmica das partículas, porosidade, pH, teor de matéria orgânica (TMO) e teor de humidade (TH).

A **massa volúmica aparente** corresponde à relação entre a massa de solo seco ao ar e o seu volume aparente. O procedimento adoptado consistiu no enchimento de uma proveta de 100 mL, previamente seca e pesada, com solo. O solo foi introduzido na proveta deixando-o cair livremente de modo a não sofrer qualquer tipo de compactação. Depois de conhecida a massa de solo adicionado, a massa volúmica aparente (ρ_b) foi calculada usando a Equação 2.1:

$$\rho_b = \frac{m_{p+s} - m_p}{V} \quad (\text{Equação 2.1})$$

onde m_{p+s} é a massa da proveta com o solo (g), m_p a massa da proveta (g) e V o volume da proveta (100 mL).

Para a determinação da **massa volúmica das partículas** do solo, encheu-se com água destilada um balão volumétrico de 100 mL, previamente seco e pesado. Pesou-se depois o balão cheio e registou-se a temperatura da água adicionada. Depois de vazio e seco, adicionou-se ao balão entre 10 e 20 g de solo e entre 20 e 40 mL de água destilada. O balão contendo esta mistura foi aquecido lentamente até toda a água fosse evaporada e não fosse observado desprendimento de bolhas de ar no solo. Após o arrefecimento do balão, adicionou-se novamente água destilada até à marca de 100 mL e pesou-se. A massa volúmica das partículas do solo (ρ_p) foi então calculada usando a Equação 2.2 (Norma portuguesa NP-83, 1965):

$$\rho_p = \frac{m}{\frac{m_a}{\rho_a} - \frac{(m_{a+s} - m)}{\rho_a}} \quad (\text{Equação 2.2})$$

onde m é a massa de solo seco ao ar (g), m_a a massa de água destilada adicionada ao balão vazio (g), ρ_a a massa volúmica da água à temperatura considerada (g mL^{-1}) e m_{a+s} a massa de solo mais água, após o aquecimento (g).

A **porosidade** dos solos (ε) indica a percentagem de espaços vazios na matriz e foi calculada através da massa volúmica aparente e da massa volúmica das partículas usando a Equação 2.3:

$$\varepsilon = \frac{\rho_p - \rho_b}{\rho_p} \times 100 \quad (\text{Equação 2.3})$$

A determinação do **pH** do solo baseou-se na medição do pH da solução sobrenadante obtida após a mistura de 50 g de solo com 50 g de água destilada, após agitação constante durante 15 minutos.

Existem diversos métodos para quantificar o **teor de matéria orgânica**, apresentando todos eles vantagens e desvantagens. O método utilizado neste trabalho para avaliar o teor de matéria orgânica dos diversos solos consistiu num método indirecto através do qual se determina inicialmente o teor de carbono orgânico do solo, relacionando depois este com o teor de matéria orgânica (Tinsley, 1975). O teor em carbono orgânico do solo é determinado através de uma volumetria de retorno após a reacção de oxidação com dicromato de potássio por via húmida e em meio fortemente ácido. A equação química que descreve esta reacção é:



O procedimento de determinação do teor natural de matéria orgânica consiste numa digestão durante duas horas, a uma temperatura de 180 °C, de 0,04 a 0,3 g de solo com 25 mL de solução oxidante 0,068 mol L⁻¹ de dicromato de potássio em solução de ácido sulfúrico 7,5 mol L⁻¹ e ácido fosfórico 3,0 mol L⁻¹. Após a digestão, a solução resultante foi titulada com solução de sulfato de ferro e amónio (SFA) 0,4 mol L⁻¹ em ácido sulfúrico 1,5 mol L⁻¹ utilizando a difenilaminosulfonato de sódio como indicador. Foi igualmente digerido e titulado um ensaio em branco. A determinação do teor de carbono orgânico (f_{CO}) foi efectuada através da Equação 2.4:

$$f_{CO} = \frac{(V_0 - V') \times M \times 3 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad (\text{Equação 2.4})$$

onde V_0 é o volume de SFA gasto na titulação do ensaio em branco (mL), V' o volume de SFA gasto na titulação da amostra de solo (mL), M a molaridade da solução de SFA (mol L⁻¹). O teor natural de matéria orgânica pode ser calculado através da Equação 2.5:

$$\%TMO = f_{CO} \times 1,724 \quad (\text{Equação 2.5})$$

onde 1,724 representa o coeficiente de Van Bemmelen, que se baseia no pressuposto de que a matéria orgânica humificada contém uma percentagem média de 58% de carbono orgânico (Tinsley, 1975).

2.2.3 PREPARAÇÃO DE SOLOS

2.2.3.1 DIFERENTES TEORES DE HUMIDADE

De modo a evitar a obtenção de solos saturados, determinou-se previamente a saturação do solo, que indica a quantidade de água que um solo consegue reter sem que seja verificada a escorrência de água. Para isso colocou-se num funil de placa porosa cerca de 40 g do Solo 1 e adicionou-se lentamente água até se verificar as primeiras escorrências de água. Através do volume de água adicionado e a temperatura a que esta se encontrava, o ponto de saturação foi calculado através da equação 2.6:

$$\text{ponto de saturação} = \frac{V_a \times \rho_a}{(V_a \times \rho_a) + m} \times 100 \quad (\text{Equação 2.6})$$

em que V_a é o volume de água adicionado (L), ρ_a a massa volúmica da água (g L^{-1}) à temperatura do ensaio e m a massa de solo utilizada (g).

O valor obtido para o ponto de saturação do Solo 1 foi utilizado para definir o teor máximo de humidade de modo a garantir que os solos eram sempre insaturados, condição básica para a aplicação da Extração de Vapor. Foram preparados quatro solos com teores de humidade de 0, 2, 3 e 4%, denominados de $P_{0,0}$, $P_{2,0}$, $P_{3,0}$ e $P_{4,0}$ em que o índice representa o teor de humidade separado por vírgula do teor de matéria orgânica. O Solo 1 foi preparado e seco a 110 °C dando origem ao solo com 0% de humidade. Para induzir os teores de humidade nos restantes solos foi adicionada uma determinada quantidade de água desionizada ao solo sendo, de seguida, a mistura devidamente homogeneizada. Na Tabela 2.3 apresentam-se as quantidades de Solo 1 e água desionizada misturadas para a preparação dos solos com diferentes teores de humidade.

Tabela 2.3 – Quantidades de água desionizada e de Solo 1 utilizadas na preparação dos solos com diferentes teores de humidade.

Solo	Massa de Solo 1 (Kg)	Massa água destilada (Kg)	Teor de humidade (%)
P _{0,0}	4,00	0,00	0,00
P _{2,0}	3,92	0,08	2,00
P _{3,0}	3,88	0,12	3,00
P _{4,0}	3,84	0,16	4,00

2.2.3.2 DIFERENTES TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA

A preparação de solos com diferentes teores de matéria orgânica consistiu na mistura do solo P_{0,0} com o Solo 2 devidamente preparado. Na Tabela 2.4 apresentam-se as quantidades de cada um dos solos acima referidos utilizadas para a simulação de solos com diferentes teores de matéria orgânica. Após a adição dos dois solos, a mistura foi devidamente revolvida para garantir homogeneização.

Tabela 2.4 – Quantidades de Solo 1 e Solo 2 utilizadas na preparação dos solos com diferentes teores de matéria orgânica.

Solo	Massa de Solo 1 (Kg)	Massa Solo 2 (Kg)	Teor de matéria orgânica (%)
P _{0,0}	4,00	0,00	0,00
P _{1,4}	3,62	0,38	4,00
P _{2,14}	2,67	1,33	14,0
P _{4,24}	1,71	2,29	24,0

2.2.3.3 PREPARAÇÃO DA COLUNA COM SOLO CONTAMINADO

Após preparação dos solos, estes foram introduzidos na coluna de aço inoxidável e foi-lhes induzida a contaminação desejada. A introdução do solo na coluna foi efectuada da seguinte forma: pesou-se 500 g de solo, introduziu-se na coluna por queda livre, compactou-se o solo através de quatro pancadas, utilizando o compactador ilustrado na Figura 2.10.



Figura 2.10 – Compactador utilizado.

A indução da contaminação foi efectuada pesando uma quantidade rigorosa do contaminante a usar num vial de 2 mL. No caso da elaboração das isotérmicas de equilíbrio foram utilizados entre 25 a 500 mg de contaminante, enquanto nos casos das extracções de vapor o solo era sempre contaminado com 1,00 g de poluente. O vial era fechado e posteriormente era colocado numa arca frigorífica à temperatura de -14 °C de modo a que a pressão de vapor dos contaminantes baixasse para valores suficientemente baixos que no momento da colocação do contaminante no solo as perdas por volatilização fossem mínimas. Após 10 minutos na arca frigorífica o vial era aberto e invertido no solo de modo a que o contaminante percolasse e se distribuisse no solo. A coluna era então rapidamente fechada.

2.2.4 ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO

A elaboração das isotérmicas de equilíbrio teve como objectivos o estudo da distribuição do contaminante pelas diferentes fases do solo e o cálculo da eficiência das diversas extracções de vapor.

Foram construídas isotérmicas de equilíbrio para cada contaminante e para cada solo preparado ou real. Para a construção das isotérmicas preparam-se colunas com cada um dos solos e induzindo uma contaminação inicial de 25 mg de contaminante. A coluna foi deixada numa sala com temperatura controlada a 23 ± 1 °C sendo recolhidas diariamente amostras da fase gasosa do solo nos diferentes pontos de amostragem da coluna. Considerou-se que o sistema se encontrava em equilíbrio, quando as concentrações do contaminante não apresentassem desvios inferiores a cinco por cento comparando os teores nos pontos de amostragem e também relativamente aos valores obtidos no dia anterior. Através da concentração do contaminante na fase gasosa e utilizando a constante de Henry foi possível obter as concentrações do contaminante nas outras fases. Deste modo obteve-se o primeiro ponto da isotérmica de equilíbrio. Os restantes pontos eram preparados através da injeção no topo da coluna de mais contaminante, de modo a obter quantidades de 50, 75, 100, 200, 300 e 400 mg no solo.

Para a determinação das concentrações do contaminante nas diversas fases do solo foi necessário conhecer o volume da fase gasosa para cada solo na coluna. Para isso após a preparação de uma coluna de solo era introduzida água até que esta tivesse preenchido os poros do solo e a coluna ficasse cheia. O volume de água adicionado foi considerado o volume da fase gasosa.

2.2.5 EXTRACÇÃO DE VAPOR

O processo de remediação foi efectuado em quatro etapas: a colocação do solo na coluna e conseqüente indução da contaminação, estabelecimento do equilíbrio na coluna, o processo de extracção de vapor e por fim a limpeza de toda a instalação. O estabelecimento do equilíbrio e a extracção de vapor foram realizados sempre com temperatura controlada a 23 ± 1 °C. A preparação da coluna e a indução da contaminação foi feita de modo idêntico ao descrito em 2.2.3.3. Após o estabelecimento do equilíbrio de acordo com os critérios definidos em 2.2.4 foi iniciada a extracção de vapor. As válvulas situadas antes e depois da coluna, que se mantiveram fechadas durante o estabelecimento do equilíbrio, foram abertas para que o fluxo de ar percorresse todo o sistema. A bomba foi ligada e o fluxo de ar regulado no rotâmetro. Durante a extracção a concentração do contaminante na emissão que fluía pelo sistema de amostragem foi monitorizada de acordo com um plano de controlo previamente definido. Em cada amostragem foi registado o tempo decorrido assim como o caudal indicado no rotâmetro. O volume amostrado foi de 1,5 mL sendo de seguida analisado por cromatografia gasosa. A extracção manteve-se até que a concentração obtida na emissão gasosa baixasse até $1,0 \text{ mgL}^{-1}$. O tempo decorrido até esse momento foi considerado o tempo de remediação. No final da extracção de vapor deixou-se a coluna isotermicamente até que novo equilíbrio fosse atingido, de acordo com os mesmos

critérios, e retiraram-se amostras da fase gasosa do solo para poder calcular a eficiência do processo recorrendo às isotérmicas de equilíbrio.

Antes de realizar nova extração, toda a instalação foi limpa de modo a remover resíduos do contaminante utilizado. Para isso, retirou-se a coluna e deixou-se um fluxo de ar limpo percorrer toda a instalação até que a concentração do contaminante na emissão, à saída do sistema, fosse nula. A coluna foi lavada e mantida na estufa a 60°C de modo a dessorver algum contaminante que eventualmente pudesse ter ficado retido.

2.2.6 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A quantificação da concentração dos seis contaminantes foi realizada por análise em cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, sendo necessário construir curvas de calibração de modo a cobrir as gamas de concentrações obtidas durante as várias fases do trabalho. Os padrões foram preparados numa ampola de vidro, com volume conhecido, idêntica às utilizadas no sistema de amostragem, ilustrada na Figura 2.11.



Figura 2.11-Ampola de vidro utilizada para a preparação dos padrões.

Para determinar o volume da ampola, pesou-se a ampola vazia, encheu-se com água a uma determinada temperatura e pesou-se novamente. Através da massa de água adicionada à ampola e a massa volúmica da água à temperatura considerada, determinou-se o volume da água adicionada que corresponde ao volume da ampola. A preparação de um padrão consistiu na injeção de um determinado volume rigoroso de contaminante, medido com uma seringa Hamilton 701N de 10 μL , na ampola. Após a injeção do contaminante a ampola foi deixada em repouso durante 10 minutos de modo a garantir que todo o contaminante volatilizasse e se distribuísse pela ampola. As curvas de calibração foram então construídas para cada contaminante relacionando a área do pico do contaminante após a injeção de 1,5 mL de padrão e a concentração do

contaminante na ampola. As curvas de calibração eram semanalmente verificadas, no caso de alguma alteração ou quando foi necessário mudar de equipamento, foram construídas novas curvas.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados neste capítulo. O primeiro subcapítulo compila os dados relativos à elaboração das rectas de calibrações utilizadas para a quantificação dos diversos contaminantes. No subcapítulo seguinte indicam-se as propriedades físico-químicas dos solos experimentados (preparados e reais). O modo como a contaminantes se distribuem nos solos é descrito no subcapítulo 3, avaliando a influência do nível de contaminação do solo e dos teores de humidade e matéria orgânica. Nesse subcapítulo é também apresentada uma metodologia para a previsão da distribuição dos contaminantes nos solos. Os resultados obtidos nas EVs realizadas são apresentados no subcapítulo 4, avaliando o impacto do caudal de ar utilizado e dos teores de humidade e matéria orgânica do solo no comportamento da remediação. Finalmente, no último subcapítulo apresentam-se os resultados do estudo da previsão dos tempos e eficiência de remediação dos solos contaminados separadamente com os contaminantes seleccionados e com base na utilização de modelos matemáticos, nomeadamente a regressão linear múltipla e as redes neuronais artificiais.

3.1 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A quantificação da concentração de cada um dos seis contaminantes na fase gasosa do solo ou nas emissões gasosas resultantes da extração de vapor foi realizada por análise cromatográfica, utilizando o método da calibração directa. Os padrões utilizados foram preparados através da injeção de um volume rigoroso de contaminante ($V_{\text{contaminante}}$) numa ampola de vidro com volume conhecido (0,2493 L). A concentração dos padrões ($C_{\text{padrão}}$) foi calculada utilizando a Equação 3.1:

$$C_{\text{padrão}} = \frac{V_{\text{contaminante}} \times \rho_{\text{contaminante}}}{0,2493} \quad (3.1)$$

em que $\rho_{\text{contaminante}}$ ($\text{mg } \mu\text{L}^{-1}$) representa a massa volúmica do contaminante utilizado. A gama de concentrações seleccionada para cada contaminante dependeu da gama de concentrações obtidas nas diversas determinações efectuadas para esse contaminante ao longo deste trabalho.

Na Tabela 3.1 apresentam-se os parâmetros relativos às rectas de calibração obtidas para o benzeno nos cromatógrafos Ai Cambridge GC95, Chrompack CP-9000 e Shimadzu GC-2010, nomeadamente a zona de linearidade da curva (teve de abranger as concentrações obtidas nas diversas determinações efectuadas ao longo do trabalho), o

coeficiente de determinação (R^2), o limite de quantificação (LOQ), o limite de detecção (LOD) e o tempo de retenção do composto na análise cromatográfica ($t_{\text{retenção}}$).

Tabela 3.1 – Parâmetros das rectas de calibração para o benzeno.

	Zona de linearidade (mg L ⁻¹)	R ²	LOQ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	t _{retenção} (min)
	0,706 – 7,06				
Ai Cambridge GC95	7,06 – 35,3	> 0,9974	< 1,67	< 0,502	25
	35,3 - 141				
Chrompack CP-9000	0,706 – 52,9	> 0,9981	< 1,63	< 0,488	2,4
Shimadzu GC-2010	0,706 – 17,6	> 0,9983	< 1,55	< 0,465	0,65

No caso do cromatógrafo Ai Cambridge, e atendendo à não linearidade observada para toda a gama de concentrações, foi necessário construir três rectas de calibração: para a gama 0,706 a 7,06 mg L⁻¹, outra para 7,06 a 35,3 mg L⁻¹ e outra de 35,3 a 141 mg L⁻¹. As rectas de calibração foram verificadas semanalmente e quando foram observadas alterações do valor da área do pico do benzeno superiores a 5%, foram construídas novas rectas.

A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros relativos às rectas de calibração obtidas para o tolueno com os cromatógrafos Ai Cambridge GC95, Chrompack CP-9000 e Shimadzu GC-2010. Para o tolueno, e quando se utilizou o Ai Cambridge GC95, foi necessário construir duas rectas de calibração para que se conseguisse a linearidade desejada para a gama pretendida.

Tabela 3.2 – Parâmetros das rectas de calibração para o tolueno.

	Zona de linearidade (mg L ⁻¹)	R ²	LOQ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	t _{retenção} (min)
	0,698 – 8,72				
Ai Cambridge GC95	8,72 – 52,3	> 0,9984	< 2,12	< 0,636	51
Chrompack CP-9000	0,698 – 26,2	> 0,9988	< 2,03	< 0,610	2,0
Shimadzu GC-2010	0,698 – 26,2	> 0,9990	< 1,98	< 0,595	0,71

Os parâmetros relativos às rectas de calibração obtidas para o etilbenzeno com os cromatógrafos Ai Cambridge GC95, Chrompack CP-9000 e Shimadzu GC-2010 encontram-se na Tabela 3.3. Como no caso do tolueno, e também quando se utilizou o Ai Cambridge GC95, foram construídas duas rectas de calibração para que se conseguisse a linearidade desejada para a gama pretendida.

Tabela 3.3 – Parâmetros das rectas de calibração para o etilbenzeno.

	Zona de linearidade (mg L ⁻¹)	R ²	LOQ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	t _{retenção} (min)
Ai Cambridge GC95	0,698 – 8,72	> 0,9974	< 2,85	< 0,856	99
	8,72 – 52,3				
Chrompack CP-9000	0,698 – 17,4	> 0,9977	< 2,70	< 0,810	1,4
Shimadzu GC-2010	0,698 – 5,23	> 0,9980	< 2,32	< 0,695	0,79

O xileno foi o composto que maior tempo de retenção apresentou quando analisado com o Ai Cambridge GC-95, 101 minutos, como está indicado na Tabela 3.4. Nesta Tabela são igualmente apresentados outros parâmetros relativos às rectas de calibração para o xileno com os três cromatógrafos.

Tabela 3.4 – Parâmetros das rectas de calibração para o xileno.

	Zona de linearidade (mg L ⁻¹)	R ²	LOQ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	t _{retenção} (min)
Ai Cambridge GC95	0,690 – 8,62	> 0,9960	< 1,65	< 0,494	101
	8,62 – 34,5				
Chrompack CP-9000	0,690 – 17,2	> 0,9971	< 1,64	< 0,491	1,8
Shimadzu GC-2010	0,690 – 5,17	> 0,9984	< 1,56	< 0,469	0,79

Os tempos de retenção do tricloroetileno (TCE) obtidos nos três equipamentos foram semelhantes aos obtidos com o benzeno, como demonstra a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Parâmetros das rectas de calibração para o TCE.

	Zona de linearidade (mg L ⁻¹)	R ²	LOQ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	t _{retenção} (min)
	0,587 – 5,87				
Ai Cambridge GC95	5,87 – 58,7	> 0,9910	< 2,00	< 0,601	25
	58,7 - 176				
Chrompack CP-9000	0,587 – 29,3	> 0,9922	< 1,88	< 0,564	1,7
Shimadzu GC-2010	0,587 – 29,3	> 0,9957	< 1,67	< 0,501	0,71

Como pode ser verificado na Tabela 3.5, a monitorização da concentração de tricloroetileno com o cromatógrafo Ai Cambridge GC95, requereu, como no caso do benzeno, três curvas de calibração que fossem lineares na gama de concentrações experimentada.

A análise cromatográfica do percloroetileno (PCE) foi igualmente realizada nos três equipamentos citados anteriormente. Os parâmetros das rectas de calibração utilizadas ao longo do trabalho estão na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Parâmetros das rectas de calibração para o PCE.

	Zona de linearidade (mg L ⁻¹)	R ²	LOQ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	t _{retenção} (min)
	0, 651 – 13,0				
Ai Cambridge GC95	13,0 – 65,1	> 0,9930	< 1,81	< 0,543	51
Chrompack CP-9000	0,651 – 13,0	> 0,9956	< 1,68	< 0,503	1,4
Shimadzu GC-2010	0,651 – 6,51	> 0,9976	< 1,41	< 0,422	0,62

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

A abordagem deste trabalho à problemática da remediação de solos e ao estudo da influência de algumas propriedades do solo na distribuição do contaminante nas fases do solo e no próprio processo de remediação obrigou à caracterização de todos os

solos utilizados neste trabalho. Os solos experimentados foram divididos em solos arenosos e solos húmicos. Como foi referido em 2.2.2, as propriedades avaliadas nos solos foram: massa volúmica aparente, massa volúmica das partículas, porosidade, pH, teor natural de matéria orgânica e teor de humidade. Os resultados obtidos na caracterização são apresentados nos subcapítulos seguintes.

3.2.1 SOLOS ARENOSOS

As primeiras EVs efectuadas foram realizadas em solos arenosos com diferentes teores de humidade. Na Tabela 3.7 são apresentados os resultados obtidos na caracterização destes solos arenosos, nomeadamente os solos preparados (P) e os solos reais (R). Lembra-se que se designam por solos preparados aqueles que foram obtidos através da mistura do solo arenoso com água ou com solo húmico, e que os solos reais correspondem a solos amostrados e experimentados apenas após o seu peneiramento, mantendo os teores de humidade e matéria orgânica próximos dos originais.

Como se comprova através dos valores apresentados na Tabela 3.7, os solos reais apresentam propriedades semelhantes às dos solos preparados. Os índices dos solos preparados (P) indicam o teor de humidade separado por vírgula do teor de matéria orgânica do solo.

Tabela 3.7 – Propriedades dos solos arenosos preparados e reais.

Propriedade	P _{0,0}	P _{2,0}	P _{3,0}	P _{4,0}	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
pH	8,8	8,8	8,8	8,8	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1
Massa volúmica aparente (g mL ⁻¹)	1,5	1,3	1,3	1,2	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3
Massa volúmica das partículas (g mL ⁻¹)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Porosidade (%)	42	49	50	51	44	44	45	45	46	47
Teor natural de matéria orgânica (%)	<0,02									
Teor de humidade (%)	0,0	2,0	3,0	4,0	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	2,4

Os teores de humidade dos solos reais encontram-se dentro da gama dos solos preparados e os valores elevados de pH obtidos podem ser explicados pela presença de resíduos de conchas de origem calcária.

3.2.2 SOLOS HÚMICOS

Os solos húmicos preparados surgiram da mistura criteriosa do solo arenoso (denominado de Solo 1) com solo florestal com elevado teor de matéria orgânica (42%) (denominado Solo 2) com o objectivo de induzir diferentes teores de matéria orgânica. Os solos reais foram caracterizados após o peneiramento como foi referido em 2.2.1.

Na Tabela 3.8 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização dos solos húmicos, preparados (P) e reais (R).

Tabela 3.8 – Propriedades dos solos húmicos preparados e reais.

Propriedade	P _{0,0}	P _{1,4}	P _{2,14}	P _{4,24}	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀
pH	8,8	6,5	6,1	5,8	5,5	4,0	4,3	5,8
Massa volúmica aparente (g mL ⁻¹)	1,5	1,1	1,0	0,90	1,2	1,2	1,1	1,0
Massa volúmica das partículas (g mL ⁻¹)	2,5	2,9	3,1	3,3	2,7	2,9	2,8	2,7
Porosidade (%)	42	62	68	73	56	59	61	63
Teor natural de matéria orgânica (%)	<0,02	4,0	14	24	0,17	11	4,4	9,4
Teor de humidade (%)	0	0,71	2,5	4,3	4,1	7,2	3,0	6,0

A secagem do solo florestal foi realizada a 50 °C para evitar a destruição da matéria orgânica do solo. Esta secagem retirou grande parte da humidade inicial do solo (entre os 35 e 40%), restando unicamente a água intrínseca à matéria orgânica presente no solo. Daí a existência de uma humidade residual nos solos húmicos preparados.

3.3 DISTRIBUIÇÃO DOS CONTAMINANTES NO SOLO

A distribuição de um contaminante nas diversas fases do solo (gasosa, aquosa, sólida e líquida não aquosa) é de extrema importância para o estudo da remediação de solos devido à sua influência na disponibilidade e mobilidade dos poluentes na matriz do solo. A elaboração de isotérmicas de equilíbrio permitiu a análise da influência de parâmetros como o nível de contaminação do solo ou os teores de humidade e matéria orgânica na distribuição do poluente no solo. A análise foi realizada para cada parâmetro em separado, sendo apresentada a seguir.

3.3.1 INFLUÊNCIA DO NÍVEL DE CONTAMINAÇÃO DO SOLO

Para estudar a distribuição do contaminante nas diferentes fases do solo e estabelecer a influência do nível de contaminação do solo nessa distribuição, traçaram-se isotérmicas de adsorção. Para isso foram preparadas colunas com os diferentes tipos de solo e induziu-se a contaminação pretendida com cada um dos poluentes e aumentando o nível de contaminação induzida. Após o estabelecimento de concentrações de equilíbrio na coluna de solo (garantidas ao fim de 48 horas) determinaram-se as concentrações dos contaminantes nas diversas fases do solo. A Figura 3.1 ilustra a evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase gasosa com o aumento do nível de contaminação (de 12,5 a 100 mg kg_{solo}⁻¹) em três solos diferentes: um solo arenoso seco sem matéria orgânica (P_{0,0}), um solo arenoso húmido (4% de humidade) sem matéria orgânica (P_{4,0}) e outro contendo matéria orgânica (4%) e com um teor de humidade reduzido (1%) (P_{1,4}). A concentração do contaminante na fase gasosa do solo foi obtida directamente da amostra de gás recolhida, e analisada por cromatografia gasosa.

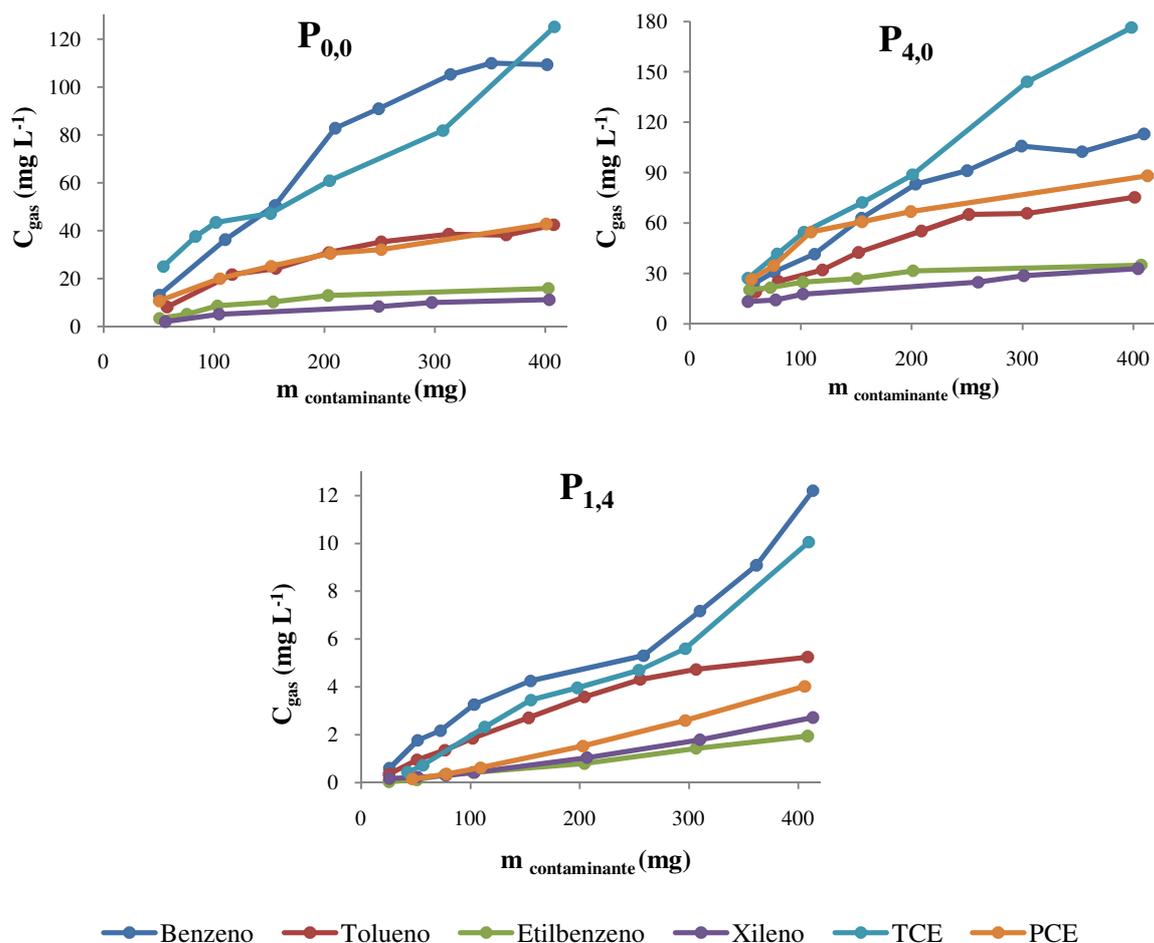


Figura 3.1 – Evolução da concentração dos contaminantes na fase gasosa do solo com o aumento do nível de contaminação (ensaios nos solos P_{0,0}, P_{4,0} e P_{1,4}).

Da Figura 3.1 verifica-se que com o aumento do nível de contaminação do solo a concentração dos contaminantes na fase gasosa aumenta numa proporção directa. De realçar a existência de uma relação directamente proporcional entre a pressão de vapor do contaminante e a concentração deste na fase gasosa do solo. O benzeno e o TCE (compostos com maior pressão de vapor) apresentaram as concentrações mais elevadas enquanto o etilbenzeno e o xileno (compostos com menor pressão de vapor) apresentaram as concentrações mais baixas (Albergaria et al., 2010).

Comparando o comportamento observado nos três solos aqui apresentados, verifica-se que o modo como evoluiu a concentração da fase gasosa com o aumento do nível de contaminação do solo foi semelhante, independentemente do solo. No entanto, observa-se que no solo P_{1,4} contaminado com benzeno e TCE, houve um aumento mais acentuado na concentração na fase gasosa a partir de níveis de contaminação acima dos 250 mg. Este facto pode estar relacionado com a tendência destes contaminantes em volatilizarem, por terem uma pressão de vapor mais elevada e pelo aumento do teor de humidade.

Idêntico estudo foi realizado para a concentração dos contaminantes nas fases sólida e líquida não aquosa ($C_{sol+lna}$), como está ilustrado na Figura 3.2. As concentrações dos contaminantes nas fases sólida e líquida não aquosa foram calculadas, através das concentrações nas fases gasosa e aquosa como mostram as Equações 3.2 a 3.4.

$$C_{aq} = \frac{C_{gas}}{H} \quad (3.2)$$

$$m_{sol+lna} = m_{total} - (C_{gas} \times V_{gas}) - (C_{aq} \times V_{aq}) \quad (3.3)$$

$$C_{sol+lna} = \frac{m_{sol+lna}}{m_{solo}} \quad (3.4)$$

em que C_{aq} representa a concentração do contaminante na fase aquosa do solo, $m_{sol+lna}$ a massa de contaminante que se encontra na fase sólida e líquida não aquosa, m_{total} a massa de contaminante que se encontra na matriz do solo e m_{solo} a massa de solo.

Como a capacidade de adsorção de solos arenosos é reduzida quando comparada com a dos solos húmicos, é de admitir, para estes solos, que a maior parte do contaminante se encontre sob a forma de um líquido não aquoso e que a capacidade máxima de adsorção do solo teria sido atingida. Situação oposta ocorre no caso do solo húmico P_{1,4}, onde a quase totalidade do contaminante nesta fase se encontra adsorvida ao solo. A Figura 3.2 mostra que a concentração do contaminante na fase sólida e

líquida não aquosa aumenta quase linearmente com o aumento do nível de contaminação do solo, realçando a elevada capacidade de adsorção dos solos experimentados.

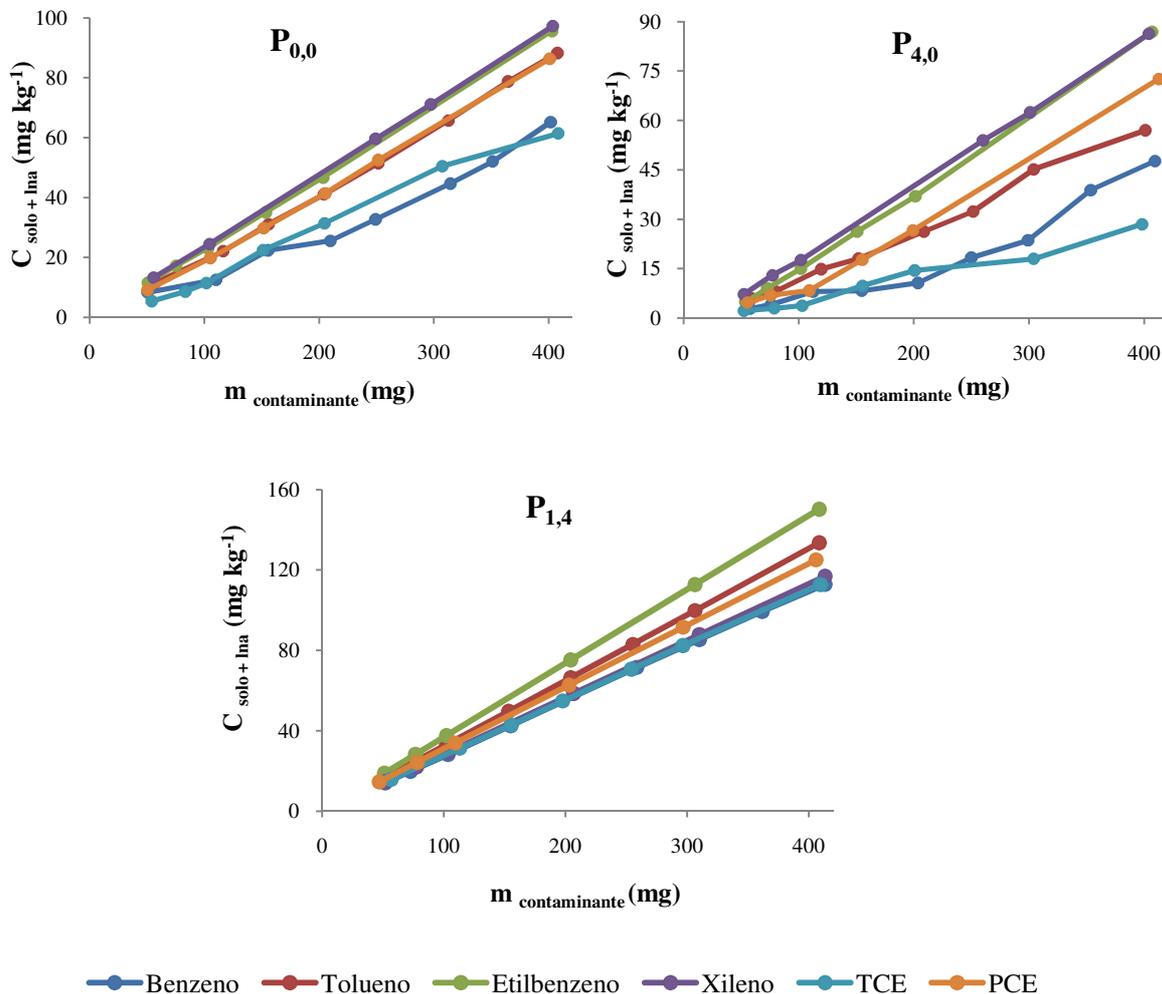


Figura 3.2 – Evolução da concentração dos contaminantes na fase sólida e líquida não aquosa do solo com o aumento do nível de contaminação (ensaios nos solos P_{0,0}, P_{4,0} e P_{1,4}).

3.3.2 INFLUÊNCIA DO TEOR DE HUMIDADE

Os ensaios realizados nos solos com diferentes teores de humidade (0, 2, 3 e 4%) permitiram avaliar a influência do teor de humidade na distribuição do contaminante pelas diferentes fases do solo. Na Figura 3.3 apresenta-se a evolução da concentração de cada contaminante na fase gasosa do solo com o aumento do teor de humidade do solo (de 0 para 4%).

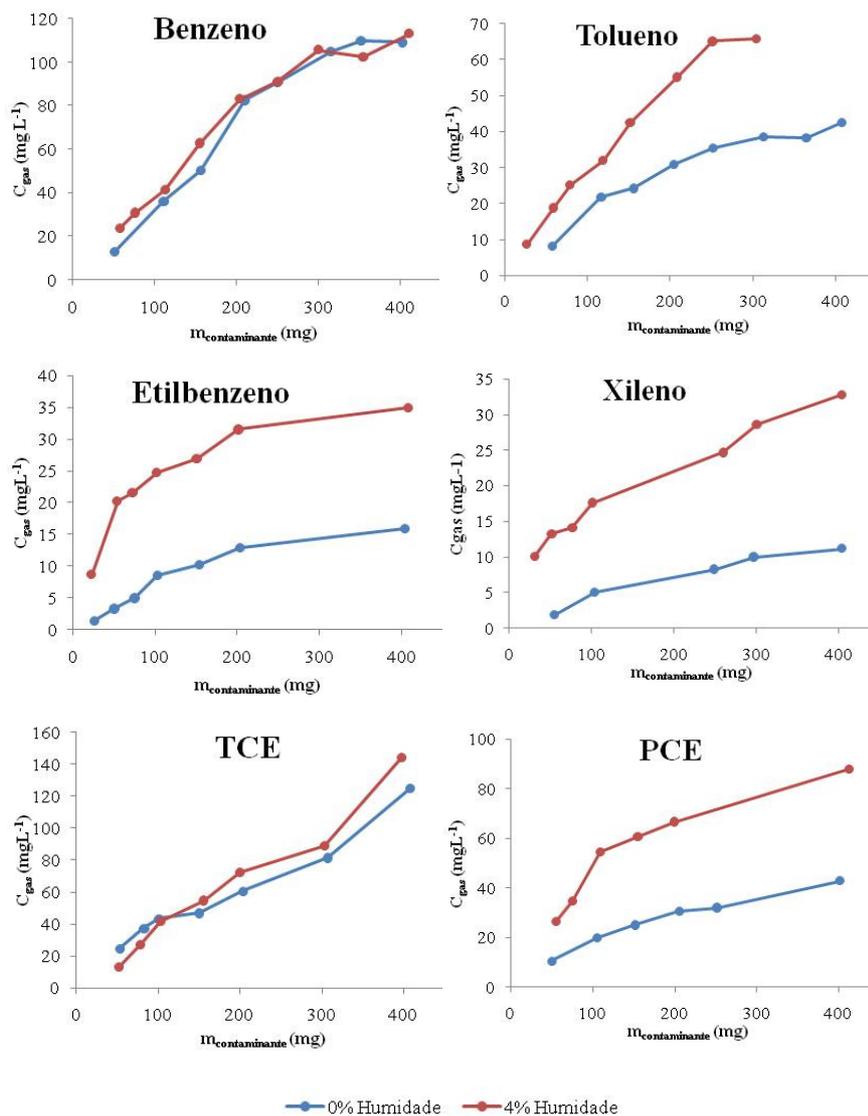


Figura 3.3 – Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase gasosa do solo com o aumento da contaminação em dois solos arenosos com diferentes teores de humidade (0 e 4%).

Da Figura 3.3 pode-se observar que os valores mais elevados da concentração do contaminante na fase gasosa do solo foram obtidos nos ensaios com o solo que apresentava teor de humidade mais elevado. Neste solo a capacidade da adsorção é menor pois as partículas de solo encontram-se cobertas por filmes de água que impedem o estabelecimento de ligações de atracção entre os contaminantes e o solo. Por outro lado o volume de fase gasosa diminui pois passa a ser parcialmente ocupado por água. Estas condicionantes provocam um aumento da quantidade de contaminante em fase gasosa (que apresenta um volume mais reduzido), levando deste modo a um aumento da concentração. No entanto, este aumento não foi idêntico para todos os contaminantes. Destaca-se o caso do xileno e do etilbenzeno, tendo as concentrações quadruplicado enquanto no caso do benzeno e TCE os aumentos foram reduzidos. Estes factos podem

estar relacionados com a pressão de vapor e a solubilidade em água dos contaminantes. Quando um composto é pouco solúvel em água, apresenta pressão de vapor considerável e não existem condições para ficar adsorvido às partículas do solo, a tendência natural do composto é fixar-se na fase gasosa do solo (tendo como limite o valor da pressão de vapor) ou formar uma fase líquida não aquosa. Se pelo contrário, o composto apresentar um valor apreciável de solubilidade em água e reduzida pressão de vapor, um aumento do teor de humidade do solo faz com que algum do contaminante se transfira da fase gasosa para a fase aquosa (Albergaria et al, 2010). O impacto do teor de humidade do solo na concentração do contaminante na fase sólida e líquida não aquosa de cada contaminante foi também avaliado e é apresentado na Figura 3.4.

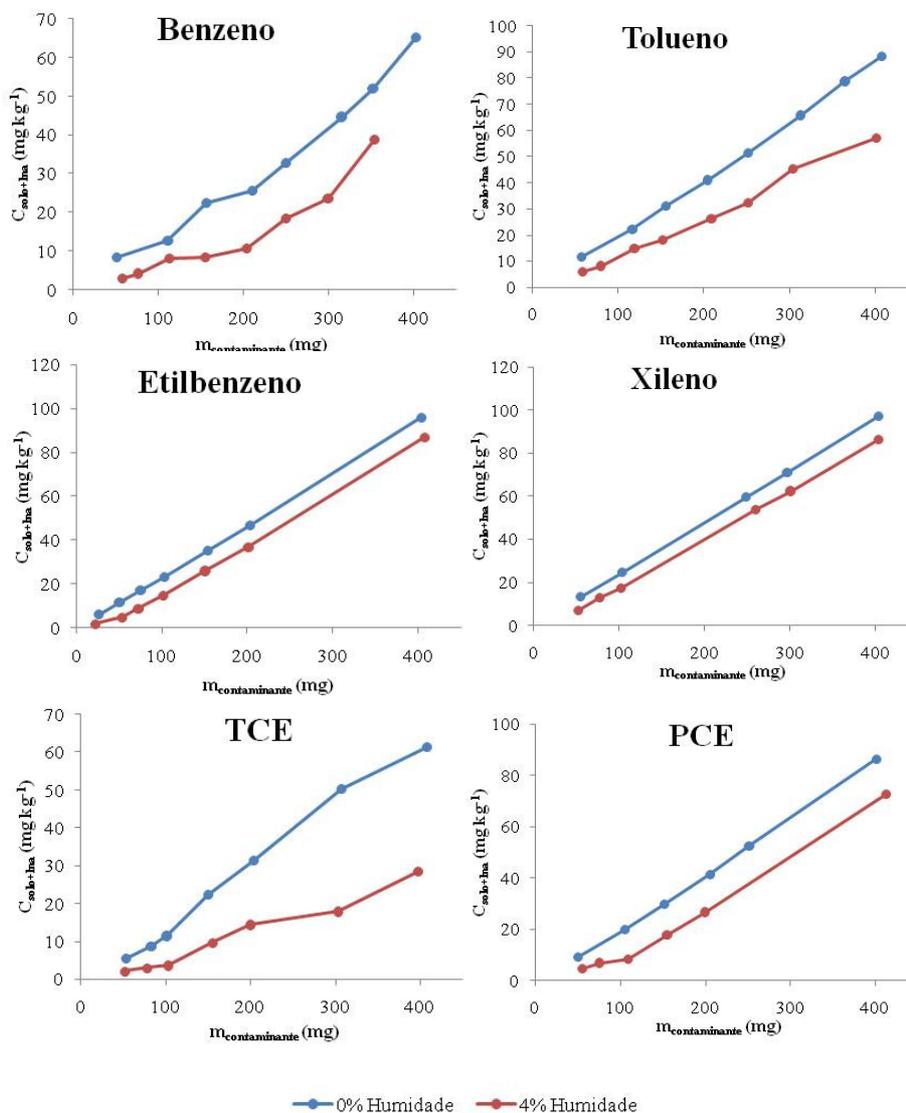


Figura 3.4 – Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase sólida e líquida não aquosa do solo com o aumento da contaminação num solo arenoso com diferentes teores de humidade (0 e 4%).

A Figura 3.4 mostra que o aumento do teor de humidade causou, para todos os contaminantes, uma diminuição na concentração na fase sólida e líquida não aquosa. Esta diminuição não é igual para todos os poluentes, pois em certos casos ela é diminuta e noutros mais significativa; no primeiro, os contaminantes possuíam baixas solubilidades em água e baixas pressões de vapor pelo que os compostos não têm apetência para volatilizar ou para se dissolverem na água do solo, permanecendo nas fases sólida e líquida não aquosa. No caso dos compostos mais voláteis e mais solúveis em água, as alterações são mais significativas pois com o aumento da humidade o contaminante tem tendência a ficar preferencialmente nas fases gasosa e aquosa. Outra explicação pode estar associada ao facto do aumento da humidade no solo fazer com que as partículas do solo fiquem cobertas de água diminuindo os possíveis locais de adsorção onde o contaminante se poderia ligar (Albergaria et al, 2010). Na Figura 3.5 são apresentadas as alterações verificadas na concentração dos contaminantes na fase aquosa com o aumento da humidade do solo.

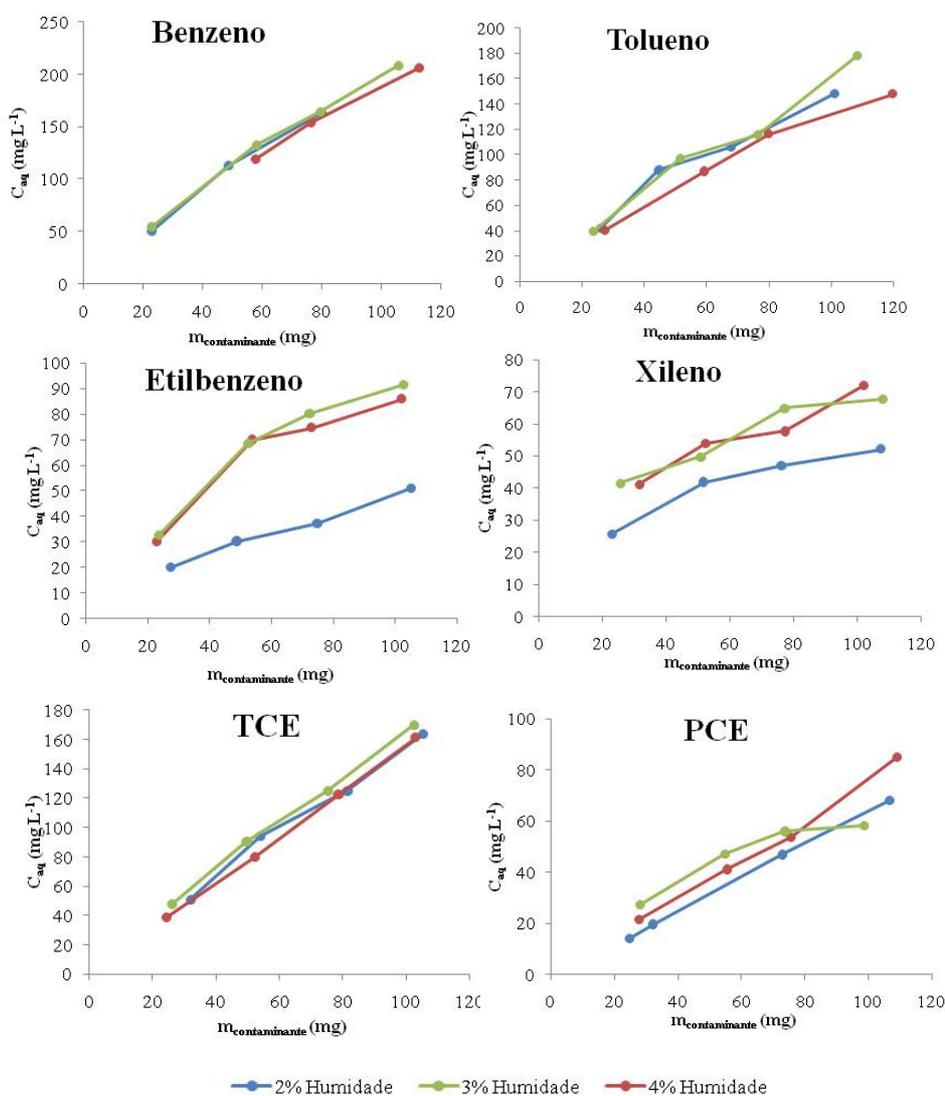


Figura 3.5 – Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase aquosa do solo com o aumento da contaminação em dois solos arenosos com diferentes teores de humidade (0 e 4%).

As diferenças observadas na fase aquosa são menos acentuadas do que as observadas nas outras fases do solo. No caso do benzeno, tolueno e TCE as diferenças são pouco significativas, enquanto nos outros contaminantes denota-se que o aumento do teor de humidade no solo leva a um aumento da dissolução do contaminante na água do solo indicando alguma preferência na dissolução em detrimento da volatilização. De um modo geral, pode-se concluir que um aumento no teor de humidade num solo arenoso provoca: a) um aumento na concentração do contaminante na fase gasosa, tanto maior quanto menor for a sua pressão de vapor; b) uma diminuição da concentração na fase sólida ou líquida não aquosa; e c) um aumento do contaminante na fase aquosa, sendo significativo no caso do etilbenzeno mas pouco significativo para o benzeno, tolueno e TCE (Albergaria et al., 2010).

Com o objectivo de melhor compreender o que ocorre ao contaminante no solo e avaliar a influência do teor de humidade na sua distribuição pelas diferentes fases do solo, ajustaram-se os dados experimentais obtidos a alguns dos modelos de adsorção mais comuns: Langmuir, Freundlich e Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para obter estes ajustes utilizaram-se as equações linearizadas 1.5, 1.7 e 1.8, para as isotérmicas de Langmuir, Freundlich e BET, respectivamente. Estas equações estão descritas no subcapítulo 1.5.

As Tabelas 3.9 a 3.14 mostram os resultados obtidos nos ajustes efectuados dos valores experimentais aos modelos para cada solo e para cada um dos contaminantes. Nestas tabelas são indicados o coeficiente de correlação obtido (R), a gama de valores de p/p_0 a que o modelo se ajustou e os parâmetros relativos a cada modelo.

Tabela 3.9 – Benzeno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	1/n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{0,0}	0,823	0,0358-0,225	43,2	0,0483	0,964	0,0358-0,248	0,690	2,90	0,906	0,0358-0,225	0,0270	9,76
P _{2,0}	0,458	0,0278-0,0619	127	0,0050	0,844	0,0278-0,0893	2,54	0,00122	0,492	0,0278-0,0619	0,0041	18,1
P _{3,0}	Sem ajuste: ajuste sem significado				0,988	0,0300-0,114	1,66	0,105	Sem ajuste: ajuste sem significado			
P _{4,0}					0,960	0,0448-0,279	1,30	0,595				

Tabela 3.10 – Tolueno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	1/n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{0,0}	0,627	0,0633-0,189	65,7	0,0929	0,963	0,0633-0,331	1,20	0,0631	0,786	0,0633-0,189	0,0404	5,31
P _{2,0}					0,986	0,0996-0,251	2,44	0,000625	Sem ajuste: ajuste sem significado			
P _{3,0}	Sem ajuste: ajuste sem significado				0,930	0,0668-0,303	1,03	0,909				
P _{4,0}					0,988	0,0687-0,514	1,34	0,126	0,999	0,0687-0,197	0,0193	2,06

R - Coeficiente de correlação, p - pressão parcial, p₀ - pressão de vapor, x_m - capacidade adsorvida na monocamada, B, K, n e c - constantes empíricas.

Tabela 3.11 – Etilbenzeno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	1/n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{0,0}	0,977	0,0331-0,284	332	0,0560	0,962	0,0331-0,350	0,901	0,134	0,932	0,0331-0,284	0,0607	2,84
P _{2,0}					0,993	0,120-0,303	1,65	0,00387	Sem ajuste: ajuste sem significado			
P _{3,0}	Sem ajuste: ajuste sem significado				0,999	0,195-0,470	2,30	0,000360	1,00	0,195-0,470	0,00558	1,82
P _{4,0}					0,986	0,416-0,720	4,76	1,31x10 ⁻⁹	1,00	0,180-0,416	0,00419	2,98

Tabela 3.12 – Xileno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	1/n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{0,0}	1,00	0,0484-0,126	778	0,0515	0,971	0,0484-0,275	1,13	0,0146	0,220	0,0484-0,126	0,0136	1,71
P _{2,0}					0,974	0,157-0,416	2,23	0,000133				
P _{3,0}	Sem ajuste: ajuste sem significado				0,961	0,253-0,411	4,02	1,06x10 ⁻⁸	Sem ajuste: ajuste sem significado			
P _{4,0}					0,990	0,251-0,810	2,75	1,52x10 ⁻⁵				

R - Coeficiente de correlação, p - pressão parcial, p₀ - pressão de vapor, x_m - capacidade adsorvida na monocamada, B,K,n e c - constantes empíricas.

Tabela 3.13 – TCE: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{0,0}	Sem ajuste: ajuste sem significado				0,985	0,0149-0,166	1,62	0,0260	Sem ajuste: ajuste sem significado			
P _{2,0}	1,00	0,0354-0,0651	1416	0,00208	0,885	0,0354-0,113	1,17	0,830	1,00	0,0354-0,0651	0,00185	215
P _{3,0}	1,00	0,0329-0,0622	3,78	0,0349	0,960	0,0329-0,117	1,84	0,0662	1,00	0,0329-0,0622	0,00481	2,48
P _{4,0}	Sem ajuste: ajuste sem significado				0,962	0,0270-0,359	1,03	1,13	Sem ajuste: ajuste sem significado			

Tabela 3.14 – PCE: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para um solo arenoso com diferentes teores de humidade.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{0,0}	Sem ajuste: ajuste sem significado				0,989	0,0378-0,290	1,41	0,0113	1,00	0,0378-0,0721	0,0752	1,65
P _{2,0}	0,828	0,0615-0,297	48,9	0,0484	0,997	0,0615-0,297	0,847	1,18	0,982	0,0615-0,297	0,0129	4,24
P _{3,0}	Sem ajuste: ajuste sem significado				0,939	0,118-0,252	2,92	2,73x10 ⁻⁵	Sem ajuste: ajuste sem significado			
P _{4,0}	Sem ajuste: ajuste sem significado				0,974	0,0942-0,597	1,81	0,00812	Sem ajuste: ajuste sem significado			

R - Coeficiente de correlação, p - pressão parcial, p₀ - pressão de vapor, x_m - capacidade adsorvida na monocamada, B,K,n e c - constantes empíricas.

Das Tabelas apresentadas pode-se verificar que o modelo de Freundlich foi o único que se ajustou adequadamente a todos os casos experimentados e à quase totalidade das gamas de p/p_0 experimentadas (tendo em conta o coeficiente de correlação R , sempre superior a 0,9). A constante K do modelo de Freundlich é considerada por alguns autores como uma medida da capacidade de adsorção de um adsorvente em condições unitárias de pressão p (Chiou e Li, 2002). A outra constante do modelo de Freundlich, $1/n$, está relacionada com o calor intrínseco de adsorção (Chiou e Li, 2002) e é também considerado um indicador da favorabilidade da adsorção. De acordo com Tseng e Wu (2008), os valores de n podem ser divididos em 6 níveis de “favorabilidade da adsorção”, de acordo com a forma da isotérmica. Estas relações são apresentadas na Tabela 3.15 assim como o número de casos correspondentes identificados.

Tabela 3.15 – Relação entre o inverso da constante de Freundlich n , o tipo de curva, a favorabilidade da adsorção e o número de casos identificados para cada nível.

$1/n$	Tipo de curva da isotérmica	Nível de favorabilidade	nº casos
$1/n < 0,01$	Pseudo-rectangular	Pseudo-irreversível	0
$0,01 < 1/n < 0,1$	Crescimento abrupto	Fortemente favorável	0
$0,1 < 1/n < 0,5$	Crescimento suave	Favorável	0
$0,5 < 1/n < 1$	Pseudo-linear	Pseudo-linear	3
$1/n = 1$	Linear	Linear	0
$1/n > 1$	Convexa	Não favorável	21

Atendendo aos valores da constante n obtidos nos ensaios realizados, e tendo em conta as classificações da Tabela 3.15, pode-se concluir que a grande maioria dos valores de $1/n$ obtidos são superiores a 1,0 o que corresponde a curvas convexas e a condições em que a adsorção não é favorável. O facto do solo experimentado ser essencialmente constituído por material mineral sem grande capacidade de adsorção de contaminantes explica o elevado número de casos onde a adsorção não é favorável.

No caso dos modelos de Langmuir e de BET, o ajuste obtido correspondeu sempre a uma gama reduzida de pressões. Nos ensaios realizados verificou-se que, a partir de certos valores de p/p_0 , houve um afastamento evidente entre os valores experimentais e os valores previstos pelos modelos, como é demonstrado em alguns exemplos ilustrados na Figura 3.6.

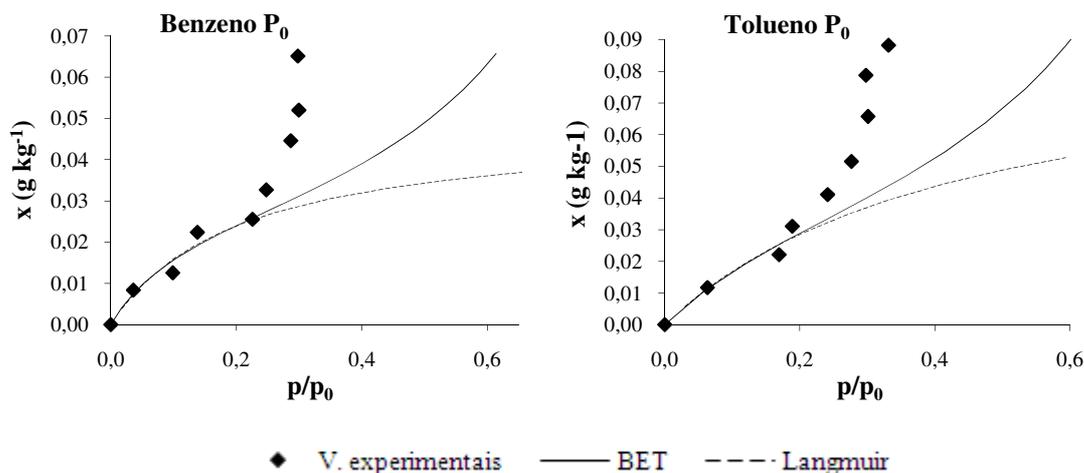


Figura 3.6 – Exemplos de ajustes obtidos ao modelo de Langmuir e BET.

Como mostra a Figura 3.6, é precisamente na zona em que a concentração do contaminante na fase sólida e líquida não aquosa apresenta uma subida mais acentuada que se observa um distanciamento entre os dados experimentais e os previstos pelos modelos de BET e Langmuir. Este facto pode ser explicado pela formação de uma fase líquida não aquosa, situação que não está prevista em nenhum dos modelos acima referidos. Deste modo o modelo prevê que o solo continue a adsorver contaminante enquanto na realidade, se forma e aumenta a fase líquida não aquosa (Albergaria et al., 2010).

O modelo de Langmuir foi aquele que se ajustou a menos casos experimentais (um terço do total dos casos). Este modelo tem duas constantes: B , que está relacionada com a entalpia de adsorção, e x_m que corresponde à quantidade de contaminante adsorvida na monocamada. O reduzido número de casos que se ajustaram ao modelo de Langmuir não permite uma análise devidamente sustentada sobre a influência da humidade nestas constantes. Os ajustes que foram conseguidos ao modelo de BET foram em maior número (metade dos casos) o que tornou possível analisar a influência da humidade nas duas constantes de BET, x_m e c (este último indica o tipo de isotérmica obtida: tipo II ou tipo III). Dos dados das Tabelas 3.9 a 3.14 pode-se constatar que a capacidade da monocamada do solo diminui com o aumento do teor de humidade. Deste modo sustenta-se a afirmação feita anteriormente que atribuía à cobertura das partículas de solo por água a razão pela diminuição da capacidade do solo em atrair e reter os contaminantes.

Concluindo, e com base nos dados obtidos nos ajustes aos modelos de BET, Langmuir e Freundlich, podemos afirmar que a adsorção nos solos arenosos não é favorável, que a partir de determinado ponto ocorre a formação de uma fase líquida não aquosa e que a presença de água no solo prejudica a capacidade do solo em adsorver contaminantes (Albergaria et al., 2010).

3.3.3 INFLUÊNCIA DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA

Neste subcapítulo é avaliada a influência do teor de matéria orgânica do solo na distribuição do contaminante nas diferentes fases do solo. Para isso analisaram-se os resultados obtidos nos ensaios realizados em solos com 0, 4, 14 e 24% de matéria orgânica. A título de exemplo, na Figura 3.7 apresenta-se a evolução da concentração de cada contaminante na fase gasosa com o aumento da contaminação nos solos para teores de matéria orgânica de 0 e 24%.

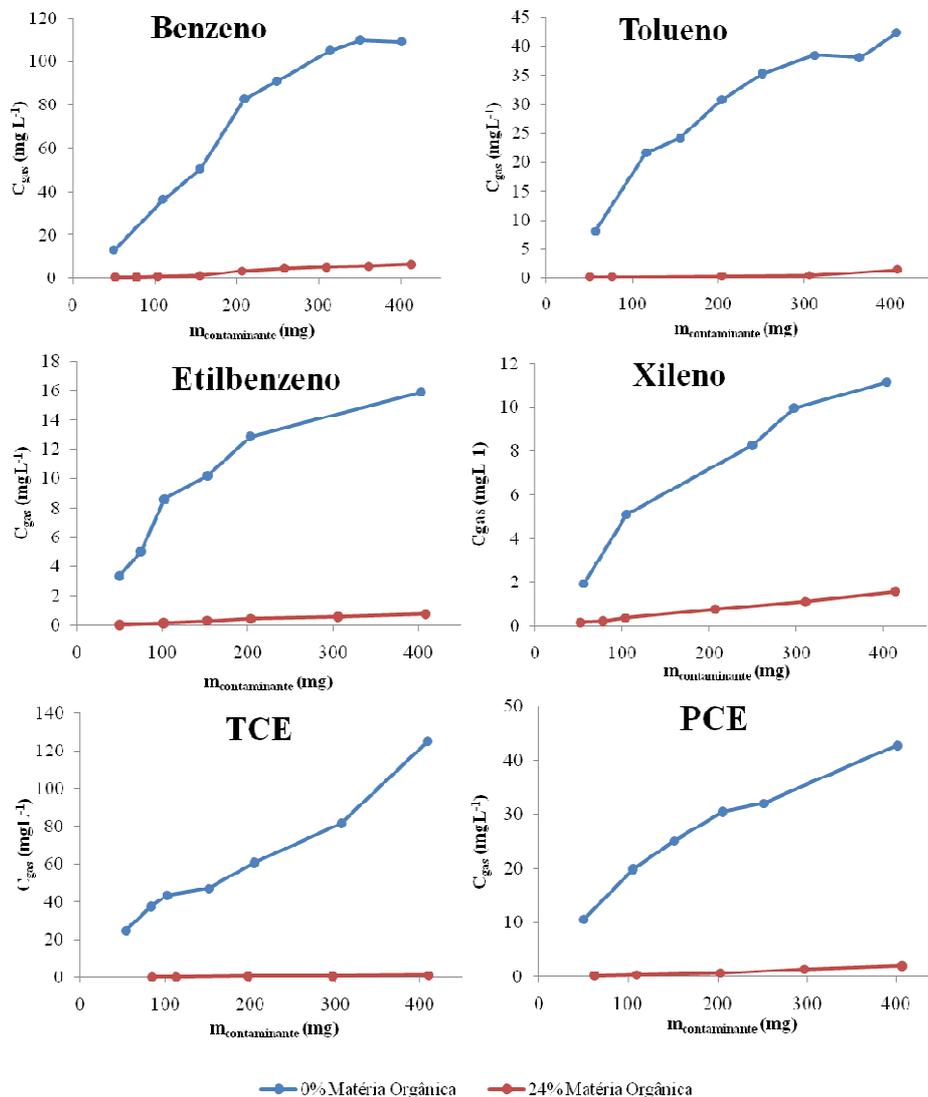


Figura 3.7 – Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase gasosa do solo com o aumento da contaminação em solos com diferentes teores de matéria orgânica (0 e 24%).

A Figura anterior mostra que as concentrações de qualquer um dos seis contaminantes na fase gasosa do solo são significativamente inferiores nos solos com teor de matéria orgânica mais elevado. Estes solos apresentam uma capacidade de adsorção muito superior ao solo arenoso (0% de matéria orgânica), o que provoca uma concentração massiva na fase sólida do solo, o que pode ser confirmado posteriormente (Figura 3.9). A Figura 3.8 ilustra as diferenças observadas na evolução da concentração de cada contaminante na fase aquosa do solo com o aumento do teor de matéria orgânica (0 e 24%).

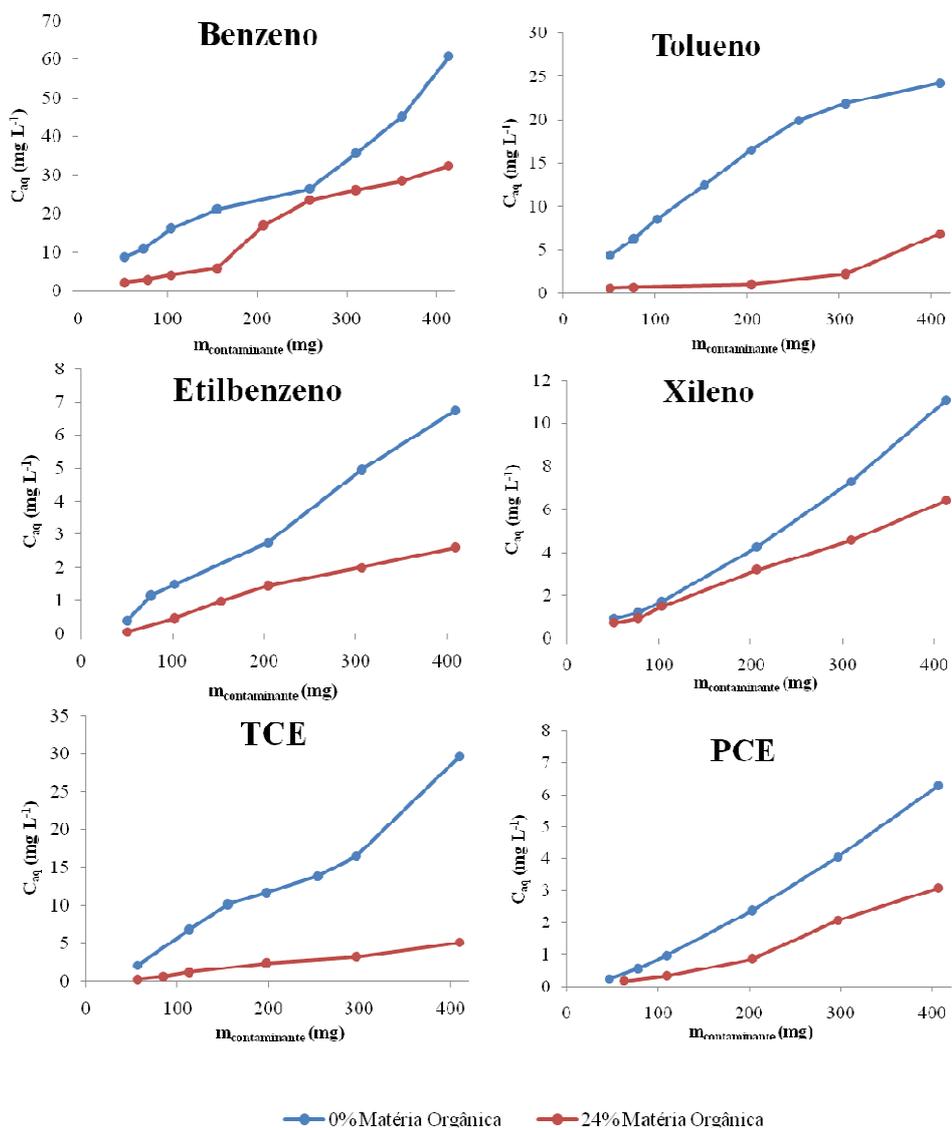


Figura 3.8 – Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase aquosa com o aumento da contaminação em solos com diferentes teores de matéria orgânica (0 e 24%).

Como se comprova, também na fase aquosa se verifica uma menor concentração do contaminante nos solos com maior teor de matéria orgânica devido à forte atracção que os contaminantes têm pela matéria orgânica do solo em detrimento da dissolução na fase aquosa do solo.

A Figura 3.9 mostra a evolução da concentração dos contaminantes na fase sólida e líquida não aquosa do solo com o aumento da contaminação em dois solos com diferentes teores de matéria orgânica (0 e 24%).

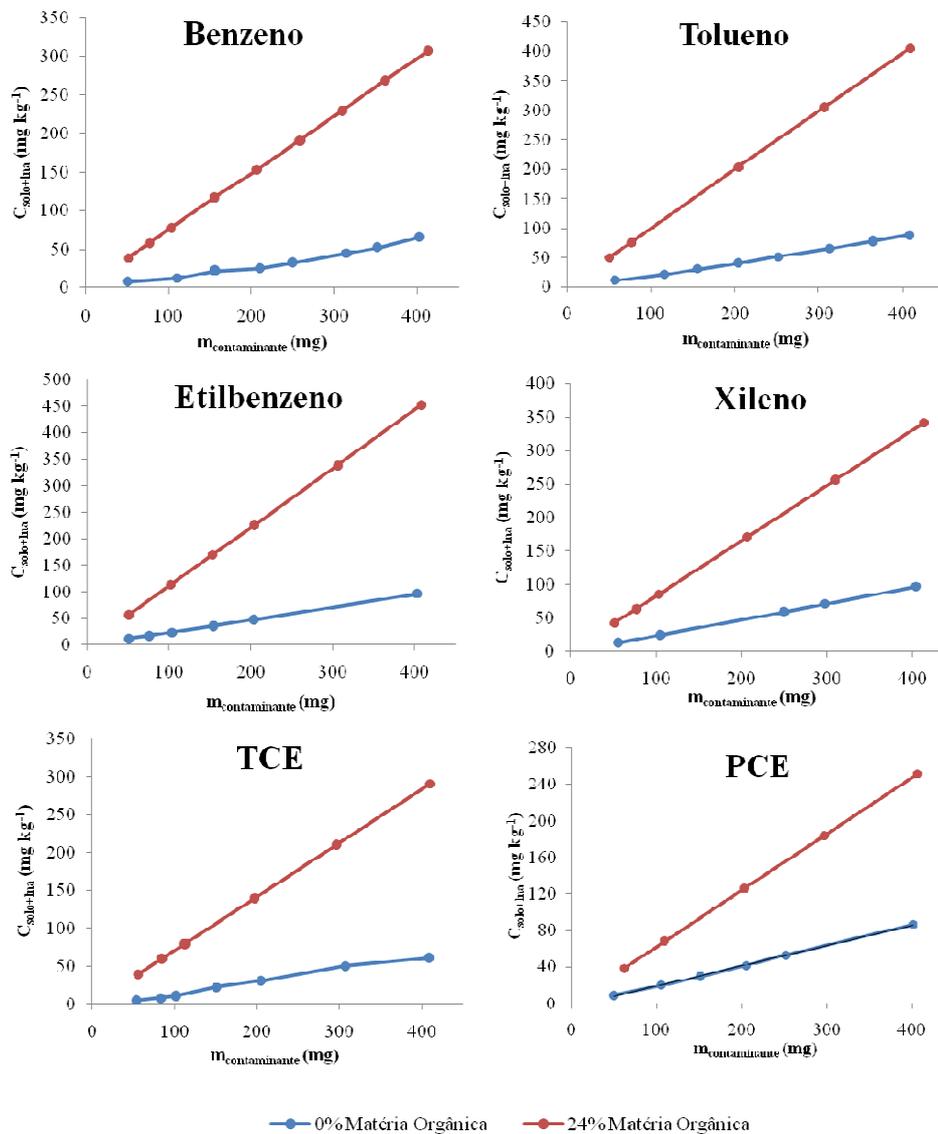


Figura 3.9 – Evolução da concentração dos diversos contaminantes na fase sólida e líquida não aquosa do solo com o aumento da contaminação em solos com diferentes teores de matéria orgânica (0 e 24%).

A matéria orgânica de um solo é a maior responsável pelos fenómenos de adsorção de contaminantes ao solo. Quanto maior for o teor de matéria orgânica de um solo maior é a quantidade de contaminante que fica adsorvida ao solo e, conseqüentemente, maior é a concentração do contaminante na fase sólida e líquida não aquosa, como se comprova pela Figura 3.9.

O ajuste dos dados experimentais, obtidos nos estudos dos solos com diferentes teores de matéria orgânica, aos modelos de Freundlich, Langmuir e BET foi realizado e os resultados encontram-se ilustrados nas Tabelas 3.16 a 3.21. Foram usadas, nestes ajustes, as equações e a simbologia utilizada nos ajustes efectuados aos solos arenosos.

Tabela 3.16 – Benzeno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{1,4}	0,998	0,0145-0,0332	323	0,206	0,988	0,0048-0,0247	1,25	0,00591	0,998	0,0145-0,0332	0,186	41,6
P _{2,14}	0,957	0,00100-0,00926	895	0,264	0,995	0,00100-0,0126	0,781	0,0321	0,960	0,00100-0,00418	0,194	146
P _{4,24}	0,977	0,00320-0,0129	2415	0,234	0,976	0,00123-0,0178	0,654	0,0637	0,973	0,00320-0,0129	0,229	285

Tabela 3.17 – Tolueno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{1,4}	0,824	0,00279-0,0106	1202	0,0783	0,990	0,0279-0,411	1,01	0,0124	0,832	0,00279-0,0106	0,0738	43,0
P _{2,14}	Sem ajuste : ajuste sem significado				0,986	0,00027-0,0183	0,568	0,119	0,970	0,00027-0,0106	0,0597	799
P _{4,24}	1,00	0,00179-0,0116	12297	0,491	0,965	0,00048-0,0116	0,917	0,00124	1,00	0,00179-0,0116	0,481	427

R - Coeficiente de correlação, p - pressão parcial, p₀ - pressão de vapor, x_m - capacidade adsorvida na monocamada, B,K,n e c - constantes empíricas.

Tabela 3.18 – Etilbenzeno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{1,4}	0,946	0,00086-0,0401	3433	0,227	0,987	0,00086-0,0401	0,719	0,0288	0,953	0,00086-0,0401	0,209	41,8
P _{2,14}	0,987	0,00059-0,00448	28583	0,116	0,992	0,00059-0,0139	0,746	0,00777	0,987	0,00059-0,00448	0,114	322
P _{4,24}	0,947	0,00039-0,00868	33912	0,271	0,981	0,00279-0,00868	0,800	0,00236	0,949	0,00039-0,00868	0,267	383

Tabela 3.19 – Xileno: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{1,4}	0,991	0,00742-0,0673	1339	0,252	0,995	0,00577-0,0673	0,813	0,0204	0,995	0,00742-0,0673	0,203	15,6
P _{2,14}	0,987	0,00154-0,0117	12483	0,198	0,989	0,00154-0,0149	0,709	0,0117	0,869	0,00211-0,0149	0,293	69,1
P _{4,24}	0,992	0,00586-0,0246	3711	0,371	0,975	0,00103-0,0472	0,714	0,0129	0,993	0,00586-0,0246	0,340	37,7

R - Coeficiente de correlação, p - pressão parcial, p₀ - pressão de vapor, x_m - capacidade adsorvida na monocamada, B,K,n e c - constantes empíricas.

Tabela 3.20 – TCE: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{1,4}	0,974	0,00091-0,00703	2287	0,0691	0,986	0,00091-0,0114	0,741	0,0848	0,975	0,00091-0,00703	0,0679	211
P _{2,14}	Sem ajuste : ajuste sem significado				0,986	0,00134-0,0118	1,18	0,00136	Sem ajuste : ajuste sem significado			
P _{4,24}	0,999	0,00018-0,00082	32955	0,113	0,985	0,00018-0,00353	0,671	0,0175	0,999	0,00018-0,00082	0,113	2986

Tabela 3.21 – PCE: dados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos de adsorção para cada solo húmico com diferentes teores de humidade e matéria orgânica.

	Langmuir				Freundlich				BET			
	R	Gama linearidade (p/p ₀)	B	x _m (g kg ⁻¹)	R	Gama linearidade (p/p ₀)	n	K	R	Gama linearidade (p/p ₀)	x _m (g kg ⁻¹)	c
P _{1,4}	0,959	0,00105-0,0176	5816	0,108	0,999	0,00105-0,0176	0,662	0,0597	0,967	0,00105-0,0104	0,105	129
P _{2,14}	0,907	0,00037-0,00838	17338	0,109	0,932	0,00037-0,00838	0,332	0,752	0,988	0,00037-0,00838	0,108	380
P _{4,24}	0,978	0,00076-0,00134	7261	0,349	0,985	0,00045-0,00134	0,704	0,0118	0,981	0,00076-0,00134	0,340	162

R - Coeficiente de correlação, p - pressão parcial, p₀ - pressão de vapor, x_m - capacidade adsorvida na monocamada, B,K,n e c - constantes empíricas.

Dos resultados apresentados nas Tabelas, um primeiro facto que pode ser salientado é o maior número de ajustes conseguidos entre os dados experimentais e os modelos referidos, relativamente aos solos arenosos. O modelo de Freundlich continuou a ser o que se ajustou a mais casos enquanto o modelo de Langmuir foi o que se ajustou a menos casos. Por se tratar de solos húmicos, logo com elevada capacidade de adsorção, o parâmetro x_m , como seria de esperar, tem valores superiores quando comparado com os solos arenosos.

O aumento do número de ajustes e os valores mais elevados de x_m estão relacionados com a natureza dos solos utilizados; o facto de terem teores de matéria orgânica mais elevados faz com que ocorra uma adsorção muito mais intensa de contaminantes e um aumento real da capacidade de adsorção dos solos. Ao contrário do observado nos solos arenosos (onde, de acordo com a Tabela 3.15, quase 90% dos casos apresentavam condição não favoráveis à adsorção), os solos húmicos apresentaram cerca de 17% de casos onde a adsorção não era favorável, como se comprova pela Tabela 3.22.

Tabela 3.22 – Relação entre o inverso da constante de Freundlich n , o tipo de curva, a favorabilidade da adsorção e o número de casos identificados para cada nível.

$1/n$	Tipo de curva da isotérmica	Nível de favorabilidade	nº casos
$1/n < 0.01$	Pseudo-rectangular	Pseudo-irreversível	0
$0.01 < 1/n < 0.1$	Crescimento abrupto	Fortemente favorável	0
$0.1 < 1/n < 0.5$	Crescimento suave	Favorável	1
$0.5 < 1/n < 1$	Pseudo-linear	Pseudo-linear	14
$1/n = 1$	Linear	Linear	0
$1/n > 1$	Convexa	Não favorável	3

De acordo com os dados obtidos através do modelo de BET e de Langmuir foi possível confirmar que o aumento do teor de matéria orgânica origina um aumento da quantidade de contaminante adsorvida ao solo e conseqüentemente do valor de x_m . A formação de uma fase líquida não aquosa do contaminante (identificada através do afastamento dos dados experimentais aos modelos ensaiados) foi verificada nos casos onde as quantidades de contaminante eram mais elevadas. Em alguns casos a formação desta fase não chegou mesmo a ser identificada.

Concluindo, podemos afirmar que os solos húmicos apresentam uma capacidade de adsorção de compostos orgânicos muito superior à observada nos solos arenosos (0% de matéria orgânica). A capacidade é directamente proporcional ao teor de matéria

orgânica o que significa que em solos com teores de matéria orgânica elevados o contaminante vai-se fixar maioritariamente na fase sólida do solo em detrimento de todas as outras.

3.3.4 ISOTÉRMICAS PARA O CÁLCULO DA EFICIÊNCIA

Como foi referido anteriormente, a elaboração das isotérmicas tinha como objectivo central a sua utilização para o cálculo da quantidade de contaminante que permaneceu no solo após a remediação por Extracção de Vapor. Estas isotérmicas relacionam a concentração do contaminante na fase gasosa, obtida por cromatografia gasosa após o estabelecimento de condições de equilíbrio nas colunas de solo, com a massa total de contaminante que se encontra na matriz do solo.

Foram elaboradas isotérmicas para cada solo (preparados e reais) e para cada contaminante utilizado. Para cada um destes casos foi determinada a linha de tendência que melhor se ajustava aos valores experimentais para que o valor da quantidade de contaminante no solo, após a extracção, fosse obtido de um modo sistemático. Os dados experimentais e as respectivas linhas de tendência para os casos dos solos preparados são apresentados da Figura 3.10 à Figura 3.16. O mesmo procedimento foi seguido para os solos reais, apresentando-se os resultados nas Figuras 3.17 a 3.26.

A quantidade de contaminante que após cada extracção de vapor permanecia no solo (m_{rem}) foi calculada exclusivamente através do valor de C_{gas} determinado no novo equilíbrio do solo obtido após a remediação. Com o valor de m_{rem} e utilizando a equação 3.5 calculou-se a eficiência (η) da extracção de vapor:

$$\eta = \frac{m_{total} - m_{rem}}{m_{total}} \times 100 \quad (3.5)$$

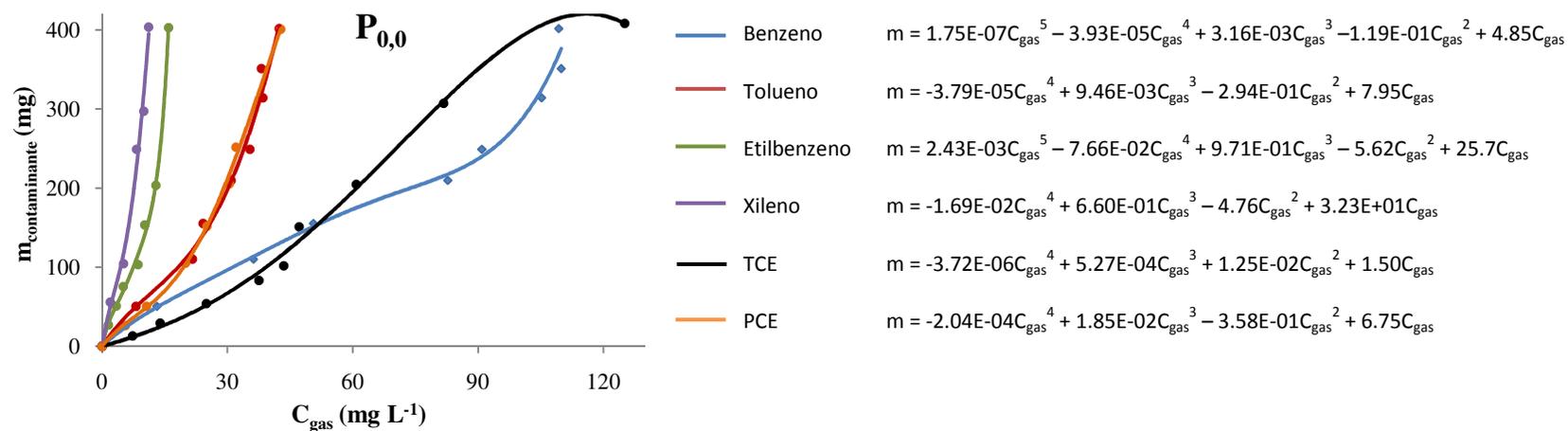


Figura 3.10 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P_{0,0}.

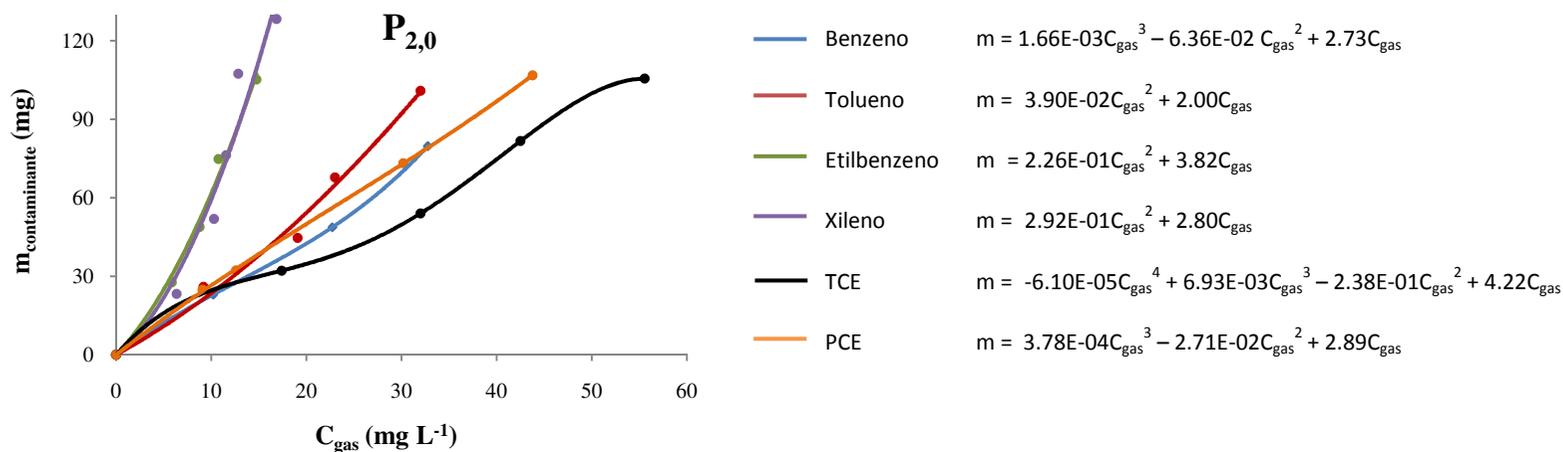


Figura 3.11 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P_{2,0}.

Previsão do tempo de remediação de solos contaminados usando a Extracção de Vapor

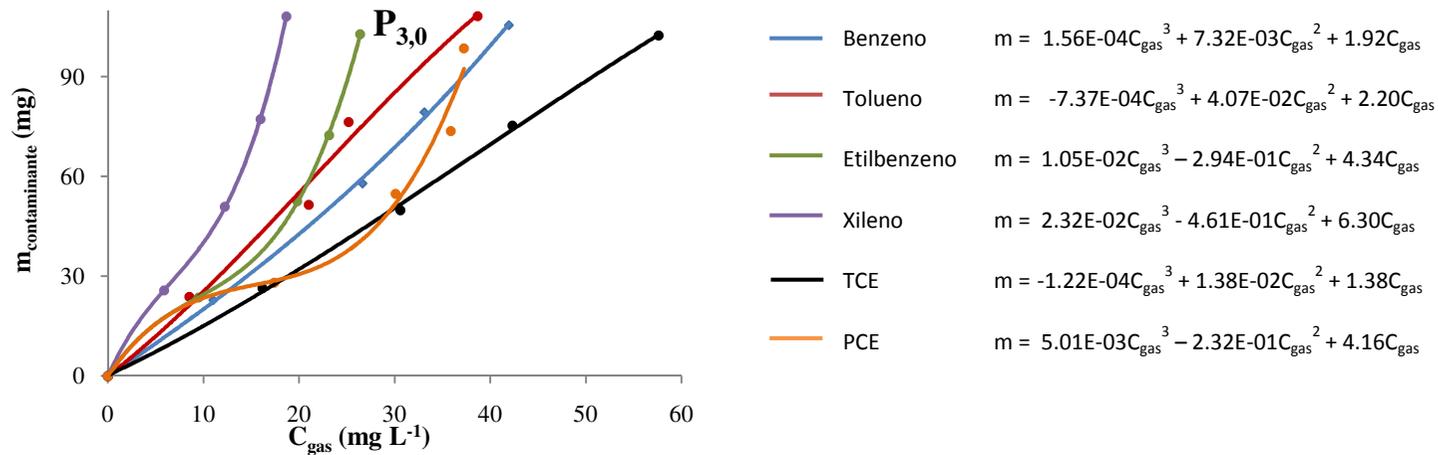


Figura 3.12 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P_{3,0}.

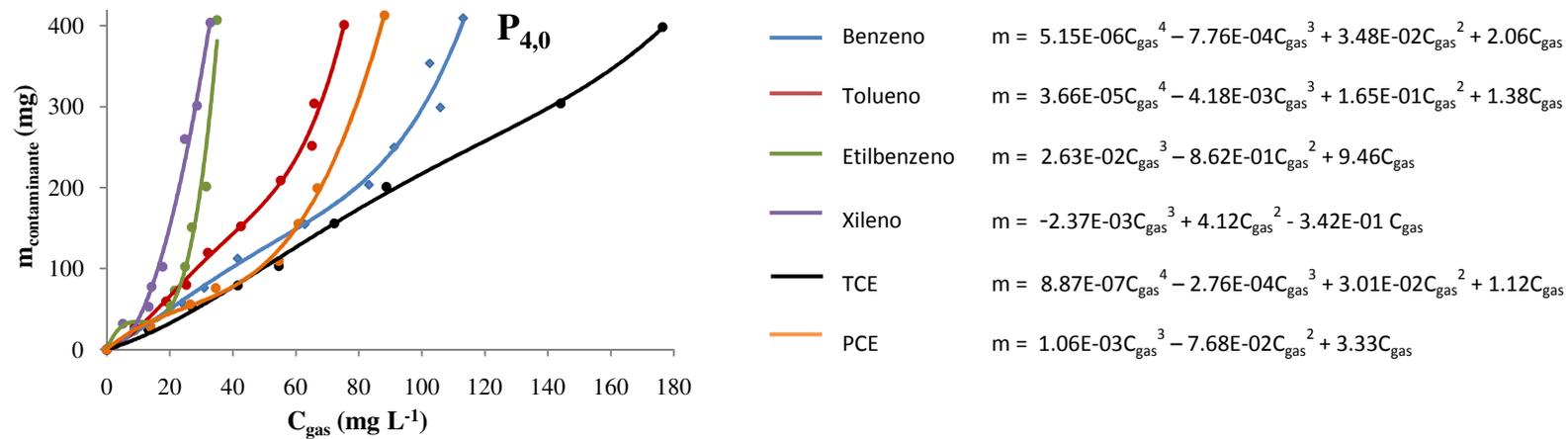


Figura 3.13 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P_{4,0}.

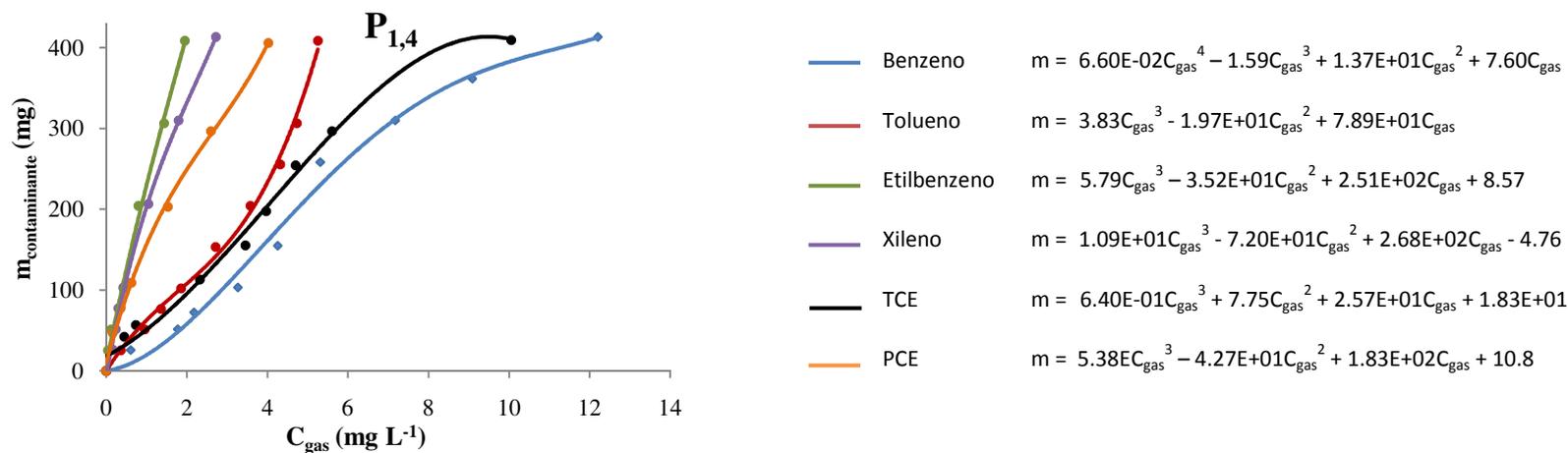


Figura 3.14 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P_{1,4}.

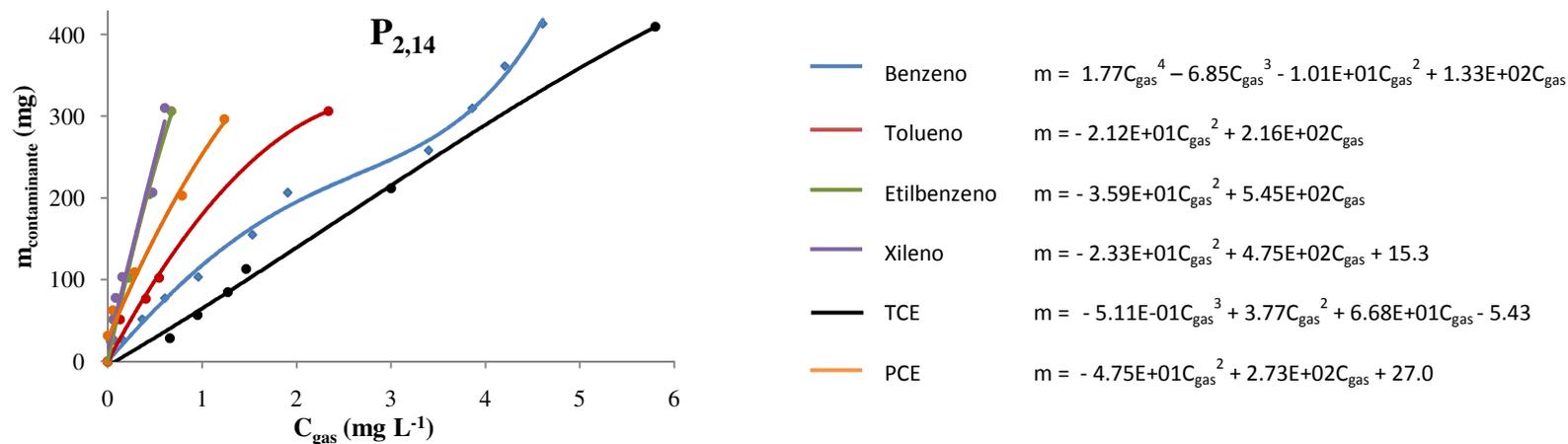


Figura 3.15 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P_{2,14}.

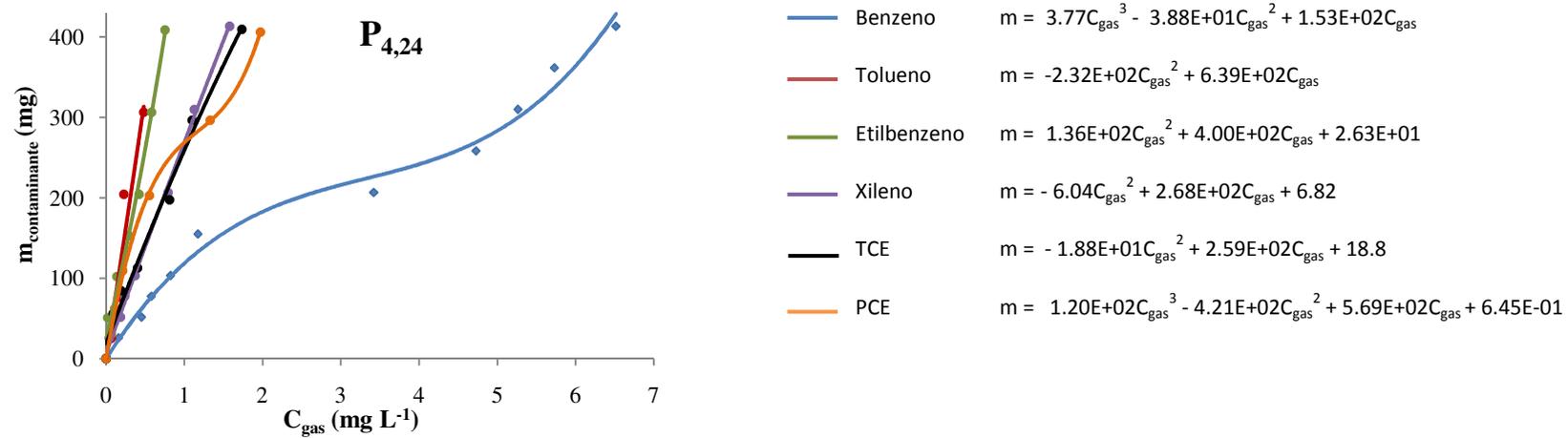


Figura 3.16 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo P_{4,24}.

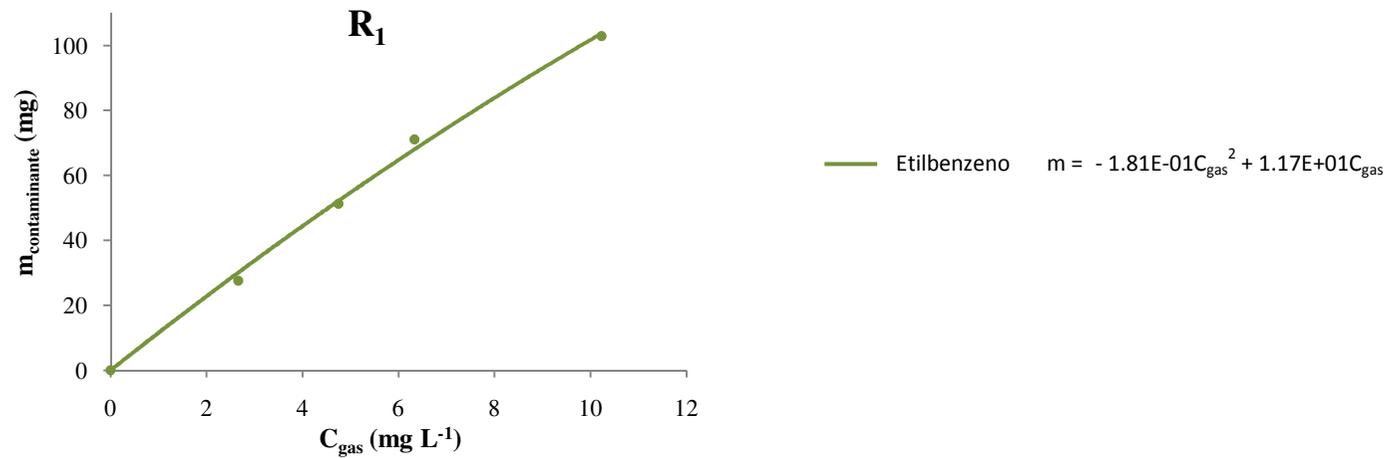


Figura 3.17 – Isotérmica utilizada para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R₁.

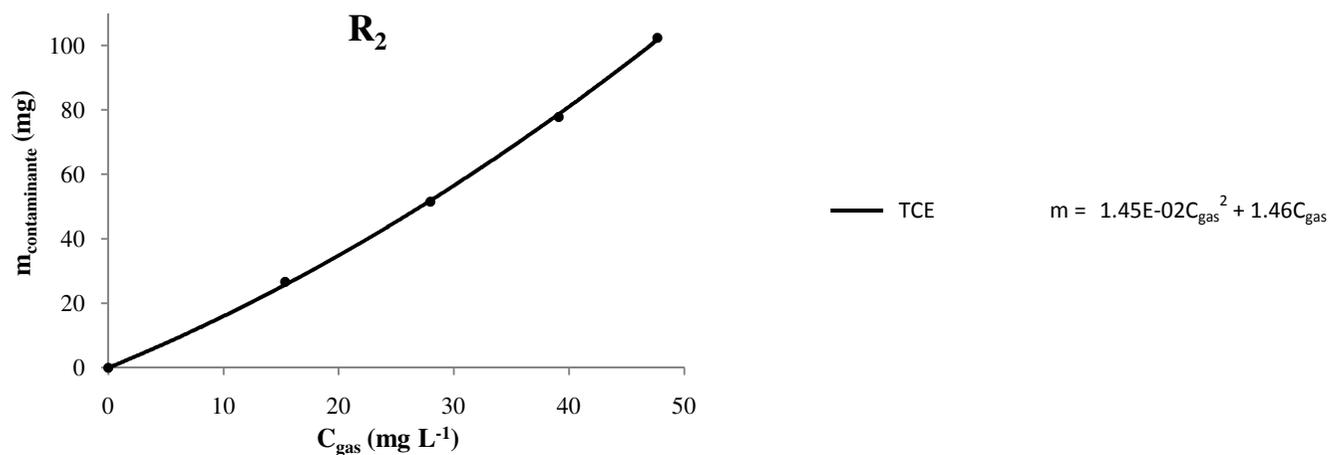


Figura 3.18 – Isotérmica utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R₂.

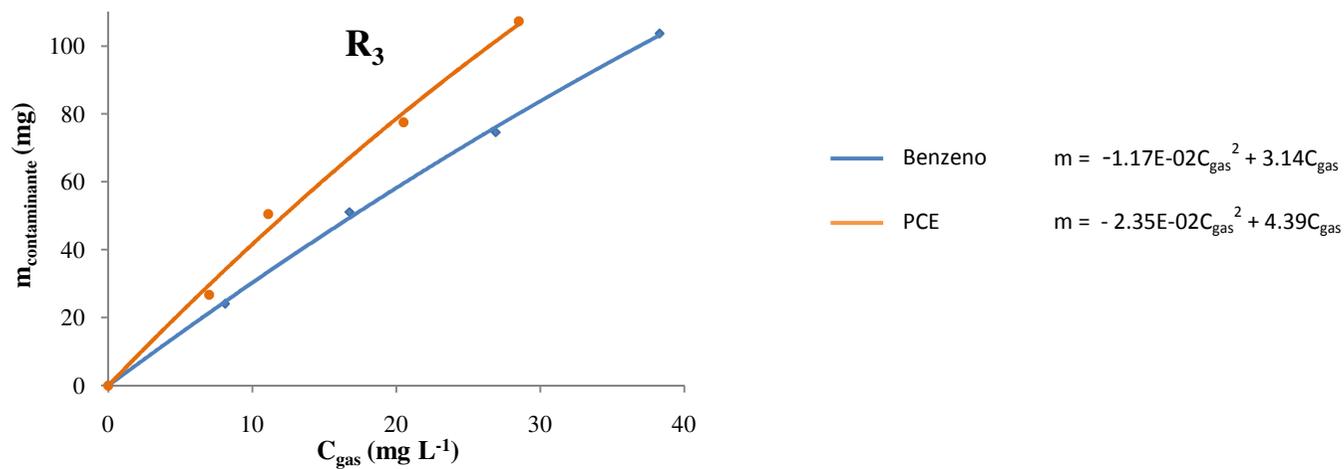


Figura 3.19 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R₃.

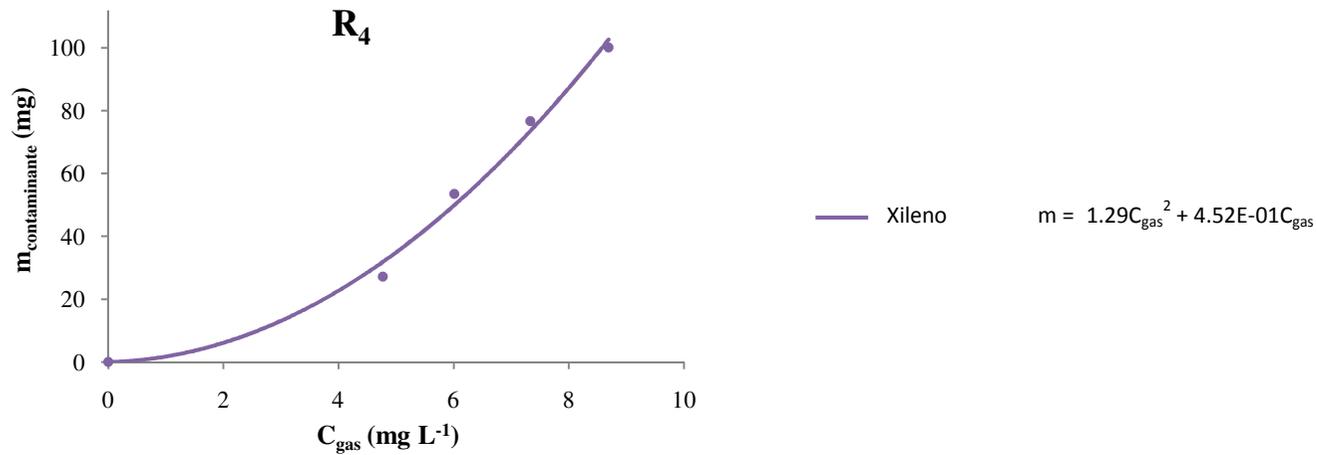


Figura 3.20 – Isotérmica utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R₄.

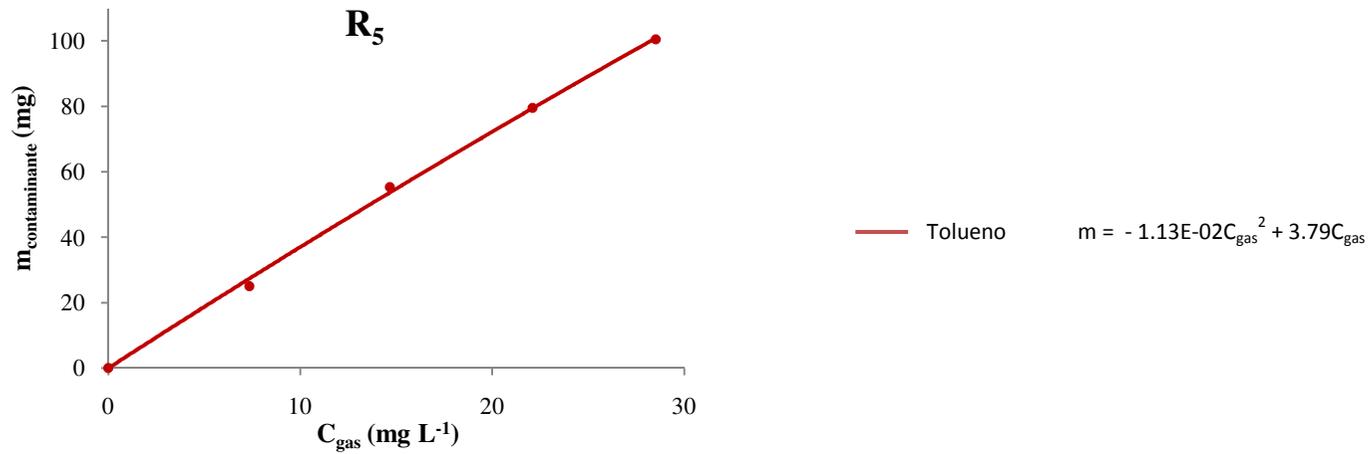


Figura 3.21 – Isotérmica utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R₅.

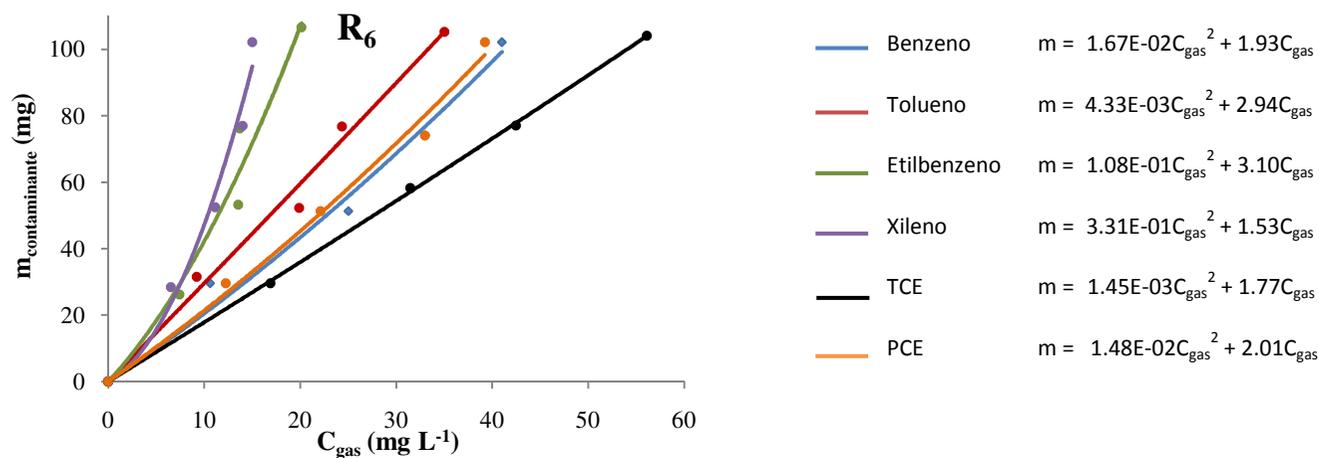


Figura 3.22 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R₆.

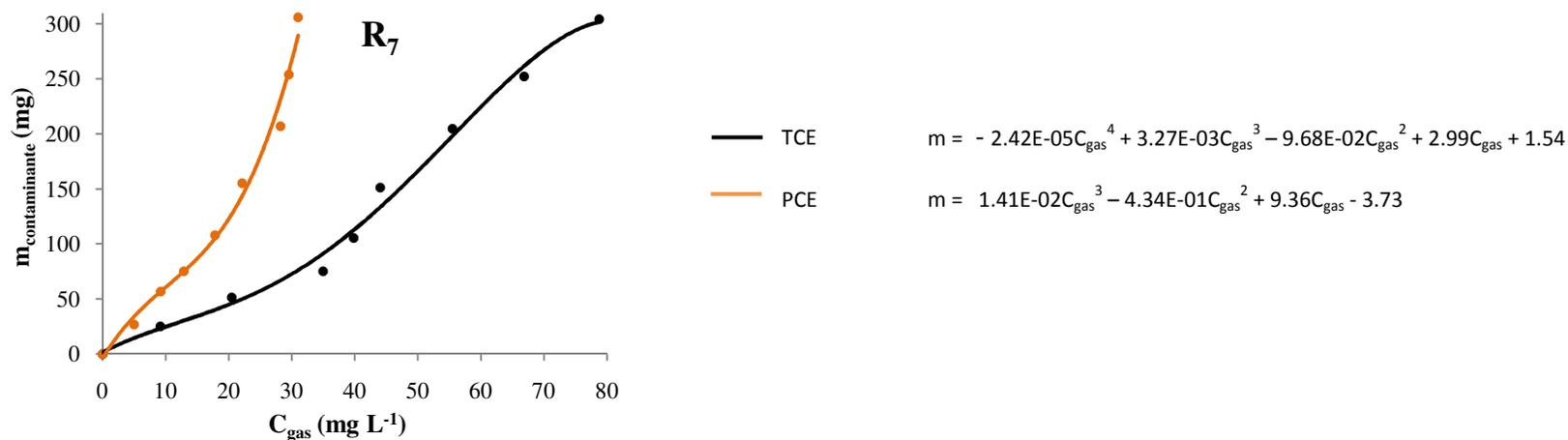


Figura 3.23 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R₇.

Previsão do tempo de remediação de solos contaminados usando a Extracção de Vapor

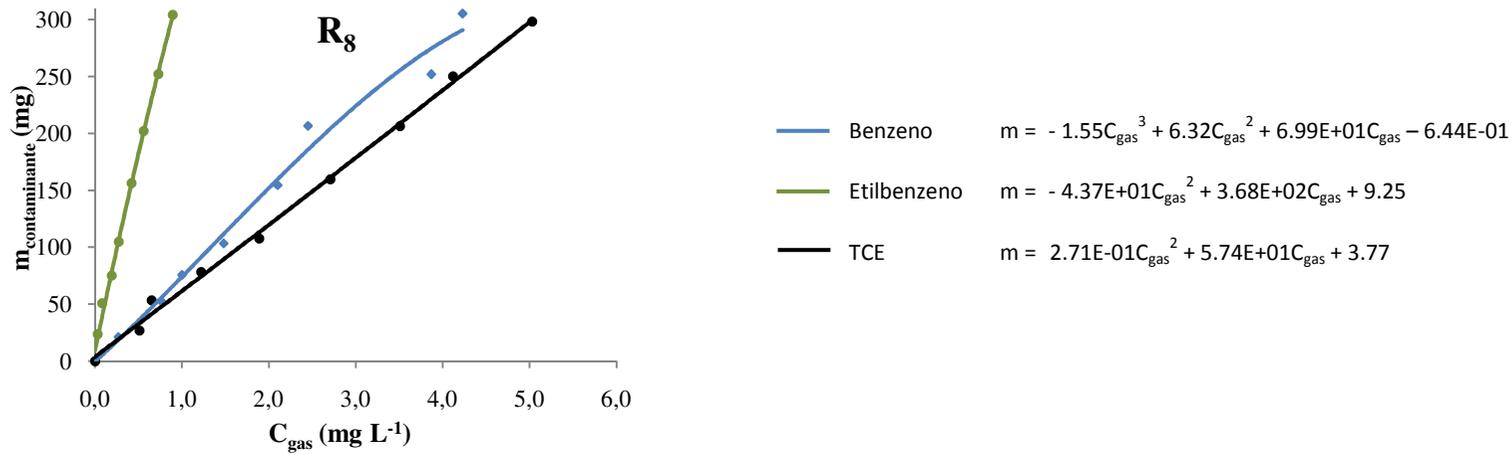


Figura 3.24 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R₈.

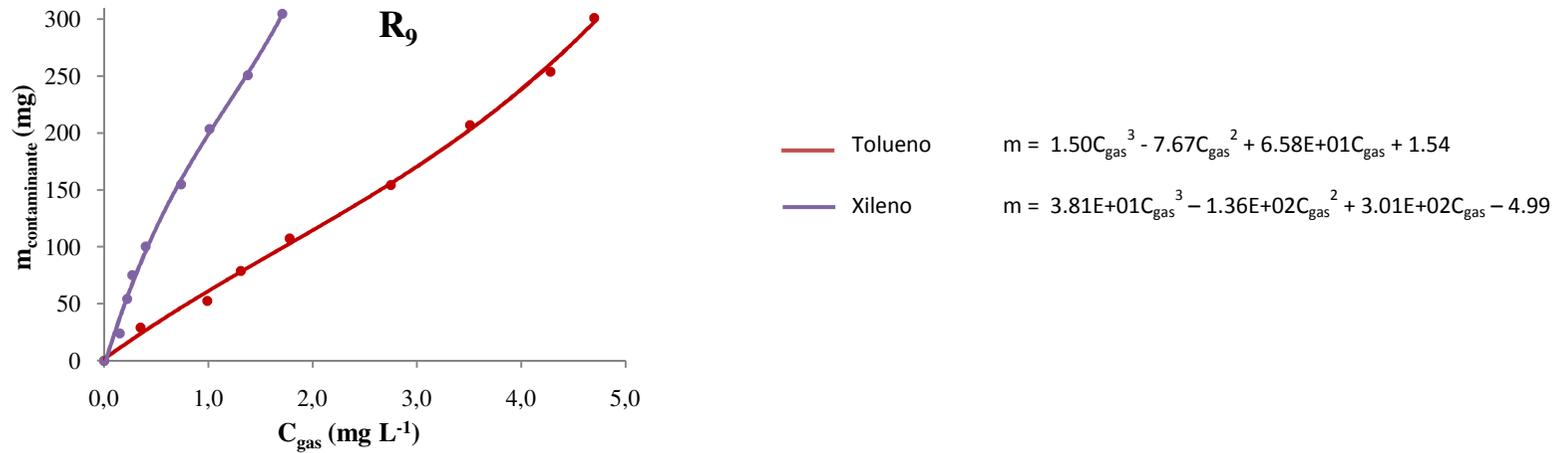


Figura 3.25 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R₉.

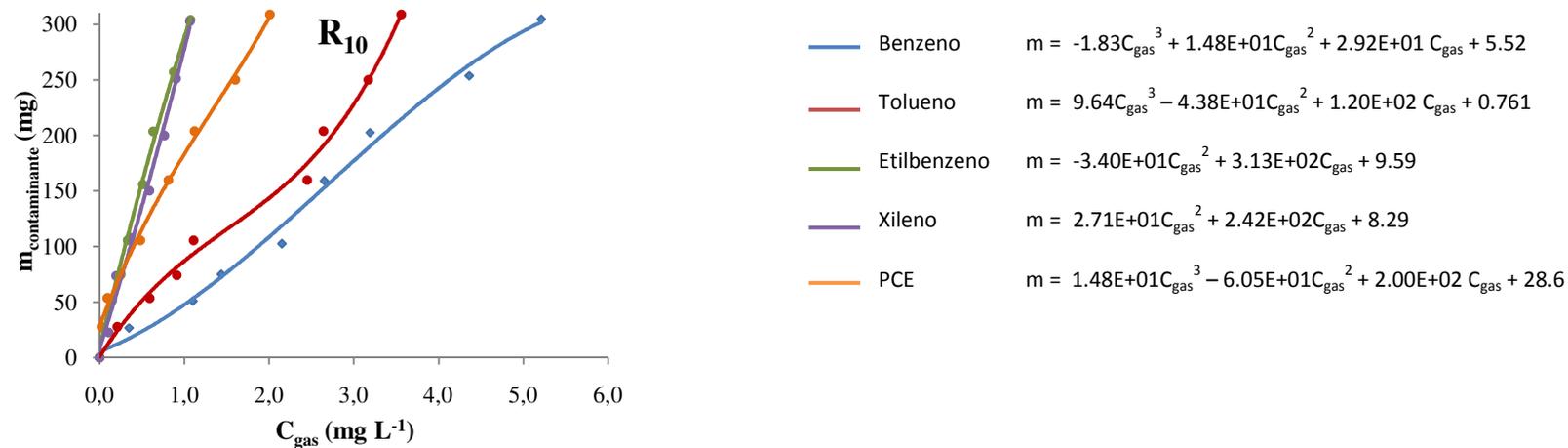


Figura 3.26 – Isotérmicas utilizadas para o cálculo de eficiências das EVs realizadas no solo R₁₀.

A partir das isotérmicas obtidas foi possível calcular as eficiências das EVs efectuadas em qualquer um dos solos (preparados e reais), resultados que serão analisados subcapítulo 3.4.

3.3.5 PREVISÃO DA DISTRIBUIÇÃO DOS CONTAMINANTES NO SOLO

3.3.5.1 SOLOS COM DIFERENTES TEORES DE HUMIDADE

O conhecimento da distribuição do contaminante na matriz do solo é de extrema importância pois permite conhecer o modo como o contaminante se encontra ligado ao solo, avaliar a sua mobilidade e disponibilidade para a remediação. Neste subcapítulo apresenta-se uma metodologia matemática simples que permite a previsão da distribuição do contaminante em solos arenosos com teores de humidade entre 0 e 4%. Os dados utilizados para o desenvolvimento desta metodologia foram os obtidos através das isotérmicas de equilíbrio. Para se obter a concentração do contaminante em cada uma das fases do solo foi necessário utilizar as Equações 3.2, 3.3 e 3.4.

A distribuição do contaminante na matriz do solo, baseada na determinação da concentração do contaminante na fase gasosa do solo é apresentada na Figura 3.27. Os diagramas apresentam a fracção do contaminante presente em cada fase do solo (gasosa, líquida, sólida e líquida não aquosa) para níveis de contaminação entre 6,25 e 25 mg Kg⁻¹ para os solos preparados e reais. Estas fracções (X) foram calculadas usando a expressão 3.6:

$$X_f = \frac{C_f \times F_f}{m_{tot}} \quad (3.6)$$

onde f representa cada uma das fases do solo, C a concentração do contaminante e F o volume (para o caso da fase gasosa ou líquida) ou a massa (para o caso da fase sólida) da respectiva fase. A interligação dos dados relativos aos solos preparados com diferentes teores de humidade originou as superfícies indicadas na Figura 3.27, nas quais se indicam os valores obtidos com os solos reais (quadrados de cor branca e preta □, ■) e a previsão da distribuição do contaminante para solos com teores de humidade similares aos reais (círculos brancos ○). Estas previsões foram calculadas através da interpolação entre os pontos obtidos com os solos reais.

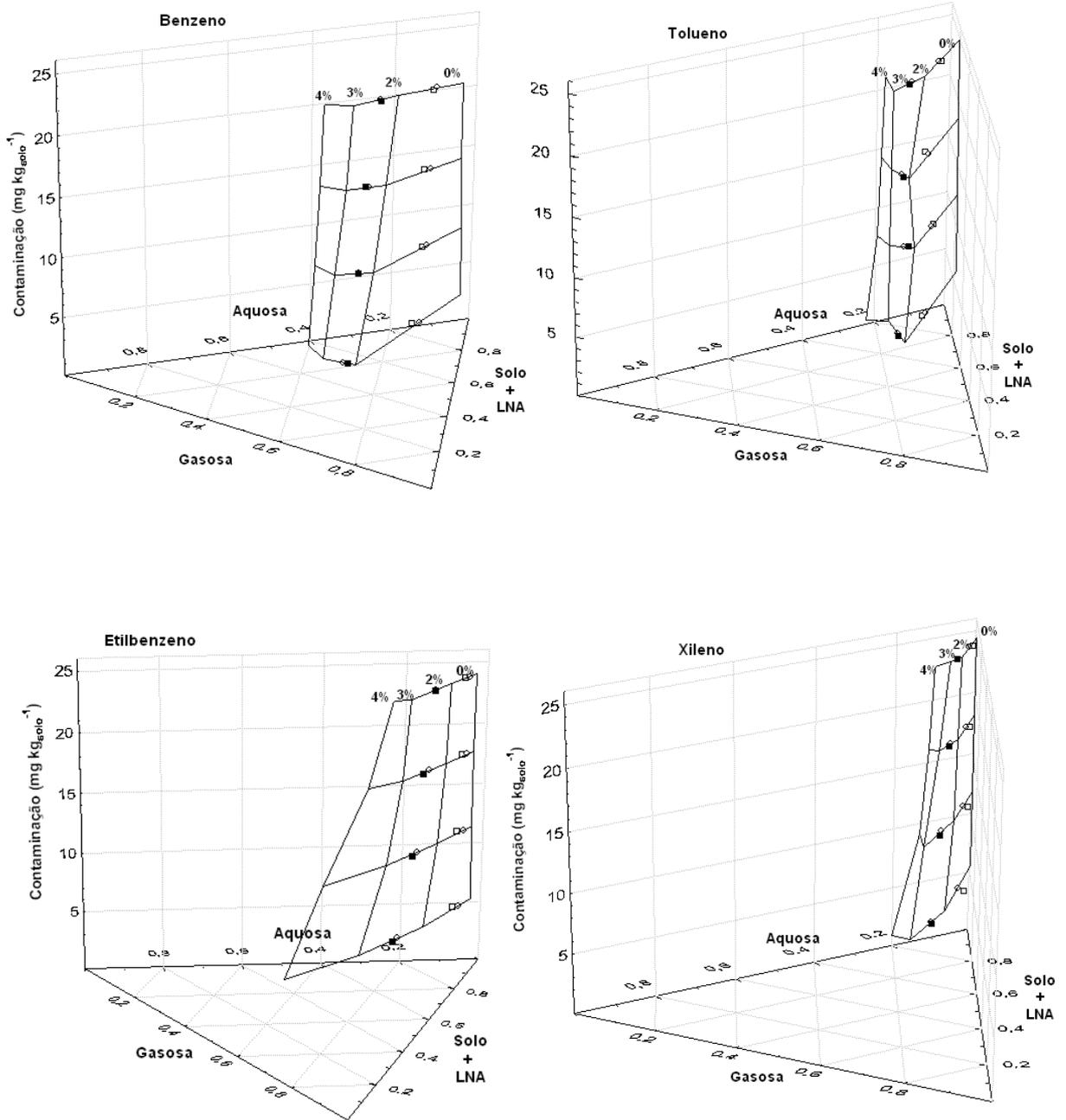


Figura 3.27 – Diagramas utilizados para a previsão da distribuição do contaminante nas diferentes fases do solo (gasosa, líquida e sólida e líquida não aquosa) em solos com diferentes teores de humidade (0, 2, 3 e 4%).

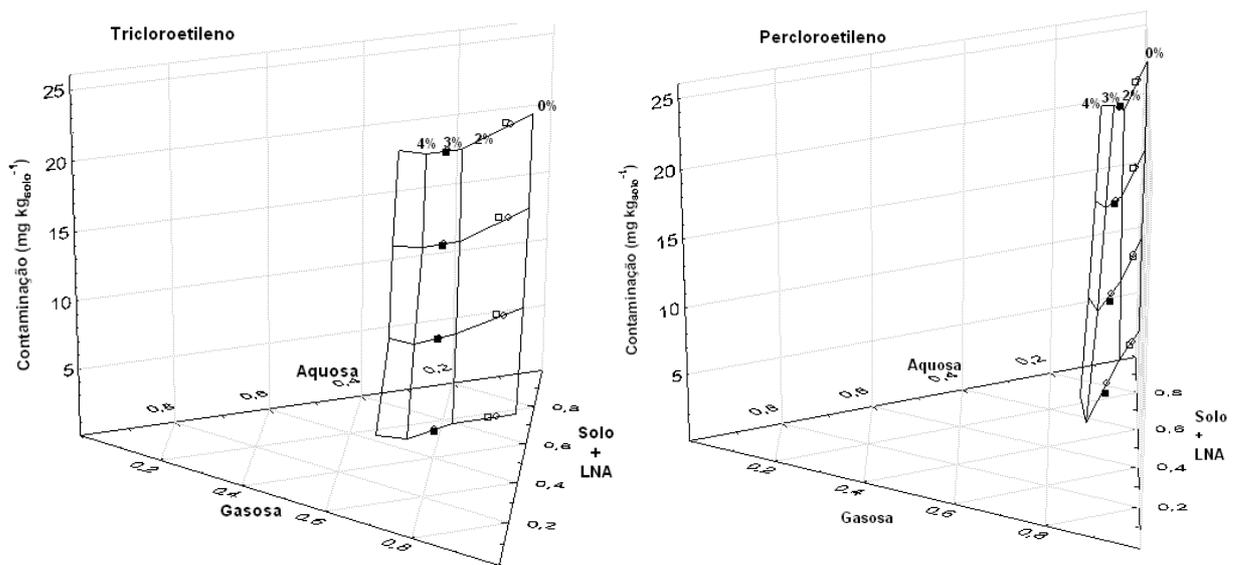


Figura 3.27 – Diagramas utilizados para a previsão da distribuição do contaminante nas diferentes fases do solo (gasosa, líquida e sólida e líquida não aquosa) em solos com diferentes teores de humidade (0, 2, 3 e 4%) (continuação).

Deste modo pode-se concluir que é possível prever a distribuição do contaminante em solos reais através de experiências realizadas com solos preparados, desde que a sua composição esteja compreendida na gama de teores de humidade, matéria orgânica e níveis de contaminação utilizada nos solos preparados.

Com os dados das distribuições dos solos reais e dos valores previstos através da Figura, foram calculados os desvios absolutos e relativos para cada uma das previsões. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 3.28 e 3.29.

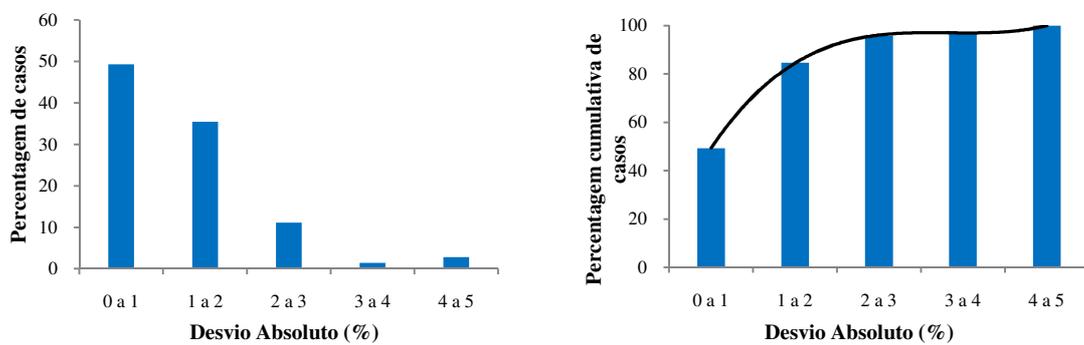


Figura 3.28 – Distribuição da percentagem de casos em função dos desvios absolutos associados em solos com diferentes teores de humidade.

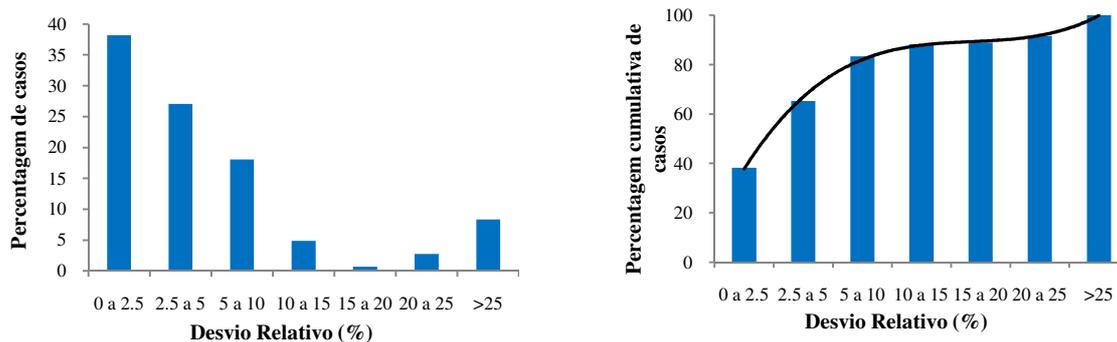


Figura 3.29 – Distribuição da percentagem de casos em função dos desvios relativos associados em solos com diferentes teores de humidade.

As Figuras mostram que os desvios absolutos associados às previsões efectuadas foram inferiores a 5%, tendo 85% dos casos, desvios absolutos inferiores a 2%. Quanto aos desvios relativos verifica-se que existe uma fatia significativa das previsões com desvios superiores a 20% (aproximadamente 11%). Estes desvios correspondem a previsões da distribuição dos contaminantes na fase aquosa, que por apresentarem valores relativamente baixos (inferiores a 8%), originam desvios relativos elevados. Um dos casos refere-se à previsão da percentagem de etilbenzeno na fase aquosa do solo com um teor de humidade de 0,5%. O valor previsto foi de 1,0% e o valor real obtido foi de 2,0%. A diferença de 1,0 % observada corresponde a um desvio relativo de 100%.

Podemos então concluir que este tipo de metodologia mostrou-se bastante eficaz na previsão da distribuição de contaminantes em solos arenosos com diferentes teores de humidade. A optimização desta metodologia passará pela utilização de ferramentas matemáticas mais complexas e eficazes que permitam o desenvolvimento de um modelo matemático que agilize o processo de cálculo.

3.3.5.2 SOLOS COM DIFERENTES TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA

Neste subcapítulo apresenta-se os resultados obtidos para a previsão da distribuição do contaminante em solos com diferentes teores de matéria orgânica (compreendidos entre 0 e 24%). Para isso procedeu-se de modo semelhante ao utilizado no subcapítulo anterior, utilizando diagramas semelhantes e a mesma simbologia. Os diagramas apresentados na Figura 3.30 indicam a percentagem do contaminante presente em cada fase do solo (gasosa, líquida, sólida e líquida não aquosa) para níveis de contaminação entre 6,25 e 25 mg Kg⁻¹ dos solos preparados e reais.

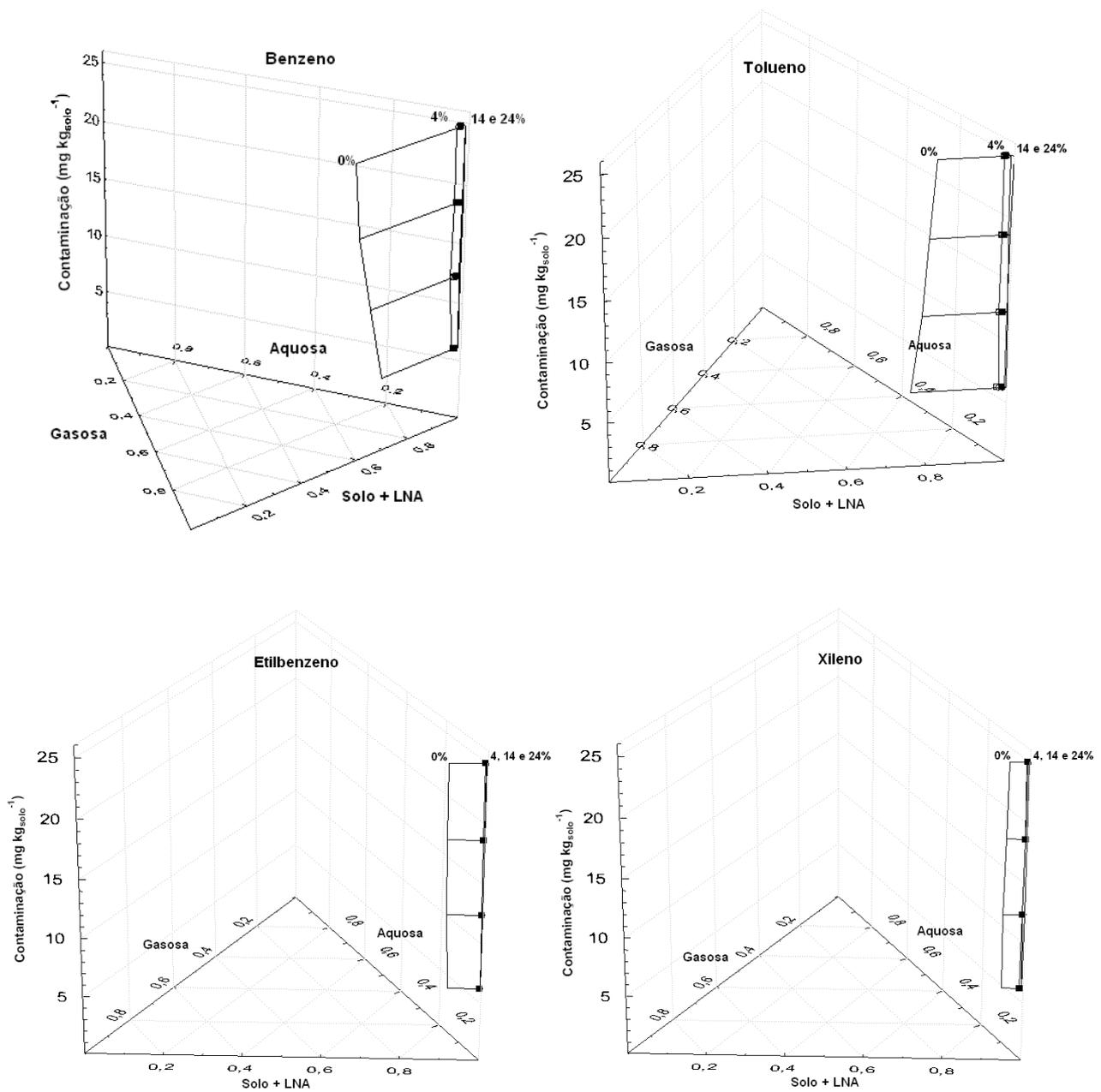


Figura 3.30 – Diagramas utilizados para a previsão da distribuição do contaminante nas diferentes fases do solo (gasosa, líquida e sólida e líquida não aquosa) em solos com diferentes teores de matéria orgânica (0, 4, 14 e 24%).

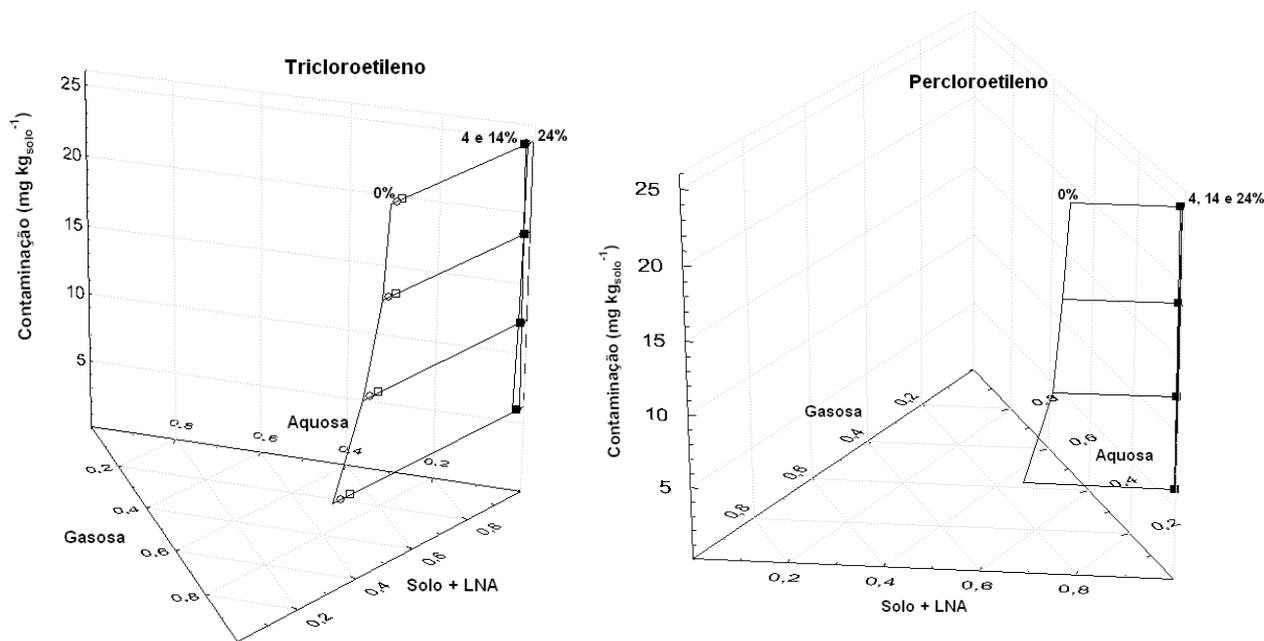


Figura 3.30 – Diagramas utilizados para a previsão da distribuição do contaminante nas diferentes fases do solo (gasosa, líquida e sólida e líquida não aquosa) em solos com diferentes teores de matéria orgânica (0, 4, 14 e 24%) (continuação).

Da Figura 3.30 verifica-se que a presença de matéria orgânica no solo altera completamente a distribuição dos contaminantes, observando-se uma concentração dos contaminantes na fase sólida e líquida não aquosa do solo que atinge valores acima dos 95%. Isto deve-se à capacidade da matéria orgânica do solo adsorver contaminantes e fixá-los ao solo. Como no subcapítulo anterior, calcularam-se os desvios absolutos e relativos. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 3.31 e 3.32.

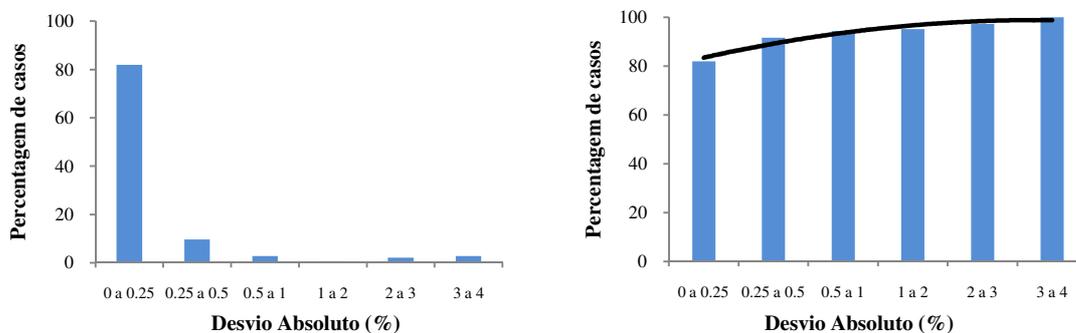


Figura 3.31 – Distribuição da percentagem de casos em função dos desvios absolutos associados em solos com diferentes teores de matéria orgânica.

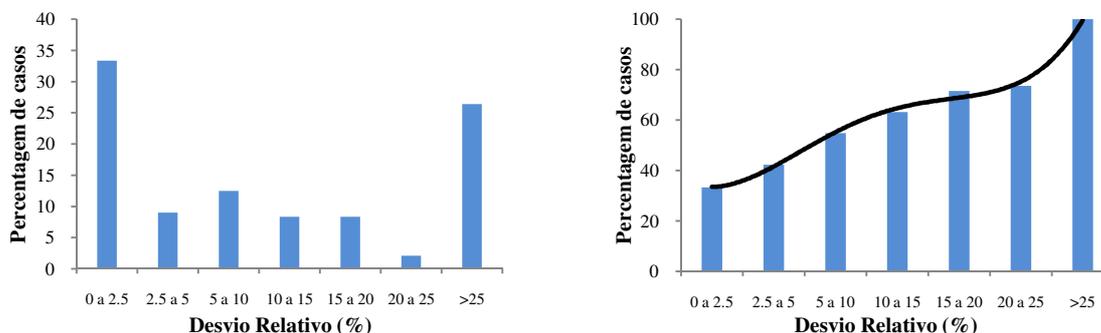


Figura 3.32 – Distribuição da percentagem de casos em função dos desvios relativos associados em solos com diferentes teores de matéria orgânica.

A Figura 3.31 mostra que, em na grande maioria dos casos, os valores previstos apresentaram desvios inferiores a 1%. Este facto pode ser justificado pela quase totalidade do contaminante se encontrar na fase sólida (acima dos 95%) o que permitiu previsões de distribuição mais exactas. Porém, a Figura 3.32 mostra um comportamento diferenciado desvio relativo com um número significativo de previsões a ter um desvio relativo superior a 25%. Este facto está relacionado com as concentrações do contaminantes nas fases gasosa e aquosa serem extremamente baixas e a mínima diferença observada entre o valor previsto e o real originar desvios relativos elevados, como também foi referido no subcapítulo anterior.

No sentido de avaliar na globalidade a exactidão desta metodologia de previsão, compilaram-se os resultados obtidos em todos os solos. Os resultados apresentaram desvios que oscilaram entre o mínimo de 0,001 e o máximo de 4,96%, sendo a média dos desvios obtidos de 0,78%. Em 72% das previsões os desvios foram inferiores a 1% e 90% inferiores a 2%. Atendendo a estes resultados, pode-se concluir que esta metodologia permite uma previsão adequada da distribuição do contaminante em solos reais através de experiências realizadas com solos preparados, desde que a sua composição esteja compreendida na gama de teores de humidade, matéria orgânica e níveis de contaminação utilizada nos solos preparados.

3.4. EXTRACÇÕES DE VAPOR

As EVs foram realizadas em todos os solos, preparados e reais, contaminados separadamente com os seis contaminantes e utilizando, para cada solo e para cada contaminante, quatro fluxos de ar, cujos valores estão sempre indicados em condições normais de pressão e temperatura (PTN). Para cada extracção de vapor realizada foi calculado o tempo de remediação (t_r), o volume de ar que foi utilizado na remediação (V) e a eficiência do processo (η).

No subcapítulo 3.4.1 são apresentados os resultados obtidos nas EVs efectuadas nos solos arenosos preparados ($P_{0,0}$; $P_{2,0}$; $P_{3,0}$ e $P_{4,0}$) e arenosos reais (R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 e R_6) enquanto no subcapítulo 3.4.2 são apresentados os resultados com os solos húmicos preparados ($P_{1,4}$; $P_{2,4}$ e $P_{4,24}$) e reais (R_7 , R_8 , R_9 , R_{10}) todos estes com os diferentes fluxos de ar e contaminados com os seis contaminantes. Os dados obtidos nestes ensaios serviram para a construção e validação da rede neuronal artificial que permite a previsão desses parâmetros para qualquer extracção de vapor, como se analisará em 3.5.

3.4.1 SOLOS ARENOSOS

3.4.1.1 SOLOS ARENOSOS PREPARADOS E CONTAMINADOS COM BENZENO

Cada extracção de vapor foi realizada após contaminação do solo com 1,0 g de contaminante, neste caso o benzeno, e utilizando quatro gamas de fluxo de ar: 18, 9, 4,5 e 2,2 L h⁻¹. As Figuras 3.33 a 3.36 ilustram a variação da concentração de benzeno na emissão gasosa, à saída da coluna (Figura 2.2) durante o tempo de remediação dos solos preparados $P_{0,0}$, $P_{2,0}$, $P_{3,0}$ e $P_{4,0}$. Destas Figuras é possível identificar duas fases distintas na evolução da concentração: uma com elevada eficiência de extracção, que corresponde à fase inicial da extracção durante a qual as concentrações de benzeno são mais elevadas, sendo possível extrair quantidades elevadas de contaminante em pouco tempo; a fase seguinte tem uma eficiência reduzida sendo as concentrações de benzeno mais reduzidas o que significa que a quantidade de contaminante extraída nesta fase é muito baixa mesmo em períodos longos.

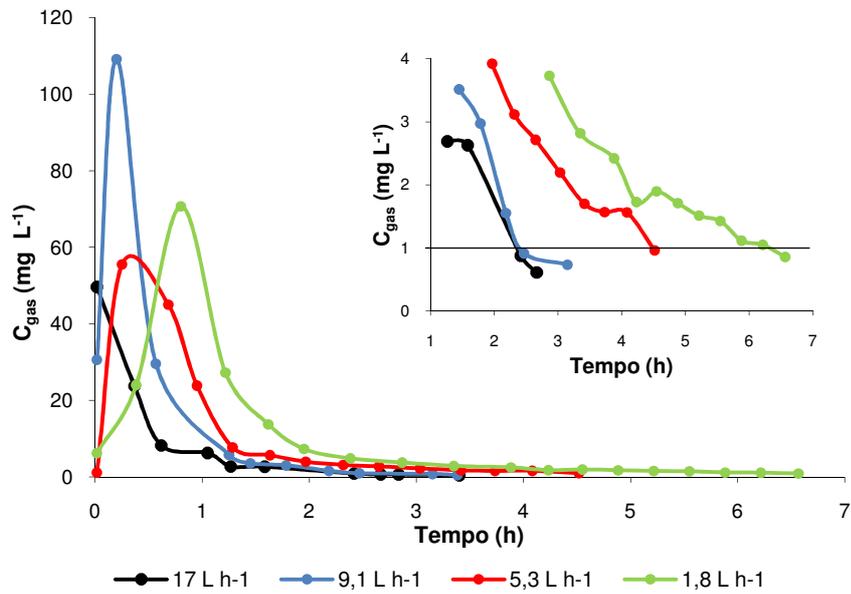


Figura 3.33 – Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado $P_{0,0}$.

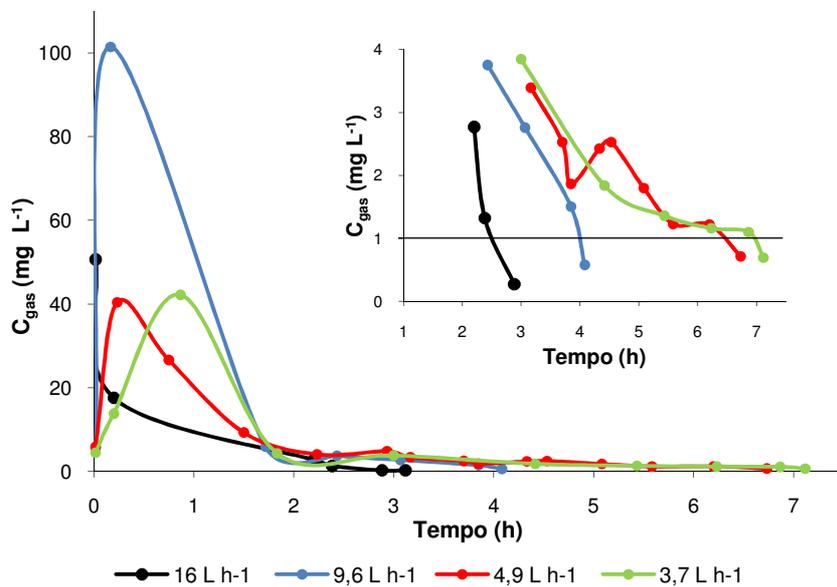


Figura 3.34 – Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado $P_{2,0}$.

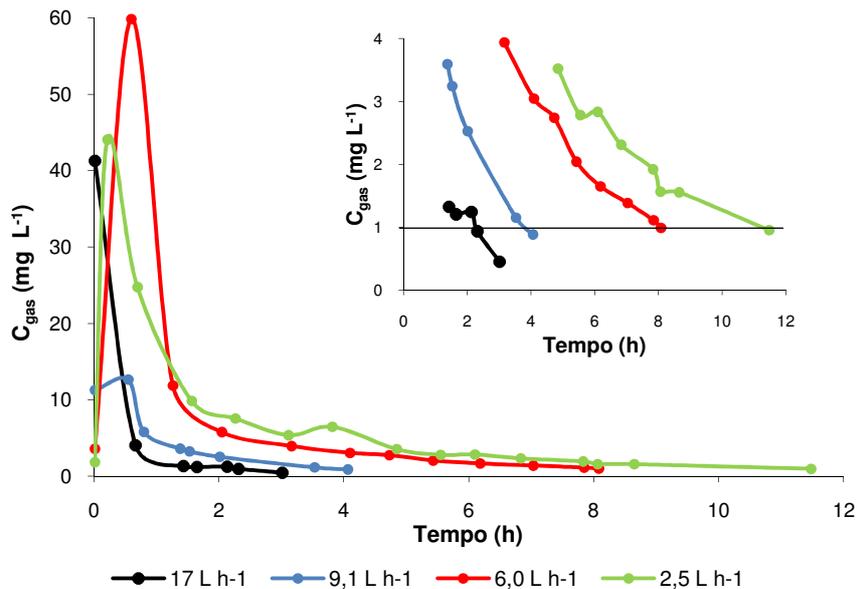


Figura 3.35 – Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P_{3,0}.

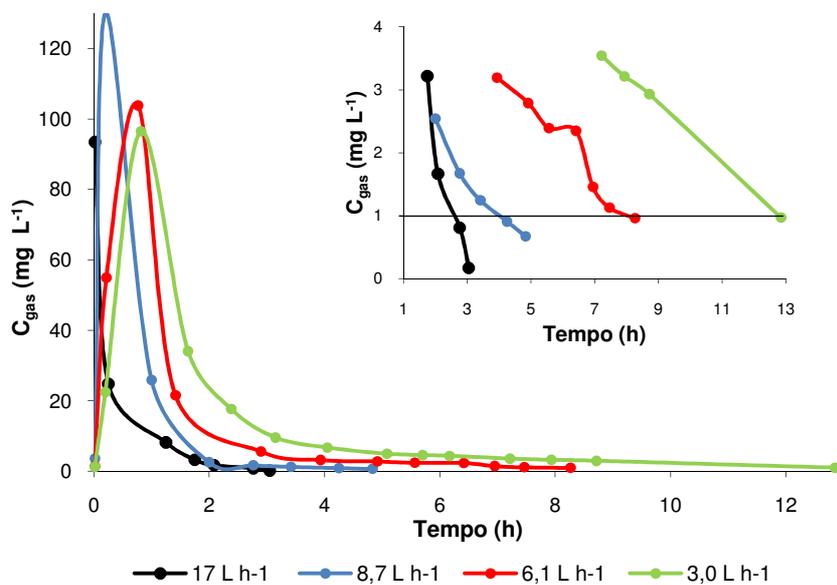


Figura 3.36 - Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P_{4,0}.

Numa primeira análise das quatro figuras anteriores pode-se concluir que o aumento do teor de humidade do solo originou remediações mais longas. Porém, a avaliação do processo de EV não pode ser centrada apenas na análise do tempo de

remediação. Neste sentido calculou-se o volume de ar usado durante a remediação e a eficiência do processo.

Na Tabela 3.23 são compilados os resultados obtidos nas extracções efectuadas em solos arenosos preparados com diferentes teores de humidade e contaminados com benzeno. O volume de ar utilizado (V_{ar}) foi calculado utilizando a Equação 3.7:

$$V_{ar} = \int Q dt \quad (3.7)$$

onde Q é o caudal de ar ($L h^{-1}$) e t o tempo (h). A eficiência do processo foi calculada através da Equação 3.5; a quantidade de contaminante retida no solo após a remediação foi determinada através do valor respectivo da concentração de benzeno na fase gasosa do solo e das expressões obtidas para as isotérmicas de equilíbrio apresentadas em 3.3.4. As células sombreadas com a mesma coloração correspondem a ensaios efectuados em solos diferentes mas com caudais de ar semelhantes, o que permite avaliar a influência do teor de humidade no processo de remediação.

Tabela 3.23 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados contaminados com benzeno.

Solo	Caudal de ar ($L h^{-1}$)	t_r (h)	V (L)	η (%)
P _{0,0}	17	2,4	43	94
	9,1	2,4	24	95
	5,3	4,5	26	94
	1,8	6,3	13	94
P _{2,0}	16	2,5	45	92
	9,6	4,0	41	95
	4,9	6,4	34	96
	3,7	6,9	28	95
P _{3,0}	17	2,3	43	93
	9,1	3,8	38	94
	6,0	8,1	53	96
	2,5	11,3	30	95
P _{4,0}	17	2,6	48	94
	8,7	4,0	38	95
	6,1	8,1	54	95
	3,0	12,8	41	97

Numa primeira análise, e atendendo à influência do caudal de ar utilizado nas EVs, podemos observar que, para o mesmo solo, uma diminuição do caudal de ar originou remediações mais longas, como era de esperar. O tempo de remediação obtido com o caudal mais baixo foi 2,6 vezes mais longo do que o obtido com o caudal mais elevado no caso do solo P_{0,0}, e de 4,9 vezes mais longo no caso do solo P_{4,0}. As eficiências de todas as extracções foram muito elevadas, (acima de 92%), tendo como valor máximo 97%. Não foi observada influência significativa do caudal de gás na eficiência da remediação, algo que pode ser explicado pela natureza do solo. Como se trata de solos arenosos, nos quais os contaminantes não estabelecem ligações fortes com as partículas do solo e ficam maioritariamente na fase gasosa do solo, a sua extracção é rápida e fácil (Albergaria et al., 2008). No entanto, observa-se que para cada solo a eficiência máxima e o menor volume de ar usado foi obtido quando foi utilizado o caudal de ar mais baixo.

Relativamente à influência do teor de humidade do solo, não foi observado efeito significativo na eficiência da EV. Quando as EVs foram realizadas com caudais mais elevados não foi verificada qualquer influência do teor de humidade em qualquer um dos parâmetros estudados (volume, eficiência e tempo de remediação). Nos ensaios realizados com caudais de ar mais baixos (inferiores a 6,2 L h⁻¹) observou-se que o aumento do teor de humidade deu origem a remediações mais longas (o tempo de remediação duplicou entre os ensaios realizados no solo P_{0,0} e P_{4,0}). Este aumento fez com que o valor do volume de ar utilizado na remediação também aumentasse. Este comportamento pode estar relacionado com o facto do aumento do teor de humidade do solo provocar a diminuição da sua porosidade criando grandes limitações à transferência de massa para a fase gasosa do solo (Albergaria et al, 2008).

Devido à inexistência de legislação portuguesa que regule os níveis de contaminantes no solo, optou-se por comparar os resultados obtidos nas EVs com a Legislação Espanhola pois representa aquela que, tendo em conta condições económicas e ambientais, mais se aproximará de uma futura Lei Portuguesa. A Legislação Espanhola tem como limite legal para o benzeno, 10 mg kg_{solo}⁻¹, o que significa que, tendo em conta a massa de benzeno induzida inicialmente ao solo (1,00 g) e a massa de solo usada (4,0 kg), para atingir aquele nível de contaminação no final da EV seria necessário ter uma eficiência de 96%. Atendendo aos resultados da Tabela 3.23 pode-se concluir que para o tratamento deste tipo de solos por EV representa uma opção válida pois foi possível reduzir os níveis de contaminação no solo para valores entre os 17,5 e 7,5 mg kg_{solo}.

3.4.1.2 SOLOS ARENOSOS PREPARADOS E CONTAMINADOS COM TOLUENO

As EVs efectuadas com o tolueno foram em tudo semelhantes às realizadas com o benzeno. Foram testados os quatro solos preparados arenosos (P_{0,0}, P_{2,0}, P_{3,0} e P_{4,0}) e

utilizaram-se as quatro gamas de caudais indicadas em 3.4.1.1. As Figuras 3.37 a 3.40 ilustram a variação da concentração de tolueno na emissão gasosa à saída da coluna de extração (Figura 2.2) durante o tempo na remediação.

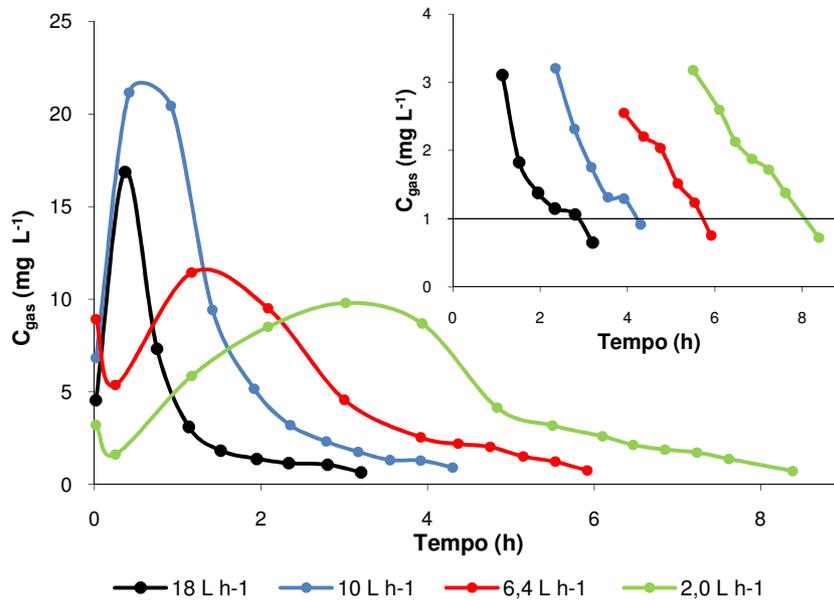


Figura 3.37 – Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{0,0}.

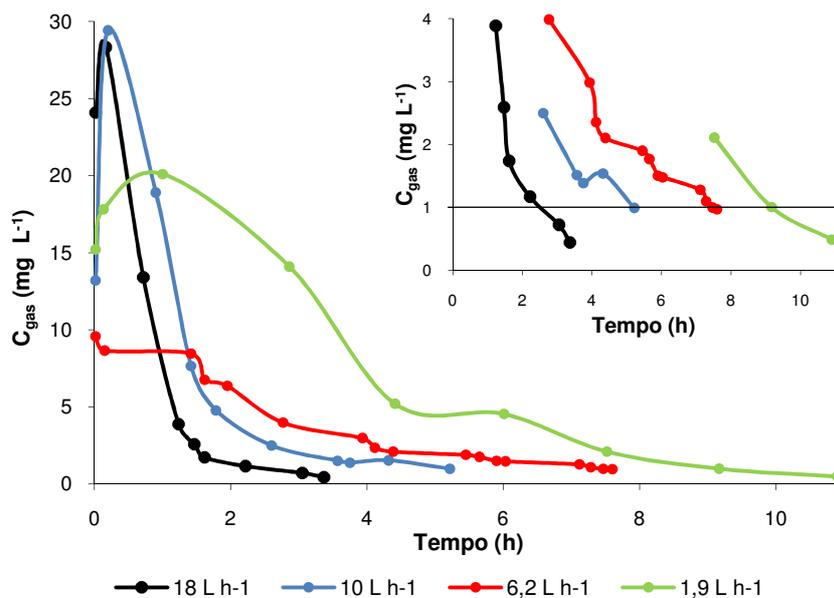


Figura 3.38 – Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{2,0}.

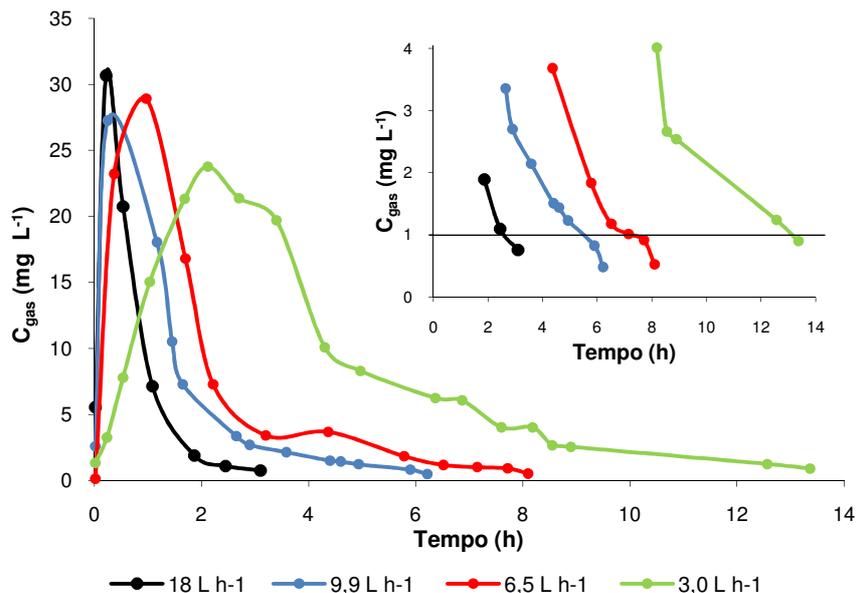


Figura 3.39 – Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P_{3,0}.

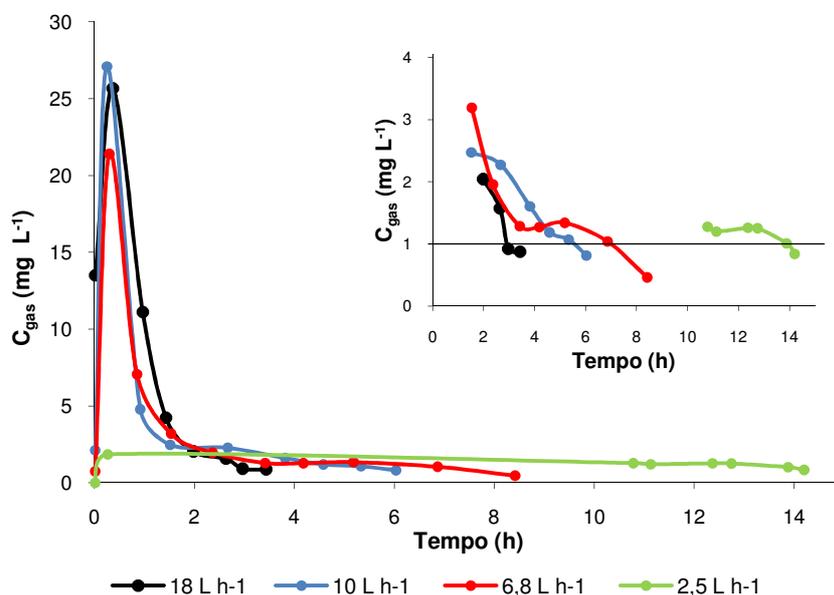


Figura 3.40 - Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P_{4,0}.

As curvas obtidas nas EVs com o tolueno apresentam formas semelhantes podendo ser identificadas as duas fases descritas em 3.4.1.1 no caso do benzeno; porém, os valores das concentrações na fase gasosa são inferiores no caso do tolueno devido à

sua menor pressão de vapor. Na Tabela 3.24 são apresentados os resultados obtidos nas EVs dos solos arenosos preparados com diferentes teores de humidade e contaminados com tolueno.

Tabela 3.24 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados contaminados com tolueno.

Solo	Caudal de ar (L h ⁻¹)	t_r (h)	V (L)	η (%)
P _{0,0}	18	2,9	57	96
	10	4,2	46	96
	6,4	5,7	39	96
	2,0	8,1	18	96
P _{2,0}	18	2,5	49	90
	10	5,2	56	90
	6,2	7,5	50	91
	1,9	9,2	19	91
P _{3,0}	18	2,6	51	94
	9,9	5,5	59	95
	6,5	7,2	51	96
	3,0	13,1	43	96
P _{4,0}	18	2,9	56	90
	10	5,5	60	91
	6,8	7,0	52	91
	2,5	13,9	37	91

Da Tabela anterior pode-se verificar que as eficiências obtidas foram na maioria dos casos inferiores às obtidas nos ensaios com benzeno, e oscilaram entre 90 e 96%. Estes valores são elevados devido ao facto do contaminante não ter grande afinidade com o solo e, deste modo, apresentar elevada mobilidade facilitando a sua extração. O caudal utilizado não influenciou a eficiência da extração porém, o uso de caudais de ar mais baixos originou remediações mais longas. Relativamente ao volume de ar necessário à remediação, verificou-se que o valor mais elevado foi obtido nos ensaios com caudais na ordem dos 10 L h⁻¹, observando-se que para caudais mais baixos o volume de ar foi mais reduzido, não se verificando redução da eficiência (Albergaria et al., 2008). Como foi acima referido, o tempo de remediação foi mais elevado nos ensaios com os caudais de ar mais baixos, como era de esperar. A remediação mais longa ocorreu mesmo no solo com teor de humidade mais elevado e com o caudal mais baixo. Como no caso do benzeno, a influência da humidade nas EVs só foi notada nos

ensaios com caudais de ar mais baixos, nos quais o aumento da quantidade de água do solo originou tempos de remediação mais longos. Este comportamento pode estar relacionado com o facto de quando se utilizam caudais de ar mais baixos, o contaminante que é extraído não é só aquele que se encontra na fase gasosa do solo mas também o que se encontra nas outras fases, e que a transferência de massa destas para a fase gasosa é negativamente influenciada pela presença de água nos poros do solo.

Atendendo ao limite legal indicado na legislação espanhola para solos contaminados com tolueno ($100 \text{ mg kg}_{\text{solo}}^{-1}$), e fazendo os cálculos semelhantes aos feitos no subcapítulo anterior, a EV atingia este valor quando o processo tivesse uma eficiência de 60%. Os resultados das Tabela 3.24 demonstram que em todos os ensaios realizados aquele valor foi atingido e ultrapassado, o que prova que, para este tipo de solos contaminados com tolueno, esta tecnologia de remediação consegue rapidamente reabilitar o solo de modo a que este cumpra os requisitos legais.

3.4.1.3 SOLOS ARENOSOS PREPARADOS E CONTAMINADOS COM ETILBENZENO

As Figuras 3.41 a 3.44 ilustram a variação da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa à saída da coluna para os quatro solos preparados arenosos ($P_{0,0}$, $P_{2,0}$, $P_{3,0}$ e $P_{4,0}$) contaminados com etilbenzeno e utilizando a mesma gama de caudais de ar dos ensaios anteriores.

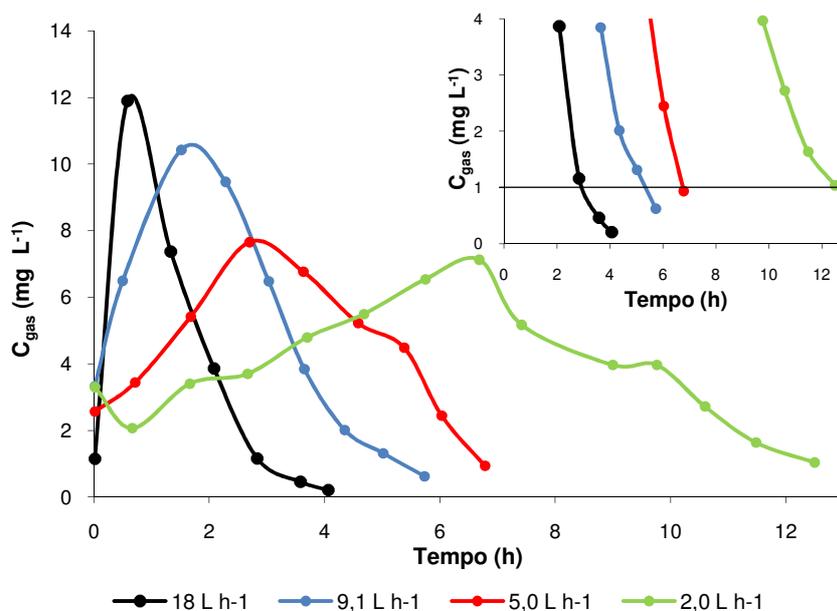


Figura 3.41 - Variação da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado $P_{0,0}$.

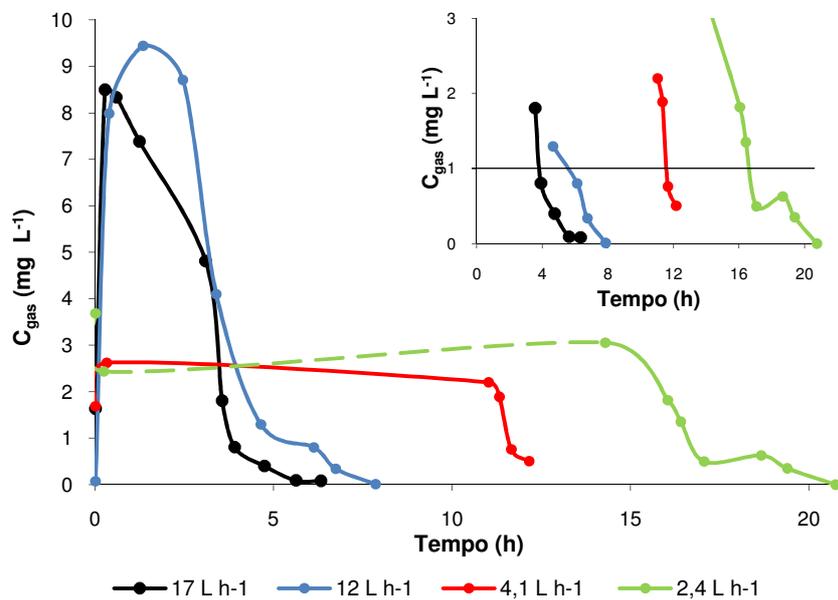


Figura 3.42 - Variação da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{2,0}.

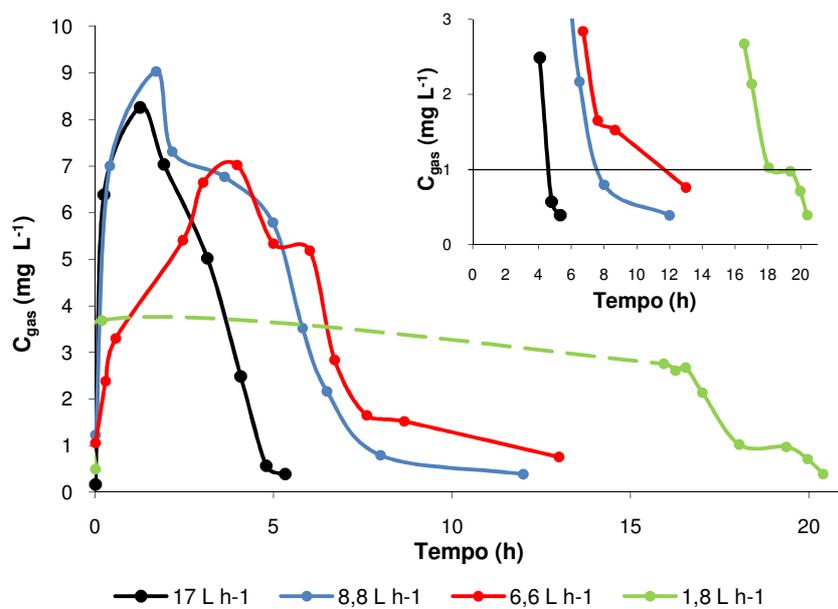


Figura 3.43 - Variação da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo P_{3,0}.

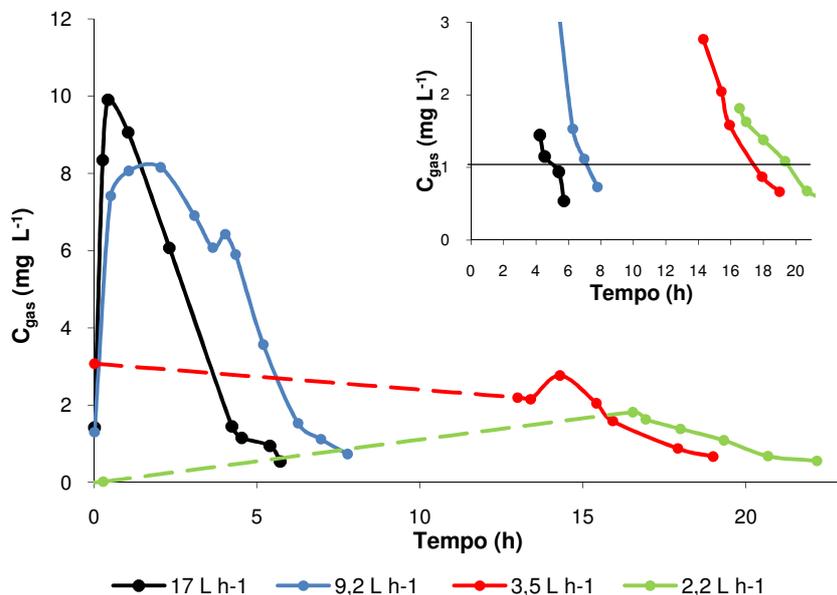


Figura 3.44 - Variação da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{4,0}.

As concentrações de etilbenzeno obtidas no final das EVs foram inferiores às verificadas com o tolueno e com o benzeno. O facto de o etilbenzeno ser o contaminante com pressão de vapor mais baixa de entre os três contaminantes analisados até este ponto, justifica e explica este comportamento. Convém referir que algumas curvas, relativas a alguns ensaios realizados com os caudais mais baixos apresentam um período amplo de tempo onde não foi efectuada qualquer monitorização. A impossibilidade de ter uma monitorização contínua durante 24 horas e o facto de estas remediações serem longas obrigou a uma programação da extração na qual uma parte da EV ocorria durante a noite sem monitorização, mas garantindo que a parte final ocorreria sempre durante o dia de modo a ser possível a sua monitorização e identificação do ponto final da extração. Na Tabela 3.25 são apresentados os dados obtidos nas EVs realizadas nos solos arenosos preparados com diferentes teores de humidade e contaminados com etilbenzeno.

Tabela 3.25 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados e contaminados com etilbenzeno.

Solo	Caudal de ar (L h ⁻¹)	t_r (h)	V (L)	η (%)
P _{0,0}	18	3,0	59	94
	9,1	5,3	53	93
	5,0	6,8	37	90
	2,0	12,6	28	94
P _{2,0}	17	3,8	71	92
	12	5,5	69	94
	4,1	11,6	51	92
	2,4	16,7	43	94
P _{3,0}	17	4,6	87	98
	8,8	7,8	74	99
	6,6	11,6	83	98
	1,8	18,7	38	99
P _{4,0}	17	5,2	93	97
	9,2	7,2	72	97
	3,5	17,6	66	98
	2,2	19,6	47	99

Da Tabela 3.25 verifica-se que nos quatro solos estudados, os tempos de remediação quadruplicam, comparando os ensaios realizados com o caudal mais elevado com os de caudal mais baixo. Quase na totalidade dos casos o decréscimo do caudal de ar levou a que fosse utilizado um volume de ar menor, por vezes com reduções de 50%. As eficiências oscilaram entre 90 e 99 %, não se verificando uma relação entre estas e o caudal de ar usado nas EVs. O teor de humidade do solo mostrou ter um impacto negativo na extracção originando remediações mais longas, consumindo um maior volume de ar sem que houvesse uma influência significativa na eficiência do processo. Comparativamente com os casos anteriores, benzeno e tolueno, observa-se que os tempos de remediação obtidos nos ensaios com o etilbenzeno são superiores aos obtidos com os outros contaminantes. Este comportamento pode ser justificado pelo facto do etilbenzeno ter uma pressão de vapor baixa, o que faz com que esteja em menor quantidade na fase gasosa do solo e mais sob a forma de uma fase líquida não aquosa, e pela presença de água na matriz do solo criar uma série de obstáculos à transferência de

massa de contaminantes para a fase gasosa do solo tornando assim a extracção mais difícil e mais longa.

Tendo em conta o limite legal indicado pela legislação espanhola para solos contaminados com etilbenzeno (idêntico ao do tolueno, $100 \text{ mg kg}_{\text{solo}}^{-1}$), e considerando os resultados obtidos, podemos concluir que a EV, independentemente do caudal utilizado, obteve eficiências de remoção superiores às necessárias para atingir o objectivo legal (60%).

3.4.1.4 SOLOS ARENOSOS PREPARADOS E CONTAMINADOS COM XILENO

As Figuras 3.45 a 3.48 mostram a variação da concentração de xileno na emissão gasosa à saída da coluna para os quatro solos preparados arenosos ($P_{0,0}$, $P_{2,0}$, $P_{3,0}$ e $P_{4,0}$) contaminados e utilizando a mesma gama de caudais de ar dos ensaios anteriores.

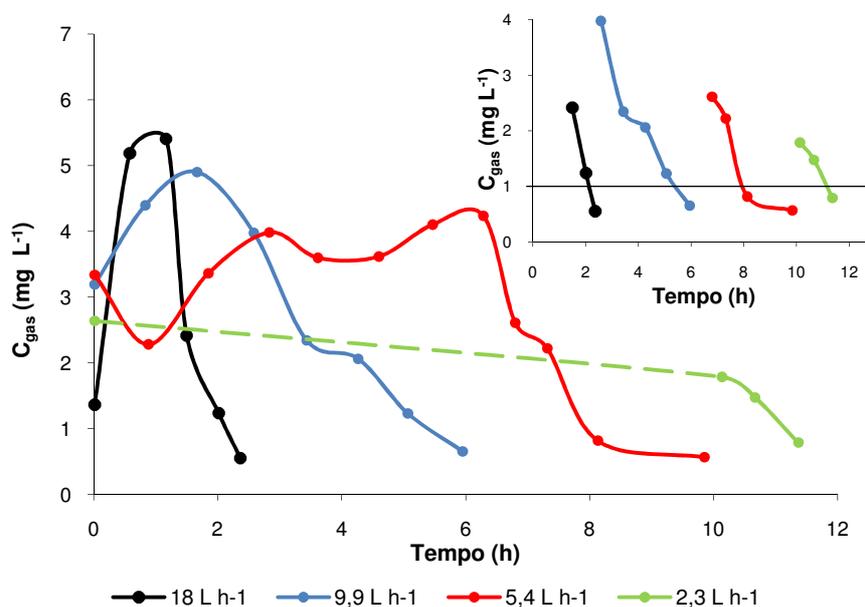


Figura 3.45 - Variação da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado $P_{0,0}$.

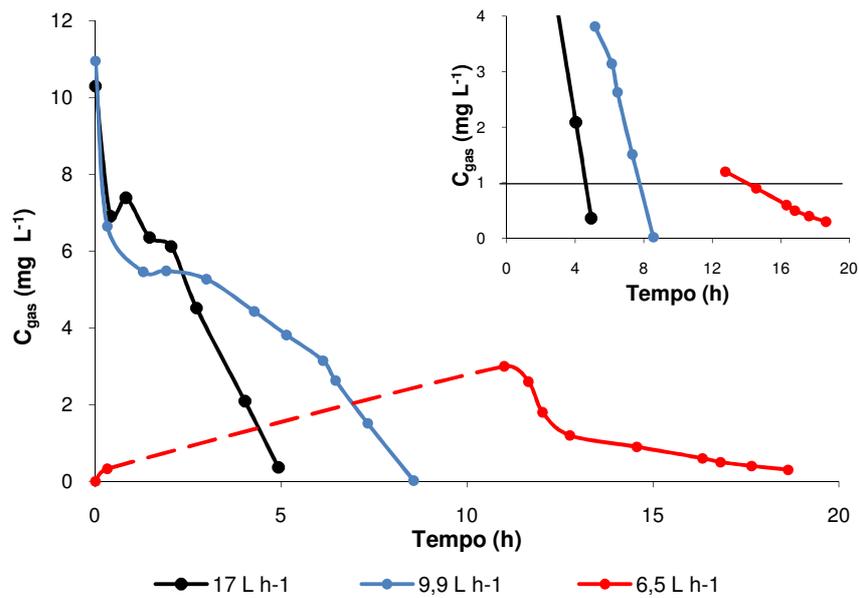


Figura 3.46 - Variação da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{2,0}.

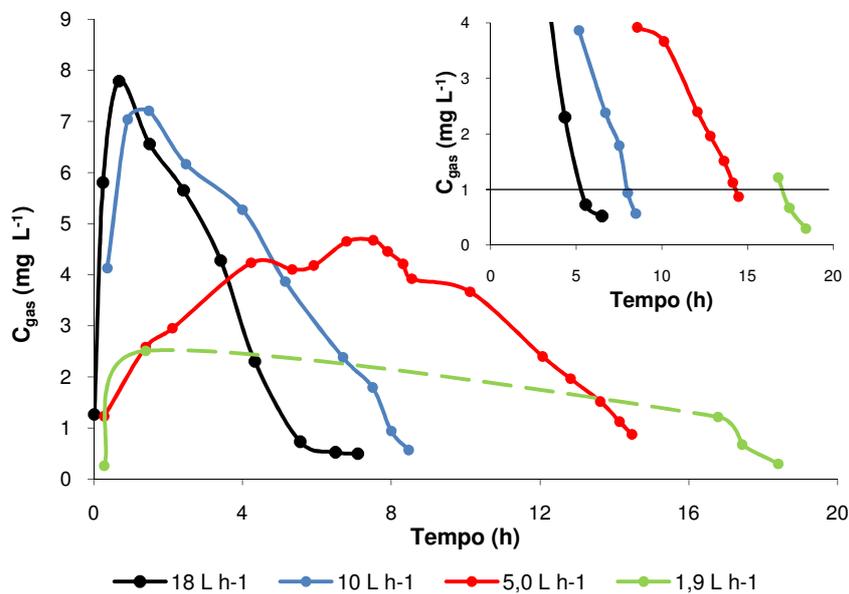


Figura 3.47 - Variação da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{3,0}.

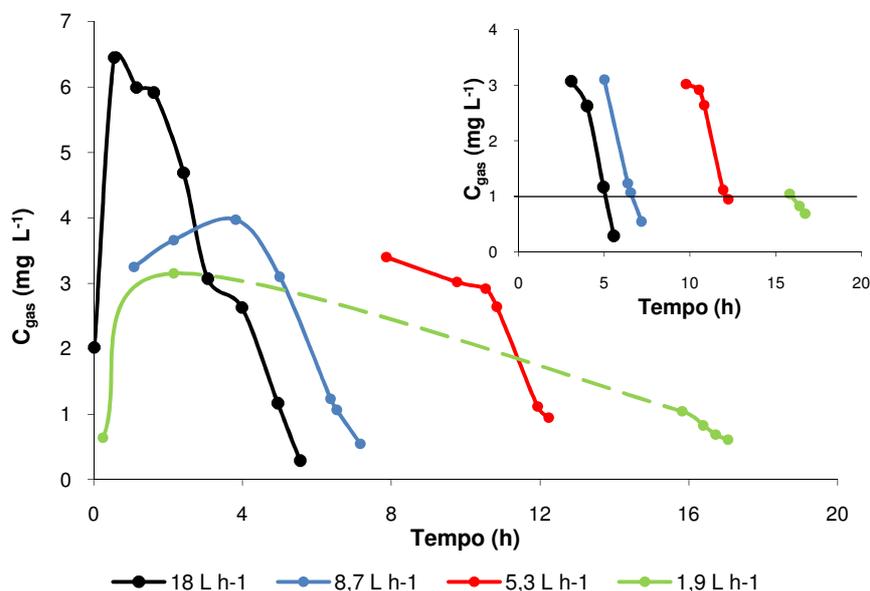


Figura 3.48 - Variação da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{4,0}.

O comportamento observado nas EVs realizadas em solos contaminados com xileno apresenta semelhanças ao comportamento observado com o etilbenzeno, quer a nível das curvas obtidas quer ao nível dos resultados. A falta de dados observados em algumas fases das extrações é justificada pela incapacidade de realizar monitorizações contínuas durante largos períodos de tempo, como foi referido nos ensaios com o etilbenzeno. Na Tabela 3.26 são apresentados os dados obtidos nas EVs realizadas nos solos arenosos preparados com diferentes teores de humidade e contaminados com xileno.

Como nos casos anteriores, as EVs realizadas com os caudais de ar mais baixos originaram tempos de remediação mais elevados (aumentaram para o triplo e, no caso do solo seco para o quintuplo). Por sua vez, o aumento do teor de humidade no solo (de 0 até 3%) provocou um aumento do tempo de remediação, porém de 3 para 4% observa-se uma estabilização/diminuição que pode ser explicado pela proximidade das condições de saturação do solo e pelo facto (inadvertido) dos ensaios com o solo mais húmido terem sido feitos com um caudal mais elevado.

Tabela 3.26 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados e contaminados com xileno.

Solo	Caudal de ar (L h ⁻¹)	t_r (h)	V (L)	η (%)
P _{0,0}	18	2,1	42	90
	9,9	5,4	58	95
	5,4	8,0	47	94
	2,3	11,2	28	98
P _{2,0}	17	4,6	83	92
	9,9	7,8	83	90
	6,5	14,0	98	93
P _{3,0}	18	5,3	102	97
	10	8,0	90	98
	5,0	14,3	77	98
	1,9	17,0	35	98
P _{4,0}	18	5,1	100	98
	8,7	6,6	62	98
	5,3	12,1	70	97
	2,3	15,9	33	96

O limite legal imposto pela legislação espanhola para solos contaminados com xileno é também de 100 mg kg_{solo}⁻¹ o que significa que, para os ensaios realizados, esse objectivo foi atingido quando se obtiveram eficiências maiores ou iguais a 60%. Isto demonstra a eficácia desta tecnologia de remediação para o tratamento deste tipo de solos contaminados com xileno.

3.4.1.5 SOLOS ARENOSOS PREPARADOS E CONTAMINADOS COM TCE

As Figuras 3.49 a 3.52 mostram a variação da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa à saída da coluna durante a remediação efectuada nos quatro solos preparados arenosos (P_{0,0}, P_{2,0}, P_{3,0} e P_{4,0}) contaminados e utilizando a mesma gama de caudais de ar que nos casos anteriores.

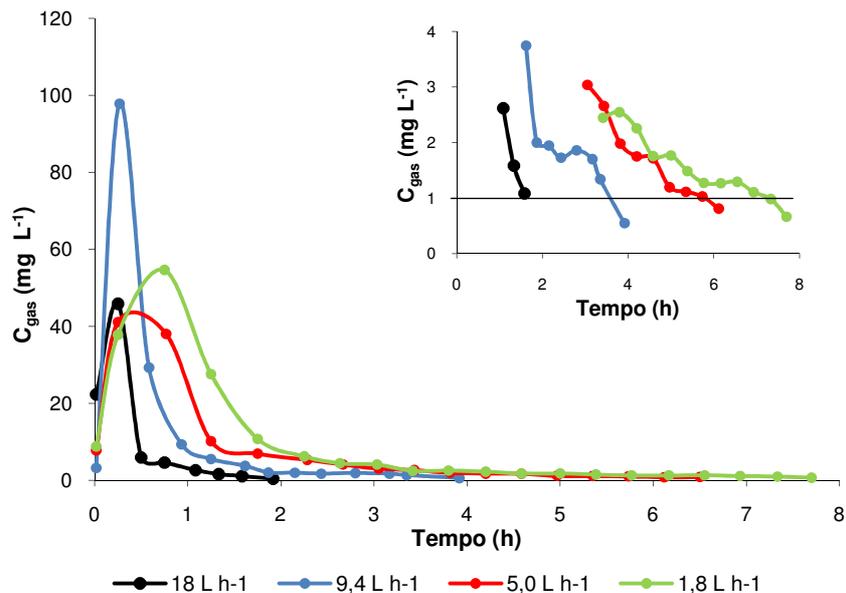


Figura 3.49 - Variação da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado $P_{0,0}$.

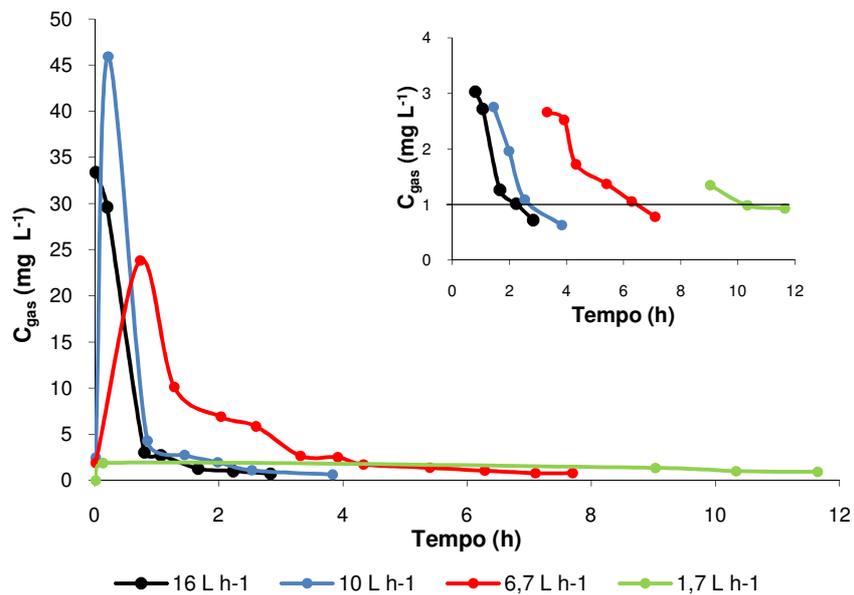


Figura 3.50 - Variação, com o tempo, da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, na remediação do solo preparado $P_{2,0}$.

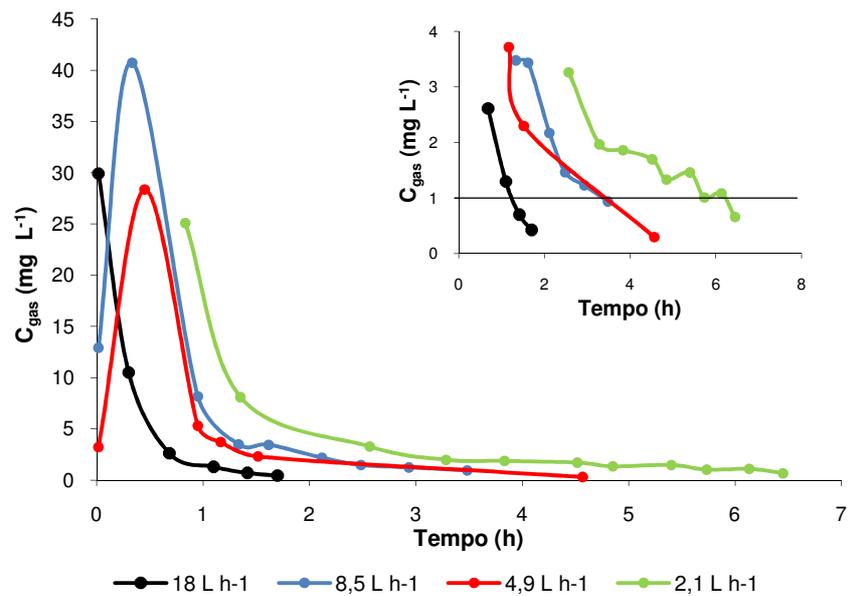


Figura 3.51 - Variação, com o tempo, da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, na remediação do solo preparado P_{3,0}.

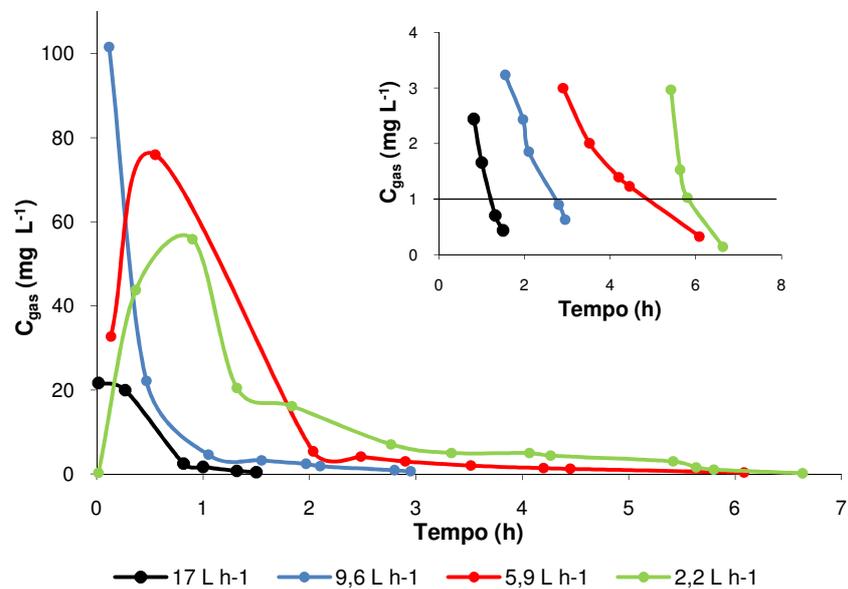


Figura 3.52 - Variação, com o tempo, da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, na remediação do solo preparado P_{4,0}.

As curvas apresentadas nas Figuras anteriores afastam-se das formas alongadas observadas nas extrações dos solos contaminados com o xileno e etilbenzeno, assemelhando-se mais à forma das curvas obtidas nos solos contaminados com benzeno. Isto pode estar relacionado com o facto do benzeno e do tricloroetileno apresentarem

valores de pressão de vapor e solubilidade em água semelhantes. Este facto leva a que estes contaminantes se distribuam pela matriz do solo de modo semelhante, como se pode comprovar pela Figura 3.27. Na Tabela 3.27 são apresentados os dados obtidos nas EVs realizadas nos solos arenosos preparados com diferentes teores de humidade e contaminados com tricloroetileno.

Tabela 3.27 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados e contaminados com tricloroetileno.

Solo	Caudal de ar (L h ⁻¹)	t_r (h)	V (L)	η (%)
P _{0,0}	18	1,6	31	95
	9,4	3,6	36	96
	5,0	5,8	32	96
	1,8	7,3	15	98
P _{2,0}	16	2,3	40	92
	10	2,8	31	91
	6,7	6,5	47	95
	1,7	10	18	95
P _{3,0}	18	1,3	24	92
	8,5	3,4	31	92
	4,9	3,5	18	93
	2,1	6,2	14	93
P _{4,0}	17	1,2	23	98
	9,6	2,7	28	96
	5,9	4,9	31	97
	2,2	5,8	14	96

Os valores obtidos nas EVs aproximam-se mais dos obtidos nos ensaios com o benzeno do que os obtidos com o etilbenzeno ou o xileno. O tricloroetileno apresenta uma pressão de vapor semelhante à do benzeno o que lhes confere elevada tendência para estar na forma gasosa e assim ser fácil e rapidamente extraído. Daí os tempos de remediação obtidos serem menores aos obtidos com os compostos com menores pressões de vapor. O aumento do teor de humidade do solo, na sequência dos resultados obtidos com os compostos experimentados até este ponto, deveria originar tempos de remediação mais longos, porém verificou-se, com o TCE, que acontecia o oposto. Verificou-se que neste caso a influência, no sentido de diminuir o tempo de remediação,

do caudal de ar teve maior peso que a influência, no sentido de aumentar o tempo de remediação, do teor de humidade.

A legislação espanhola impõe um limite para solos contaminados com tricloroetileno de $70 \text{ mg kg}_{\text{solo}}^{-1}$ o que significa que, para os ensaios realizados, esse objectivo foi atingido quando se obtiveram eficiências superiores ou iguais a 72%. Como nos casos anteriores, todos os ensaios de extracção de vapor permitiram atingir e ultrapassar grandemente esse objectivo.

3.4.1.6 SOLOS ARENOSOS PREPARADOS E CONTAMINADOS COM PCE

As Figuras 3.53 a 3.58 mostram a variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa à saída da coluna durante a remediação efectuada nos quatro solos preparados arenosos ($P_{0,0}$, $P_{2,0}$, $P_{3,0}$ e $P_{4,0}$) contaminados e utilizando ainda a mesma gama de caudais de ar usada nos ensaios anteriores.

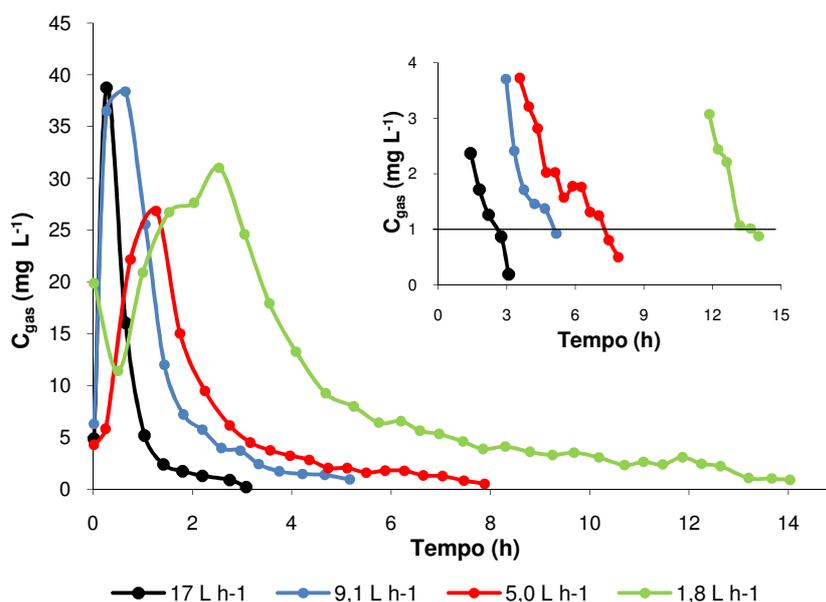


Figura 3.53 - Variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado $P_{0,0}$.

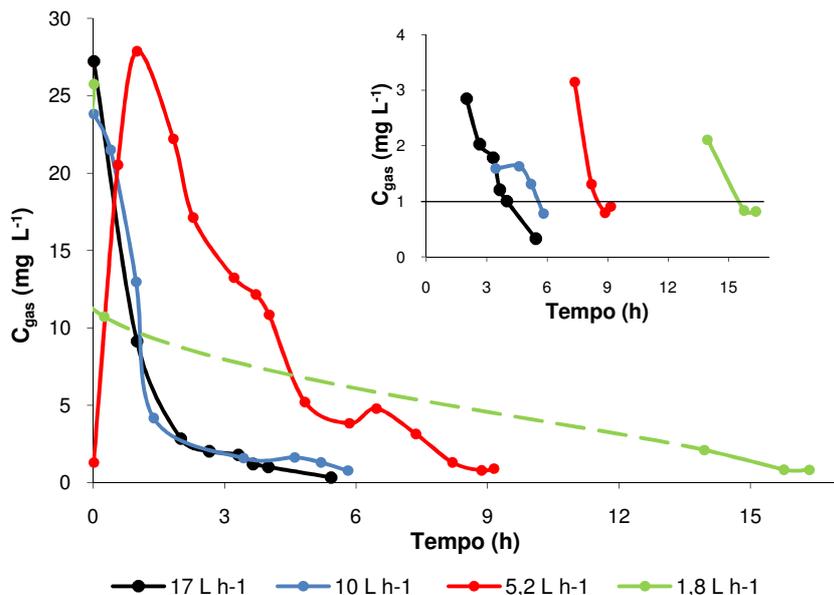


Figura 3.54 - Variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{2,0}.

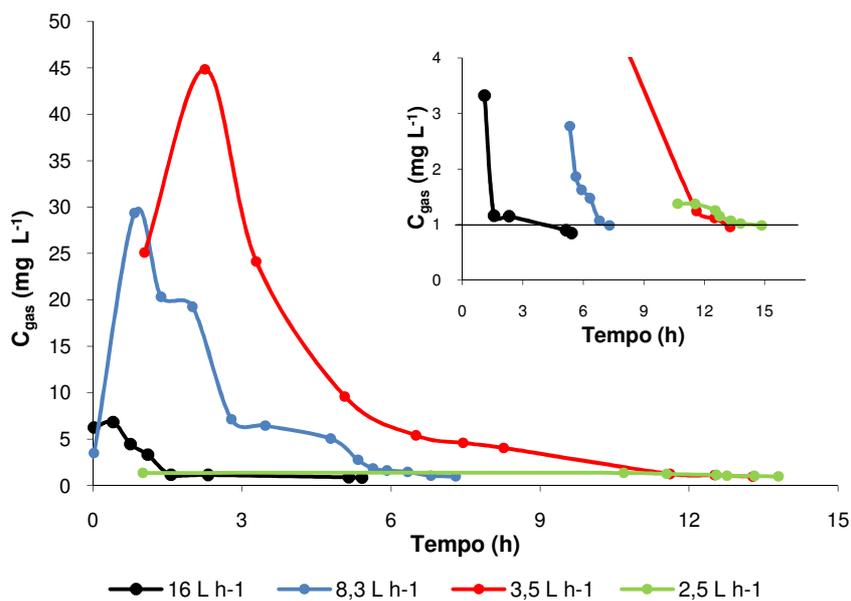


Figura 3.55 – Variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{3,0}.

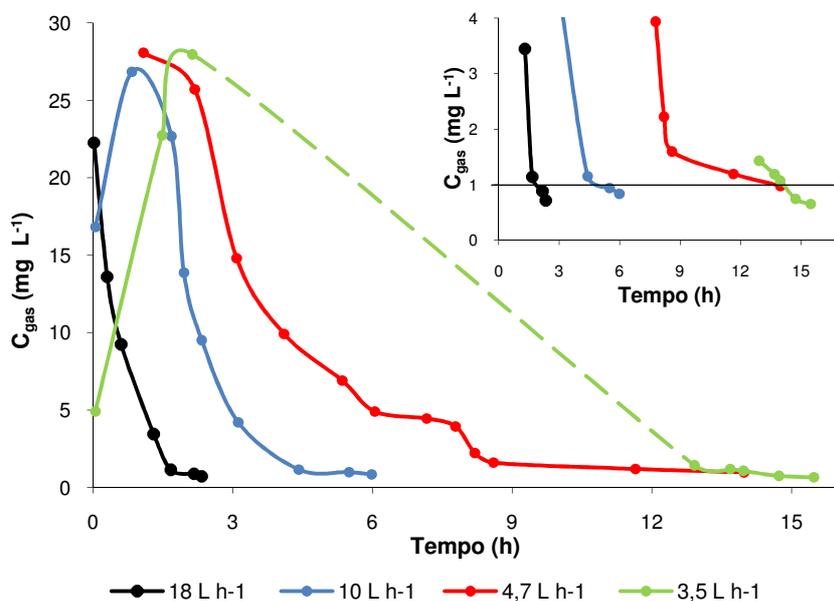


Figura 3.56 - Variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado $P_{4,0}$.

Na Tabela 3.28 são apresentados os dados obtidos nas EVs realizadas nos solos arenosos preparados com diferentes teores de humidade e contaminados com percloroetileno.

As EVs realizadas com os caudais mais baixos foram mais longas, embora utilizando na maior parte dos casos um menor volume de ar e obtendo eficiências oscilando entre os 91 e 97%. Em alguns ensaios a influência do caudal de ar sobrepôs-se à do teor de humidade, dificultando a avaliação deste parâmetro nos tempos de remediação das EVs realizadas com os solos $P_{0,0}$, $P_{2,0}$, $P_{3,0}$ e $P_{4,0}$ contaminados com percloroetileno. Mais uma vez, o processo de remediação parece, para estes casos, ser mais sensível a alterações do caudal de ar usado do que a alterações do teor de humidade do solo.

Quando os ensaios foram realizados em solos com diferentes teores de humidade e usando caudais de ar semelhantes, verificou-se que os tempos de remediação foram superiores nos ensaios com os solos com teores de humidade mais elevados. Porém, e quando diferentes caudais foram utilizados, a influência deste parâmetro sobrepôs-se à influência do teor de humidade originando remediações mais curtas se o caudal utilizado fosse maior e mais longas se o caudal utilizado fosse menor, independentemente do teor de humidade do solo em causa.

Tabela 3.28 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos arenosos preparados e contaminados com percloroetileno.

Solo	Caudal de ar (L h ⁻¹)	t_r (h)	V (L)	η (%)
P _{0,0}	17	2,6	48	93
	9,1	5,1	50	92
	5,0	7,3	39	91
	1,8	13,7	26	96
P _{2,0}	17	4,0	75	95
	10	5,6	63	95
	5,2	8,6	48	95
	1,8	15,5	31	97
P _{3,0}	16	4,0	69	96
	8,3	7,2	65	97
	3,5	13,1	49	99
	2,5	15,0	40	99
P _{4,0}	18	1,9	39	94
	10	5,4	61	95
	4,7	13,7	70	96
	3,5	14,1	53	97

A legislação espanhola impõe um limite para solos contaminados com PCE de 10 mg kg_{solo}⁻¹ o que significa que, para os ensaios realizados, esse objectivo foi atingido quando se obtiveram eficiências maiores ou iguais a 96% (em 4,0 kg de solo a lei permite que haja 40 mg de PCE; como no início do ensaio se induziu 1000 mg de contaminante seria necessário extrair 960 mg, daí os 96%). Como se verifica na Tabela 3.28 esse limite é atingido em alguns casos (8) enquanto noutros fica muito próximo de ser atingido. Isto significa que, para este contaminante, a extracção de vapor é uma tecnologia válida para se cumprir os requisitos legais, mas requer um controlo apertado para garantir que os níveis de contaminação remanescente sejam inferiores a 10 mg kg_{solo}⁻¹.

De um modo geral, e tendo em conta todos os resultados obtidos com os solos arenosos, o aumento do teor de humidade do solo provocou um aumento no tempo de remediação, sem que a eficiência global do processo sofresse alterações significativas. O impacto do teor de humidade foi mais observado com os contaminantes que apresentavam menor solubilidade em água e menor pressão de vapor. Os compostos com menor solubilidade em água não tendem a dissolver-se na água do solo

distribuindo-se preferencialmente na fase gasosa do solo, ficando uma parte adsorvido ao solo ou formando uma fase líquida não aquosa. Acrescentando o facto de estes compostos menos solúveis em água terem pressões de vapor baixas, verifica-se que só uma pequena fracção da quantidade do contaminante se encontra na fase gasosa. Para além disto os solos arenosos não apresentam grande capacidade em adsorver compostos orgânicos. Todas estas condicionantes levam a que estes compostos tenham elevada tendência para criar uma fase líquida não aquosa que, com o aumento do teor de humidade, fica menos acessível e com menor mobilidade.

Como foi referido em diversos ensaios, o impacto do teor de humidade no tempo de remediação foi contrariado pela influência do caudal de ar utilizado nas EVs. Enquanto o teor de humidade provocou, no caso mais extremo, um aumento do tempo de remediação de 2,5 vezes, a utilização de caudais mais baixos provocou, igualmente no caso mais extremo, uma sextuplicação do tempo de remediação. Os ensaios efectuados com os caudais de ar mais elevados foram os mais rápidos e, na generalidade, aqueles que obtiveram eficiências mais baixas, mas sempre acima de 90%. Nos ensaios com caudais de ar mais baixos verificaram-se os tempos de remediação mais elevados e as eficiências mais elevadas. Embora pouco significativo, este ligeiro aumento nas eficiências obtidas deve-se ao facto de quando o ar percorre o solo com um caudal mais reduzido, a transferência de massa do contaminante para a fase gasosa ocorre em condições próximas ou mesmo de equilíbrio o que permite que maior quantidade de contaminante passe para a fase gasosa e seja extraída do solo.

Verificou-se igualmente que em EVs realizadas com caudais semelhantes, os tempos de remediação foram mais baixos nos casos onde os contaminantes presentes no solo eram os que apresentavam pressões de vapor mais elevadas e menores solubilidades em água. Estas duas condições indicam que o contaminante não se encontrava muito extensamente ligado ao solo quer adsorvido à parte mineral das partículas de areia quer dissolvido na água do solo, permanecendo na fase gasosa do solo o que lhe confere elevada mobilidade e facilidade em ser extraído para o exterior do solo.

3.4.1.7 SOLOS ARENOSOS REAIS

Após os ensaios de remediação com os solos preparados, foram realizadas EVs nos solos reais. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados com os solos arenosos reais, nomeadamente os solos R₁ a R₆. Estes solos, como foi referido em 2.2.1, foram recolhidos no mesmo local do Solo 1 (usado como matriz base dos solos preparados) logo de características similares. Estes solos foram contaminados separadamente com os contaminantes usados neste trabalho e a EV foi realizada utilizando vários caudais. A Tabela 3.29 indica quais os contaminantes induzidos a cada solo real e qual o caudal de ar utilizado na respectiva EV.

Tabela 3.29 – Solos, contaminantes e caudais de ar usados nas EVs dos solos arenosos reais.

Solo	Contaminante	Caudal de ar usado (L h ⁻¹)
R ₁	Etilbenzeno	13,7
R ₂	TCE	10,1
R ₃	Benzeno	17,6
	PCE	16,4
R ₄	Xileno	10,1
R ₅	Tolueno	17,5
	Benzeno	16,5
	Tolueno	9,6
R ₆	Etilbenzeno	11,2
	Xileno	16,5
	TCE	5,5
	PCE	9,4

As Figuras 3.57 a 3.63 apresentam as curvas de monitorização obtidas nas EVs realizadas nas condições descritas na Tabela anterior.

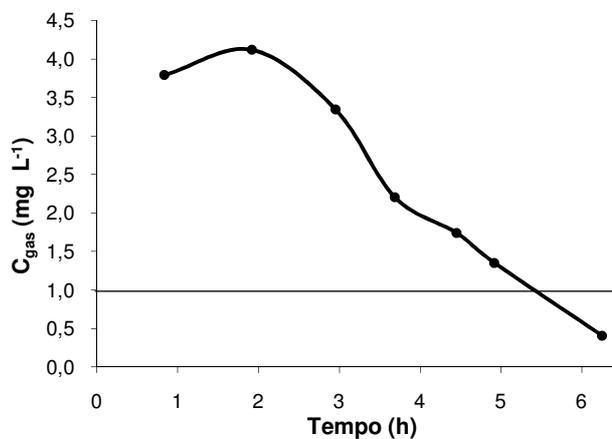


Figura 3.57 – Variação da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo real R₁.

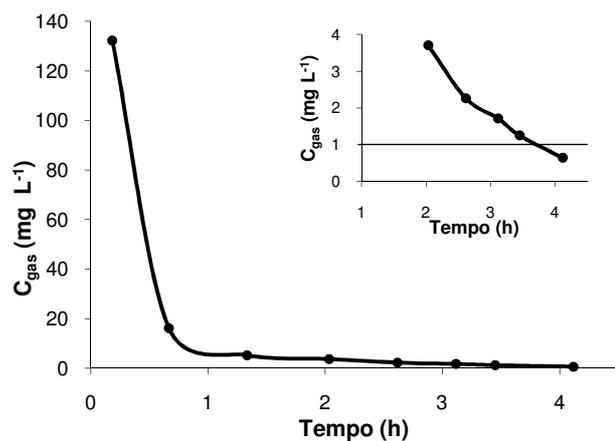


Figura 3.58 – Variação da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo real R₂.

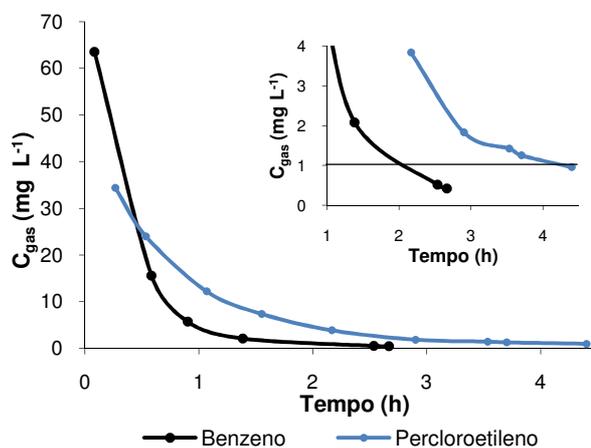


Figura 3.59 – Variação da concentração de benzeno e percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo real R₃.

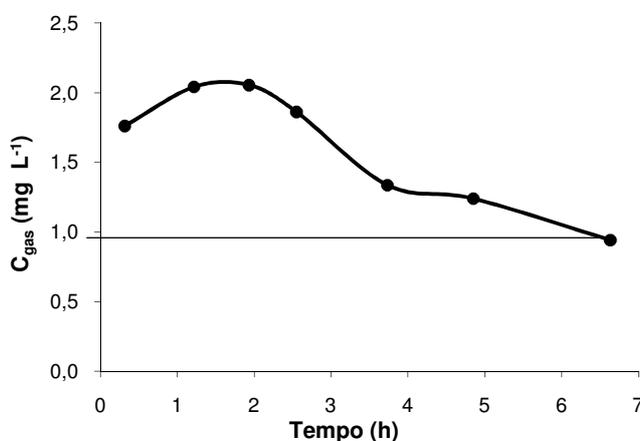


Figura 3.60 – Variação da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo real R₄.

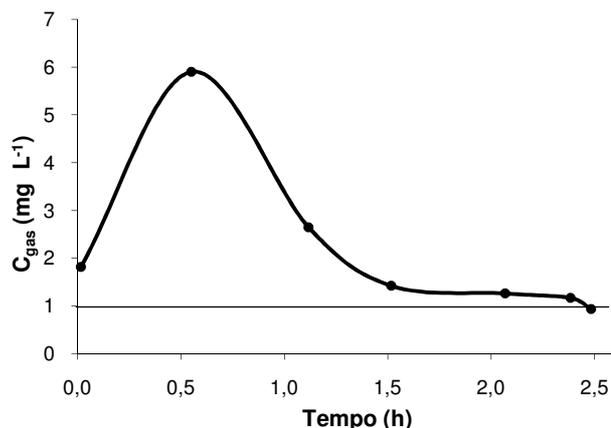


Figura 3.61 – Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo real R₅.

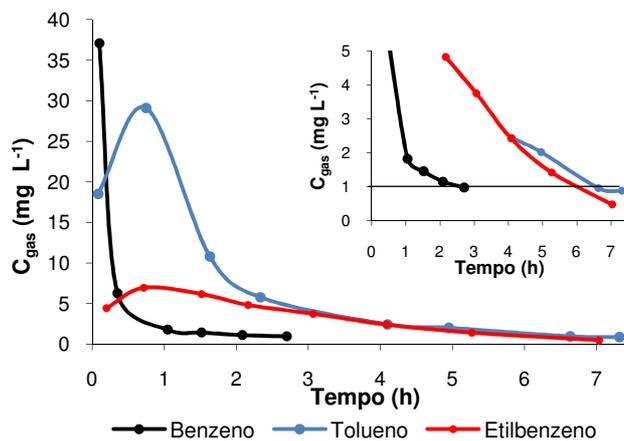


Figura 3.62 – Variação da concentração de benzeno, tolueno e etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante as remediações do solo real R₆.

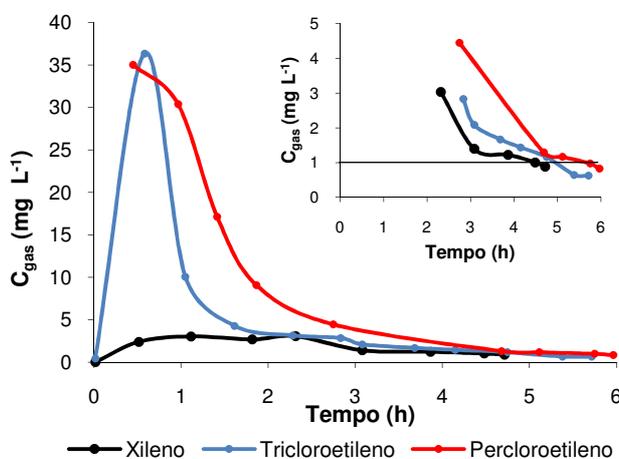


Figura 3.63 – Variação da concentração de xileno, tricloroetileno e percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante as remediações do solo real R₆.

Os resultados obtidos nestas EVs são apresentados na Tabela 3.30.

Tabela 3.30 – Resultados obtidos nas EVs realizadas com os solos reais.

Solo	Contaminante	Tempo de remediação (h)	Volume de ar (L)	Eficiência (%) [*]
R ₁	Etilbenzeno	5,4	80	92
R ₂	TCE	3,7	41	90
R ₃	Benzeno	2,2	42	96
	PCE	4,3	76	88
R ₄	Xileno	6,3	69	96
R ₅	Tolueno	2,4	47	92
	Benzeno	2,6	47	90
	Tolueno	6,6	68	95
R ₆	Etilbenzeno	6,1	73	95
	Xileno	4,5	80	93
	TCE	4,9	29	94
	PCE	5,7	58	97

^{*}Calculadas com as isotérmicas respectivas apresentadas nas Figuras 3.17 a 3.22

Os resultados obtidos com os solos reais apresentam resultados próximos dos espectáveis, tendo em conta o comportamento observado nas EVs com os solos preparados. Nomeadamente os curtos tempos de remediação quando foram utilizados caudais de ar mais elevados ou quando os solos estavam contaminados com contaminantes que detêm maiores pressões de vapor e menores solubilidades em água. Estes dados serão utilizados para a construção dos modelos matemáticos para previsão dos tempos e eficiências de remediação.

3.4.2 SOLOS HÚMICOS

3.4.2.1 SOLOS HÚMICOS PREPARADOS E CONTAMINADOS COM BENZENO

Com foi referido anteriormente, neste capítulo serão apresentados os dados obtidos nas EVs efectuadas nos solos húmicos preparados (P_{1,4}; P_{2,4} e P_{4,24}) e reais (R₇, R₈, R₉ e R₁₀) atravessados por diferentes fluxos de ar e contaminados com os seis contaminantes.

Como nas extracções efectuadas com os solos arenosos, os solos húmicos com diferentes teores de matéria orgânica (4, 14 e 24%) foram contaminados com 1.0 g de contaminante e foram utilizados igualmente quatro gamas de caudais de ar: 18, 9, 4,5 e 2,2 L h⁻¹. As Figuras 3.64 a 3.66 ilustram a variação da concentração de benzeno na emissão gasosa à saída da coluna durante a remediação dos solos preparados P_{1,4}, P_{2,14} e P_{4,24}. De relembrar que os teores de humidade que estes solos apresentam correspondem à humidade intrínseca da matéria orgânica existente no solo utilizado como matriz base dos solos húmicos preparados.

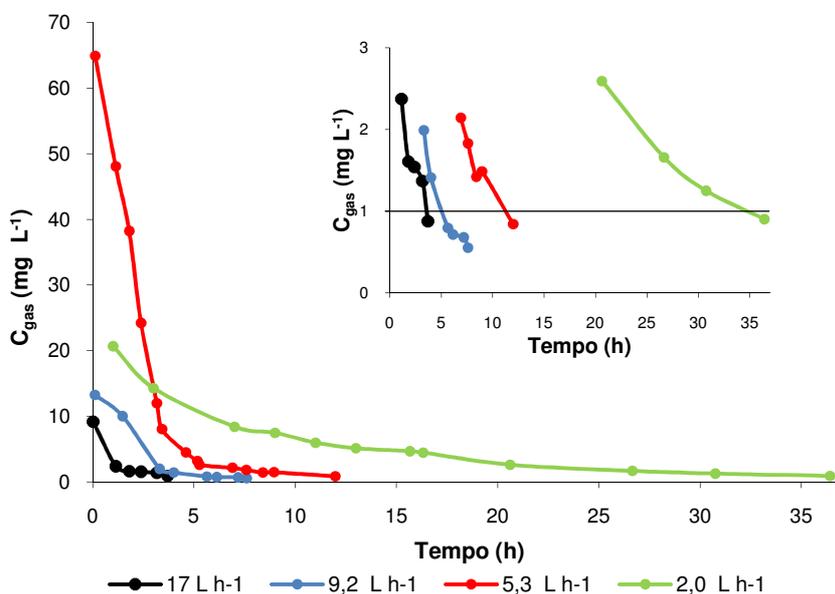


Figura 3.64 – Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P_{1,4}.

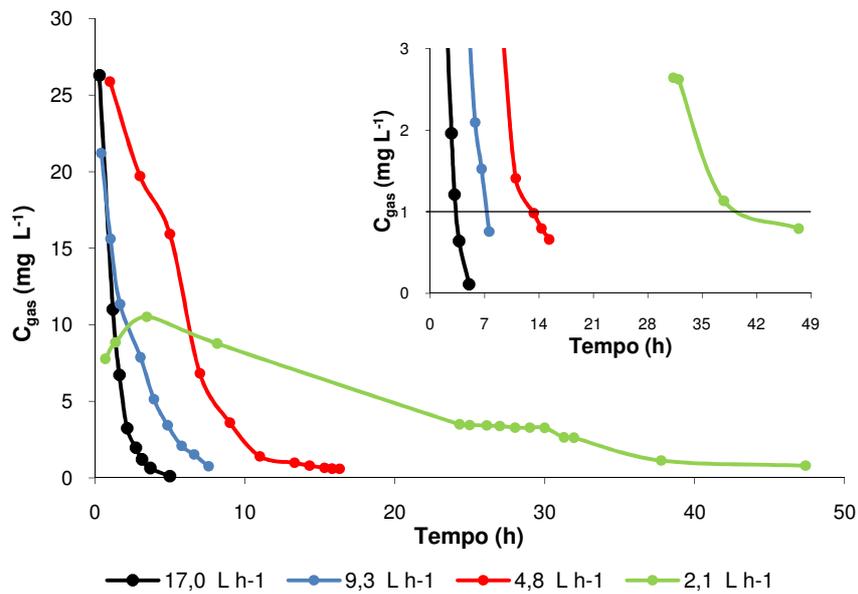


Figura 3.65 – Variação da concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{2,14}.

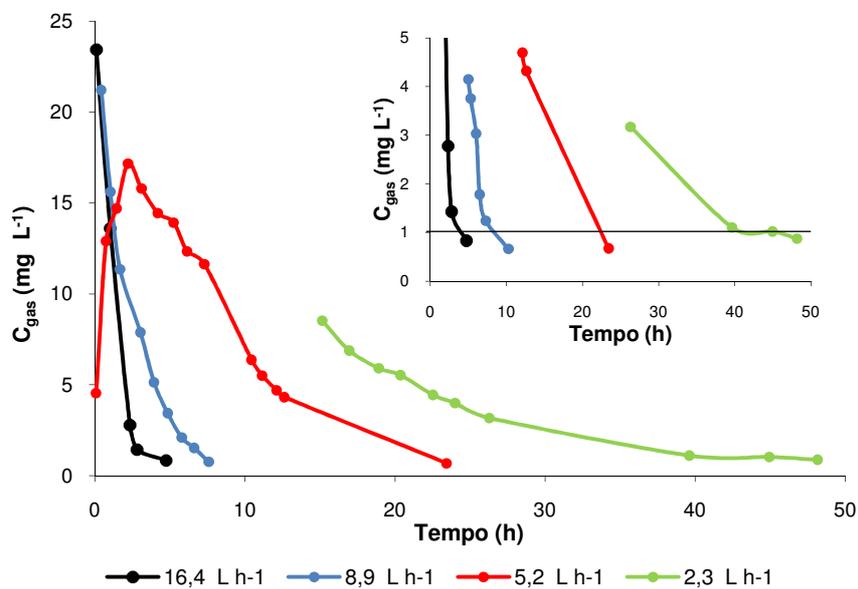


Figura 3.66 - Variação concentração de benzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna, durante a remediação do solo preparado P_{4,24}.

Na Tabela 3.31 estão compilados os dados obtidos nas extracções efectuadas em solos húmicos preparados com diferentes teores de matéria orgânica e contaminados com benzeno (foram incluídos os valores obtidos nas EVs no solo P_{0,0} pois representa o solo isento de matéria orgânica). As células sombreadas com a mesma coloração correspondem a ensaios efectuados em solos diferentes mas com caudais de ar semelhantes, o que permite avaliar a influência do teor de matéria orgânica no processo de remediação.

Tabela 3.31 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com benzeno.

Solo	Caudal de ar (L h ⁻¹)	t_r (h)	V (L)	η (%)
P _{0,0}	17	2,4	43	94
	9,1	2,4	24	95
	5,3	4,5	26	94
	1,8	6,3	13	94
P _{1,4}	17	3,6	67	96
	9,2	5,1	51	97
	5,3	11,2	64	97
	2,0	34,8	77	98
P _{2,14}	17	3,3	62	77
	9,3	7,3	73	86
	4,8	13,2	68	83
	2,1	41,6	93	87
P _{4,24}	16	4,2	75	78
	8,9	8,5	82	85
	5,2	22,5	127	85
	2,3	45,4	113	88

Atendendo aos resultados apresentados verifica-se que com o aumento do teor de matéria orgânica dos solos, o tempo de remediação aumenta consideravelmente. Se compararmos as EVs realizadas com semelhantes caudais de ar nos solos com menor e maior teor de matéria orgânica observa-se que os tempos de remediação aumentaram entre 75 e 620%. Este facto deve-se à capacidade da matéria orgânica do solo adsorver os contaminantes, tornando-os mais fixos à matriz do solo e consequentemente menos

móveis. Deste modo a transferência de massa entre a fase sólida do solo e a fase gasosa fica mais limitada o que dificulta a extração dos contaminantes por esta tecnologia de remediação, como se comprova pela redução da eficiência do processo nos solos com maior teor de matéria orgânica (entre 6 e 17%). O aumento do tempo de remediação está associado a um aumento do volume de ar utilizado na remediação. Inverso comportamento foi observado na avaliação do impacto do caudal de ar no tempo de remediação onde quanto maior é o caudal utilizado mais rápida é a remediação. Esta observação deve ser relacionada igualmente com a redução da eficiência do processo. A passagem de um fluxo mais elevado de ar pela matriz do solo permitiu a rápida extração do contaminante mais disponível, diminuindo o tempo de remediação, mas limita a transferência de massa entre as fases sólida e aquosa do solo reduzindo a quantidade de contaminante que é extraído do solo, diminuindo assim a eficiência do processo. Comparativamente com as EVs efectuadas com solos arenosos com diferentes teores de humidade, verifica-se que os tempos de remediação obtidos nas EVs em solos húmicos são mais extensos e as extrações menos eficientes. Enquanto nos solos arenosos, como se verifica na Tabela 3.23, os tempos de extração variaram entre 2,3 e 12,8 horas e as eficiências mais baixas foram de 92%, nos solos húmicos os tempos de remediação variam entre 2,4 e 45,4 horas e a eficiência mais baixa atingiu 77%. Verificou-se ainda um impacto negativo, mais acentuado, por parte da matéria orgânica do que da humidade do solo.

Tendo em conta o limite legal para o benzeno ($10 \text{ mg kg}_{\text{solo}}^{-1}$) e os dados da Tabela 3.25 podemos concluir que os solos $P_{0,0}$ e $P_{1,4}$ podem ser tratados por extração de vapor. Para os solos com teores de matéria orgânica mais elevados a extração de vapor consegue remover uma grande parte do contaminante mas não a necessária para que se cumpram os requisitos legais. Para estas situações a bioremediação pode representar uma alternativa eficaz (Soares et al, 2010).

3.4.2.2 SOLOS HÚMICOS PREPARADOS E CONTAMINADOS COM TOLUENO

Foram realizadas EVs nos solos $P_{1,4}$, $P_{2,14}$ e $P_{4,24}$ contaminados com tolueno utilizando a mesma gama de caudais de ar que no caso anterior. As variações da concentração de tolueno na emissão gasosa à saída da coluna durante os processos de remediação são apresentadas nas Figuras 3.67 a 3.69. Na Tabela 3.32 estão registados os resultados obtidos nestas extrações. Apresenta-se igualmente os valores obtidos com o solo $P_{0,0}$ para melhor avaliar a influência do teor de matéria orgânica.

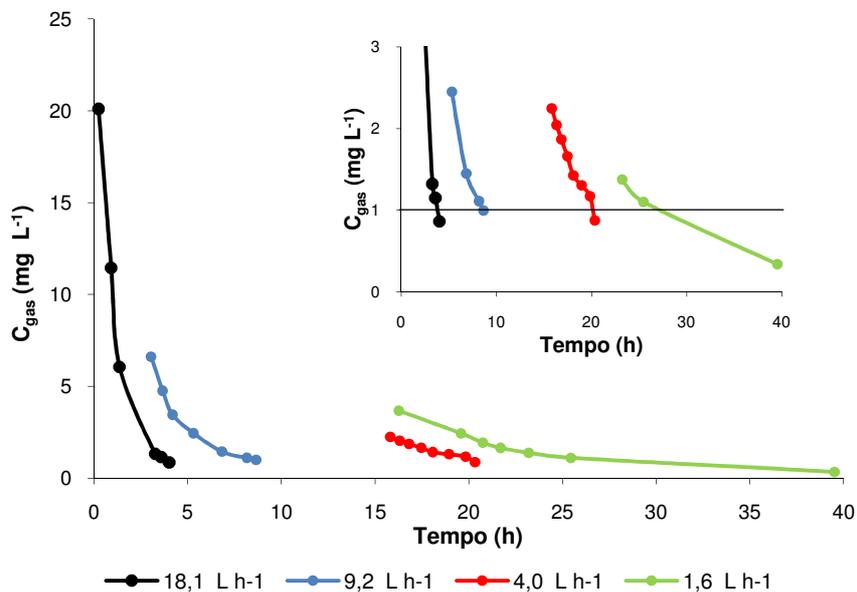


Figura 3.67 – Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{1,4}.

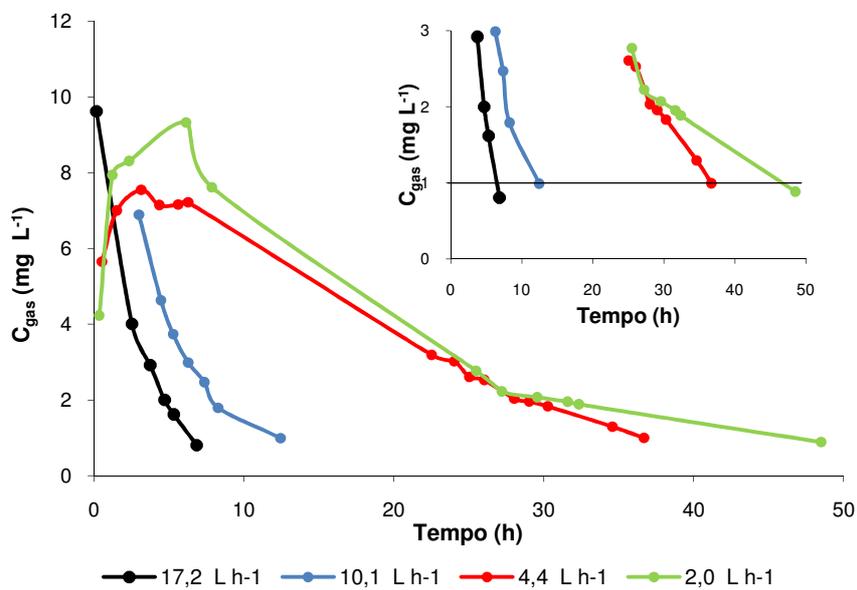


Figura 3.68 – Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{2,14}.

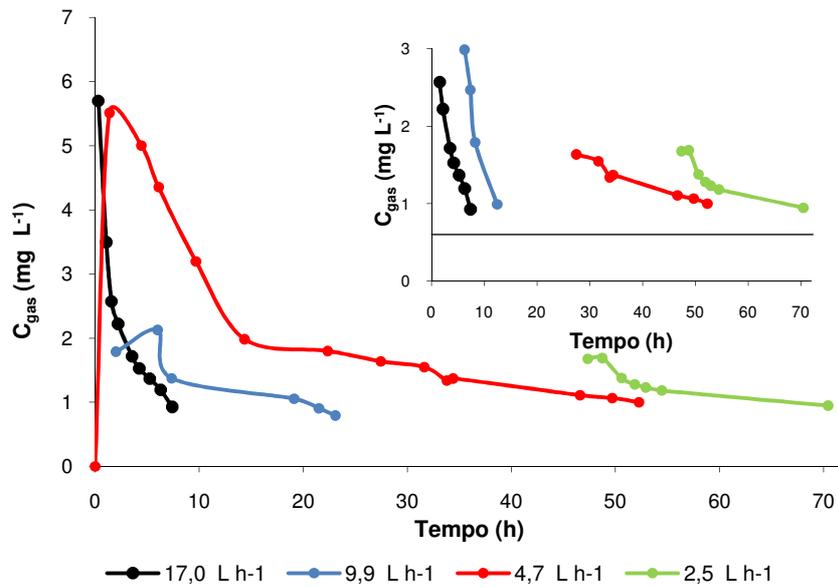


Figura 3.69 – Variação da concentração de tolueno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado $P_{4,24}$.

Tabela 3.32 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com tolueno.

Solo	Caudal de ar ($L h^{-1}$)	t_r (h)	V (L)	η (%)
$P_{0,0}$	18	2,9	57	96
	10	4,2	46	96
	6,4	5,7	39	96
	2,0	8,1	18	96
$P_{1,4}$	18	3,8	75	72
	9,2	8,6	86	88
	4,0	20,1	87	91
	1,6	27,3	47	96
$P_{2,14}$	17	6,5	121	75
	10	9,4	102	80
	4,4	36,6	177	85
	2,0	46,7	101	88
$P_{4,24}$	17	7,1	131	63
	9,9	20,0	216	63
	4,7	52,3	267	67
	2,5	67	180	74

Como no caso do benzeno, verifica-se que o aumento do teor de matéria orgânica do solo provocou o aumento no tempo de remediação entre os 140 e os 810%, o aumento do volume de ar utilizado na remediação entre os 130 e 900% e a diminuição da eficiência do processo para valores entre 22 e 33% abaixo dos obtidos nas EVs realizadas no solo $P_{0,0}$ e $P_{4,24}$. Comparando os resultados obtidos com os solos $P_{0,0}$ e $P_{1,4}$ verifica-se que as diferenças entre as eficiências obtidas vai diminuindo com a diminuição do caudal de ar. Quando as extracções foram realizadas com o caudal mais elevado, a eficiência obtida com o solo $P_{1,4}$ foi 24% inferior à obtida no solo $P_{0,0}$. Com a diminuição do caudal de ar esta diferença foi-se reduzindo até que, nos ensaios realizados com o caudal mais baixo, se anulou, apresentando eficiências idênticas. Isto significa que para o solo $P_{1,4}$ é possível atingir eficiências semelhantes às obtidas nos solos arenosos, requerendo unicamente tempos de remediação mais longos e caudais suficientemente baixos que garantam que a extracção decorre em condições de equilíbrio. Noutra perspectiva, a utilização de caudais mais baixos leva a remediações mais eficientes (no caso do solo $P_{1,4}$, os ensaios realizados com o caudal mais elevado e mais baixo apresentaram diferenças de eficiência de 24%), mais longas, sendo este facto mais evidente nos solos com maior teor de matéria orgânica.

Comparativamente com os resultados obtidos com o benzeno, podemos concluir que os tempos de remediação foram superiores nas EVs efectuadas com tolueno. Isto poderá estar relacionado com o facto de o tolueno ser menos volátil e apresentar consequentemente menor mobilidade no solo, o que torna a sua remoção do solo mais difícil e menos eficiente. Tendo em conta todas as EVs efectuadas, nos diversos solos contaminados com tolueno, podemos concluir que a EV é negativamente influenciada (quer no tempo de remediação quer na eficiência) pela presença de matéria orgânica no solo de uma forma mais acentuada do que pela humidade.

Dos resultados obtidos, pode-se concluir que a EV conseguiu atingir os objectivos de remediação, tendo em vista os requisitos legais, no solo $P_{0,0}$ independentemente do caudal usado e no solo $P_{1,4}$ quando se utilizaram os dois caudais mais baixos. Em todos os outros ensaios esta tecnologia de remediação não consegue cumprir os requisitos legais. Para estas condições, duas alternativas podem ser seguidas: se a concentração remanescente está próxima do limite legal, a extracção pode ser continuada de modo a rapidamente extrair a quantidade necessária ao cumprimento da lei ou; optar-se pela bioremediação, que é um processo mais lento mas eficaz.

3.4.2.3 SOLOS HÚMICOS PREPARADOS E CONTAMINADOS COM ETILBENZENO

Foram realizadas EVs nos solos $P_{1,4}$, $P_{2,14}$ e $P_{4,24}$ contaminados com etilbenzeno mantendo a gama de caudais de ar que nos casos anteriores. As variações da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa à saída da coluna durante os processos

de remediação são apresentadas nas Figuras 3.70 a 3.72. Na Tabela 3.33 estão apresentados os dados obtidos nestas extracções.

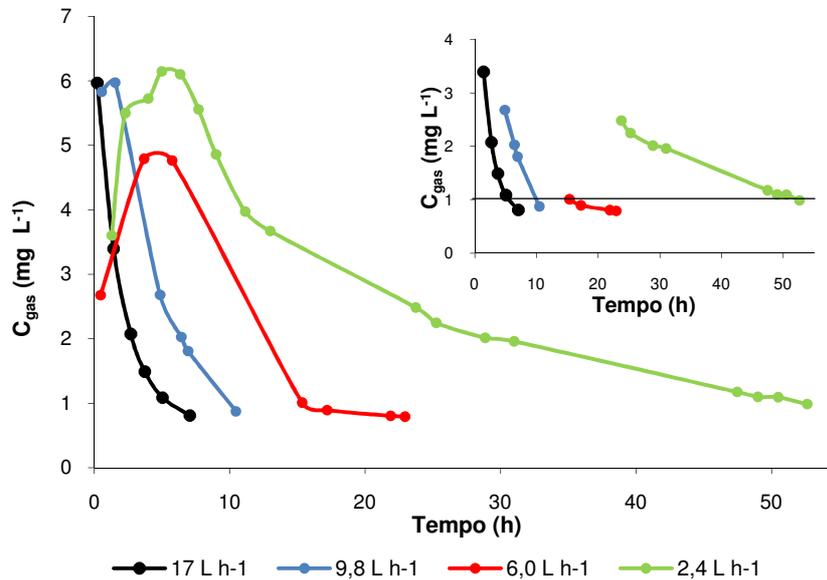


Figura 3.70 – Variação da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{1,4}.

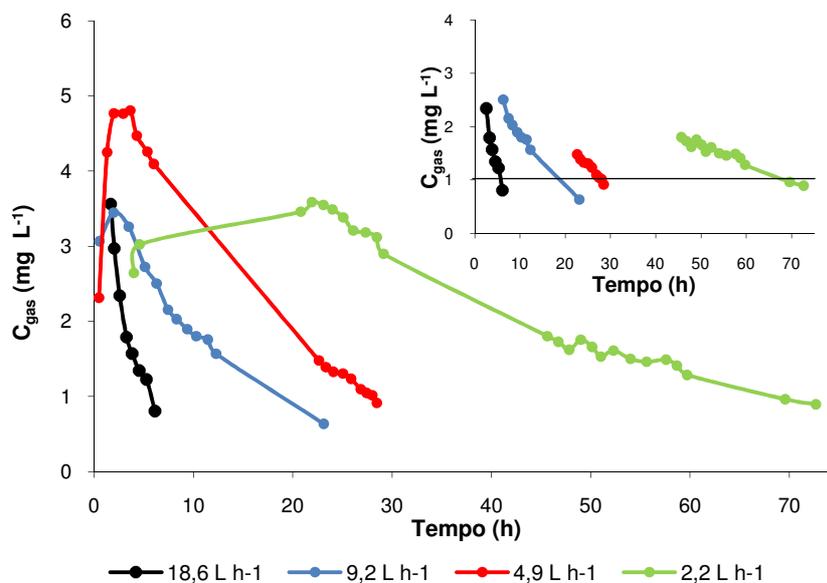


Figura 3.71 – Variação da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, durante a remediação do solo preparado P_{2,14}.

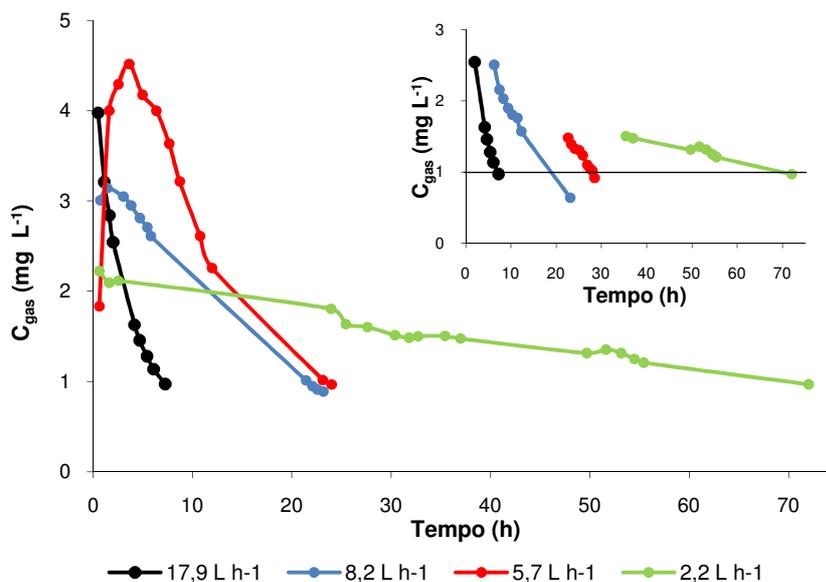


Figura 3.72 – Variação da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado $P_{4,24}$.

Tabela 3.33 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com etilbenzeno.

Solo	Caudal de ar ($L h^{-1}$)	t_r (h)	V (L)	η (%)
$P_{0,0}$	18	3,0	59	94
	9,1	5,3	53	93
	5,0	6,8	37	90
	2,0	12,6	28	94
$P_{1,4}$	17	5,7	103	65
	9,8	10,0	106	69
	6,0	15,5	101	67
	2,4	52,3	134	86
$P_{2,14}$	19	5,7	115	45
	9,2	18,9	189	52
	4,9	28,1	150	60
	2,2	68,5	163	86
$P_{4,24}$	18	7,0	137	40
	8,2	21,5	191	46
	5,7	23,4	145	61
	2,2	69,8	165	87

Como nos casos anteriores, a matéria orgânica do solo prejudica a EV originando extracções mais longas e menos eficientes. Nas EVs efectuadas com os solos com menor e maior teor de matéria orgânica observaram-se aumentos do tempo de remediação entre os 133 e os 450 %. No que diz respeito às eficiências, verificaram-se reduções nos valores entre os 7 e os 54%. O maior aumento no tempo de remediação foi observado nos ensaios realizados com o caudal de ar mais baixo enquanto o processo menos eficiente ocorreu com o caudal de ar mais elevado. Verificou-se igualmente um aumento significativo do volume de ar bombeado através do solo, causado pelo aumento do tempo de remediação. A capacidade da matéria orgânica em adsorver contaminantes e retê-los na sua estrutura reduz drasticamente a sua mobilidade e capacidade em ser extraído, afectando claramente a quantidade de contaminante que pode ser removida do solo.

Em ensaios realizados num mesmo solo, verificou-se que, quando se utilizaram os caudais mais elevados, os tempos de remediação foram mais curtos mas as eficiências da remediação apresentaram valores muito abaixo dos obtidos com os caudais mais baixos (atingiu os 47% de redução). No caso das EVs realizadas com caudais baixos, embora apresentando tempos de remediação extremamente longos, obteve-se eficiências consideráveis (a rondar os 86%). Este facto leva-nos a concluir que as EVs em solos húmicos são mais difíceis e menos eficientes. O facto de o etilbenzeno apresentar uma pressão de vapor inferior aos outros dois contaminantes estudados, faz com a sua mobilidade seja ainda mais reduzida assim como a sua capacidade em ser extraído. Esta conjugação de fenómenos explica o facto de se ter obtido, com o etilbenzeno, tempos de remediação e eficiências ainda mais baixos que os obtidos com os outros contaminantes. Tendo em conta o limite imposto pela legislação espanhola, verificamos que as EVs realizadas nos solos que continham alguma quantidade de matéria orgânica, não atingiram os valores necessários ao cumprimento da lei. Como no caso do tolueno, as opções propostas são válidas também para o etilbenzeno, porém, como as concentrações remanescentes foram bastante elevadas, os ensaios de bioremediação mostraram que a comunidade microbiana do solo não conseguiu degradar o etilbenzeno.

3.4.2.4 SOLOS HÚMICOS CONTAMINADOS COM XILENO

As variações da concentração de etilbenzeno na emissão gasosa à saída da coluna durante os processos de remediação são apresentadas nas Figuras 3.73 a 3.75.

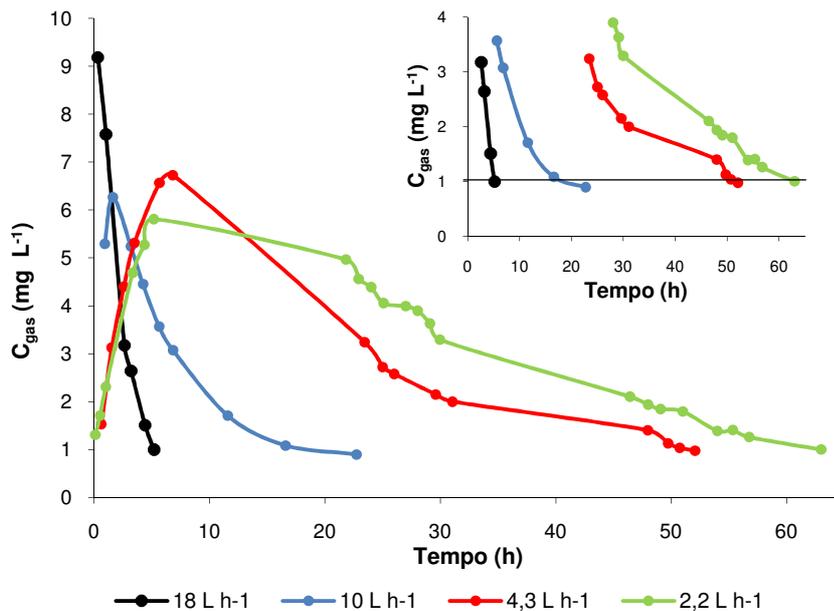


Figura 3.73 – Variação da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P_{1,4}.

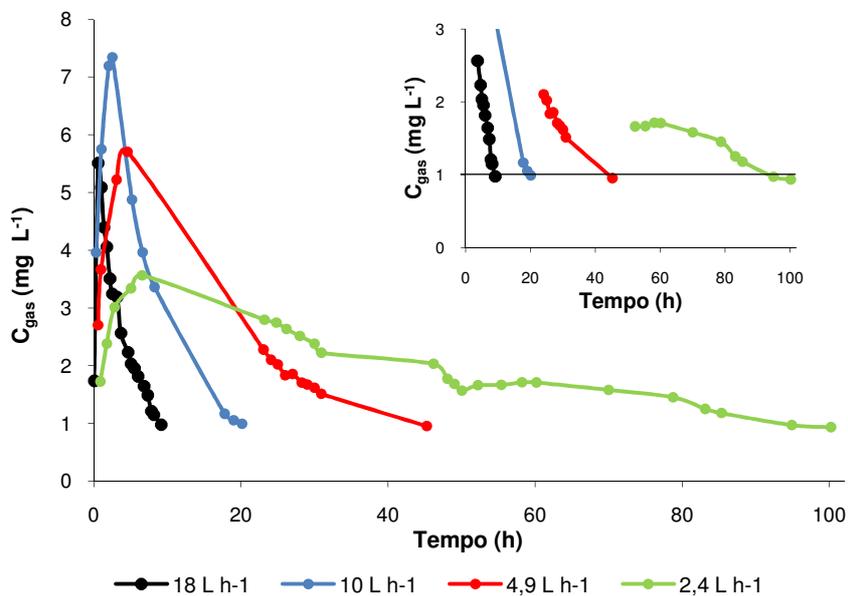


Figura 3.74 – Variação da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P_{2,14}.

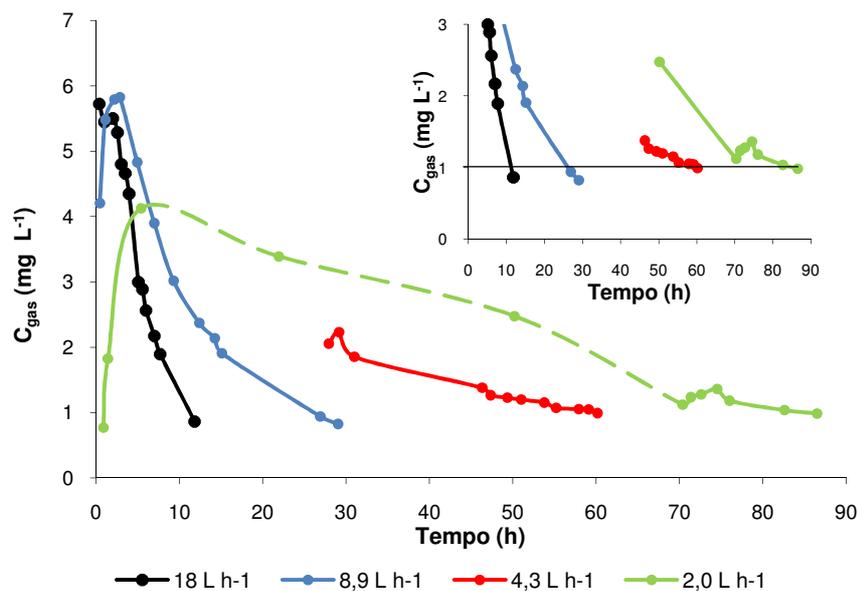


Figura 3.75 – Variação, com o tempo, da concentração de xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, para o solo preparado $P_{4,24}$.

As formas das curvas de monitorização observadas são semelhantes às obtidas nos ensaios com o tolueno e etilbenzeno. Na Tabela 3.34 estão apresentados os resultados obtidos e o volume de ar gasto em cada extração.

As EVs realizadas nos solos húmicos contaminados com xileno apresentaram os tempos de remediação mais elevados. Isto significa que os processos de remediação foram mais difíceis e mais lentos. Entre o solo isento de matéria orgânica ($P_{0,0}$) e o solo $P_{4,24}$ para caudais semelhantes, verificaram-se aumentos do tempo de remediação entre 430 e 660%, que resultaram num aumento significativo do volume de ar utilizado na remediação. Como nos casos anteriores verificou-se igualmente uma redução significativa da eficiência do processo, que oscilou nos valores obtidos entre 16 e 44%. Este comportamento pode ser explicado, como também foi referido no caso dos contaminantes, pelas propriedades do xileno, nomeadamente a pressão de vapor. A redução da eficiência provocada pelo aumento do teor de matéria orgânica do solo pode ser contrariada pela utilização de caudais de ar mais baixos, que aproximam as condições operatórias das de equilíbrio maximizando a transferência de massa e aumentando a quantidade de contaminante que é extraída e conseqüentemente a eficiência do processo, como se vai poder verificar mais à frente no subcapítulo 3.4.3.

Tabela 3.34 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com xileno.

Solo	Caudal de ar (L h ⁻¹)	t_r (h)	V (L)	η (%)
P _{0,0}	18	2,1	42	90
	9,9	5,4	58	95
	5,4	8,0	47	94
	2,3	11,2	28	98
P _{1,4}	18	5,2	104	66
	10	19,3	206	78
	4,3	51,5	242	78
	2,2	63,0	152	80
P _{2,14}	18	9,0	173	46
	10	20,0	220	63
	4,9	44,0	233	66
	2,4	93,6	241	76
P _{4,24}	18	11,3	224	43
	8,9	26,2	252	61
	4,3	60	279	65
	2,0	85,3	184	75

Nestas condições, e como demonstram os resultados da Tabela 3.28, foi possível obter eficiências mais elevadas (subindo em valor entre 14 e 34%) mas com tempos de remediação superiores (entre 7 a 12 vezes). As dificuldades relatadas são confirmadas pelas eficiências conseguidas que apresentam valores distantes dos necessários para o cumprimento dos requisitos legais. Assim pode ser concluído que a EV pode ser usada, neste caso, como tecnologia de redução rápida da quantidade de xileno presente no solo mas que, só por si, não é capaz de cumprir os requisitos legais num tempo admissível.

3.4.2.5 SOLOS HÚMICOS PREPARADOS E CONTAMINADOS COM TCE

Foram realizadas EVs nos solos P_{1,4}, P_{2,14} e P_{4,24} contaminados com tricloroetileno. As variações da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa à saída da coluna durante os processos de remediação são apresentadas nas Figuras 3.76 a 3.78. Na Tabela 3.35 estão apresentados os dados das extracções.

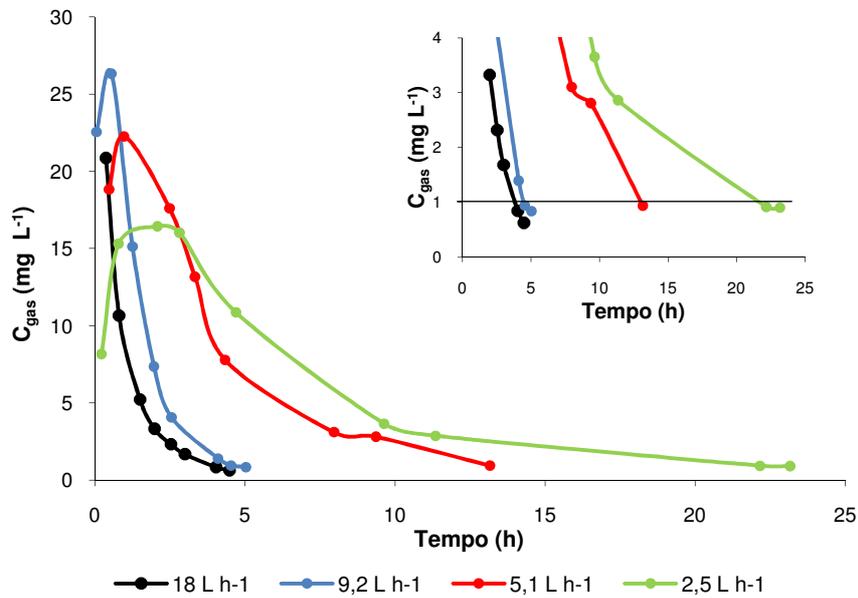


Figura 3.76 – Variação da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P_{1,4}.

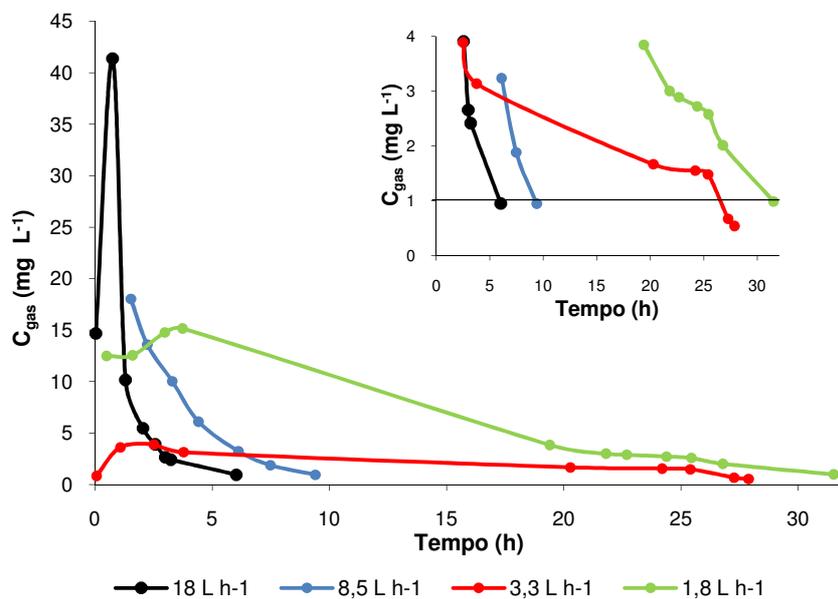


Figura 3.77 – Variação da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P_{2,14}.

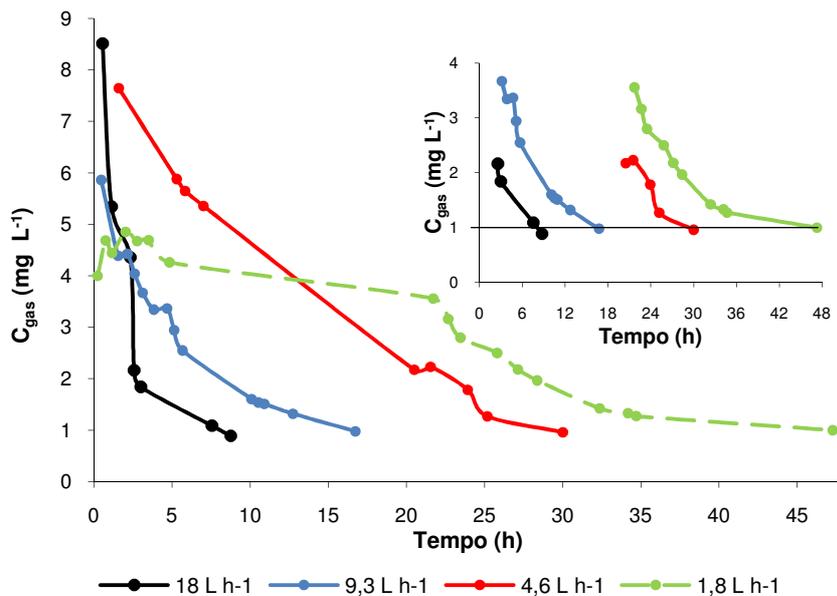


Figura 3.78 – Variação da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado $P_{4,24}$.

Tabela 3.35 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com tricloroetileno.

Solo	Caudal de ar ($L h^{-1}$)	t_r (h)	V (L)	η (%)
$P_{0,0}$	18	1,6	31	95
	9,4	3,6	36	96
	5,0	5,8	32	96
	1,8	7,3	15	98
$P_{1,4}$	18	3,8	73	91
	9,2	4,5	45	92
	5,1	13,0	73	96
	2,5	21,7	58	97
$P_{2,14}$	18	5,9	115	88
	8,5	9,3	85	91
	3,3	26,5	95,4	93
	1,9	31,5	61,2	95
$P_{4,24}$	18	8,1	157	70
	9,3	16,5	166	76
	4,6	29,4	147	83
	1,8	47,2	93	85

Os resultados obtidos nos ensaios de EV dos solos húmicos contaminados com tricloroetileno assemelham-se aos obtidos com o benzeno, no que se refere aos tempos de remediação e eficiências do processo. Neste caso, os solos com maior teor de matéria orgânica apresentaram tempos de remediação 5 a 7 vezes superior e as EVs apresentaram valores de eficiência com valores mais baixos 13 a 25%. O facto de os tempos de remediação serem, comparativamente com os solos arenosos, mais elevados e a eficiência mais baixa é explicado pela natureza húmica do solo que lhe confere elevada capacidade de reter os contaminantes na matriz do solo dificultando a sua extração. Por outro lado, e comparativamente aos ensaios com etilbenzeno e xileno, as comparações têm o sentido inverso devido às propriedades do tricloroetileno que lhe conferem maior mobilidade no solo.

Relativamente ao impacto do caudal de ar utilizado na EV de solos contaminados com tricloroetileno verificou-se, como nos outros casos, que caudais mais baixos permitem remediações mais eficientes (entre 6 e 15%) mas mais longas (4 a 6 vezes).

Os solos P_{0,0}, P_{1,4} e P_{2,14} conseguiram ser eficazmente (tendo em conta o limite indicado na legislação espanhola) remediados com qualquer um dos caudais utilizados. Atendendo a isto, a utilização do caudal mais elevado nestes solos permite o cumprimento dos requisitos legais num tempo de remediação mais curto. No solo P_{4,24}, em nenhum dos ensaios efectuado se atingiu os valores desejados o que obrigará a um tratamento posterior do solo que permita o cumprimento da lei.

3.4.2.6 SOLOS HÚMICOS PREPARADOS E CONTAMINADOS COM PCE

Foram realizadas EVs nos solos P_{1,4}, P_{2,14} e P_{4,24} contaminados com percloroetileno. As variações da concentração de tricloroetileno na emissão gasosa que sai da coluna durante os processos de remediação são apresentadas nas Figuras 3.79 a 3.81.

Na Tabela 3.30 estão apresentados os dados obtidos nestas extrações.

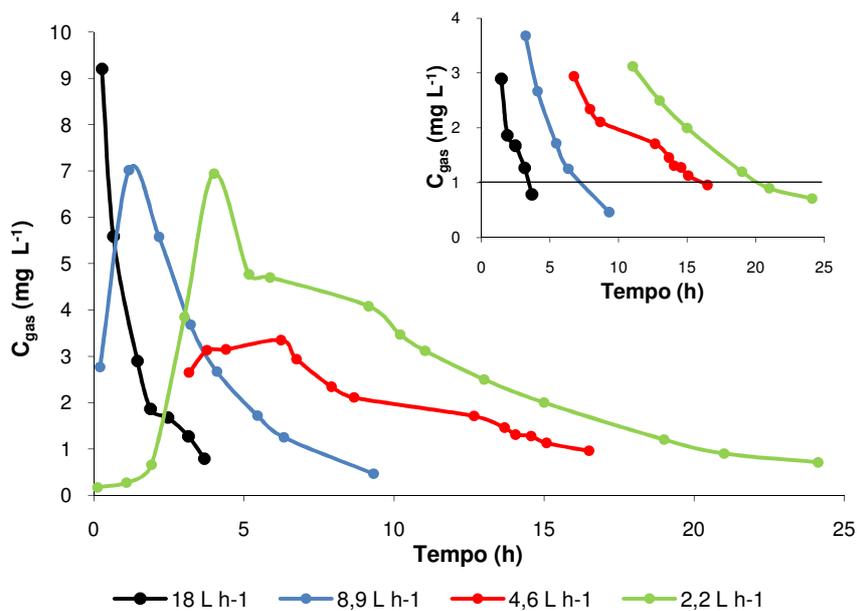


Figura 3.79 – Variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P_{1,4}.

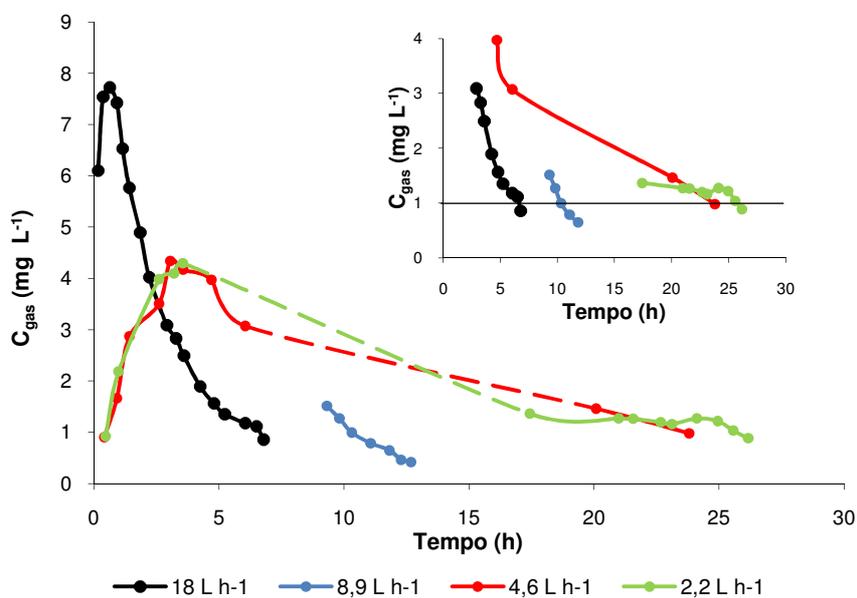


Figura 3.80 – Variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado P_{2,14}.

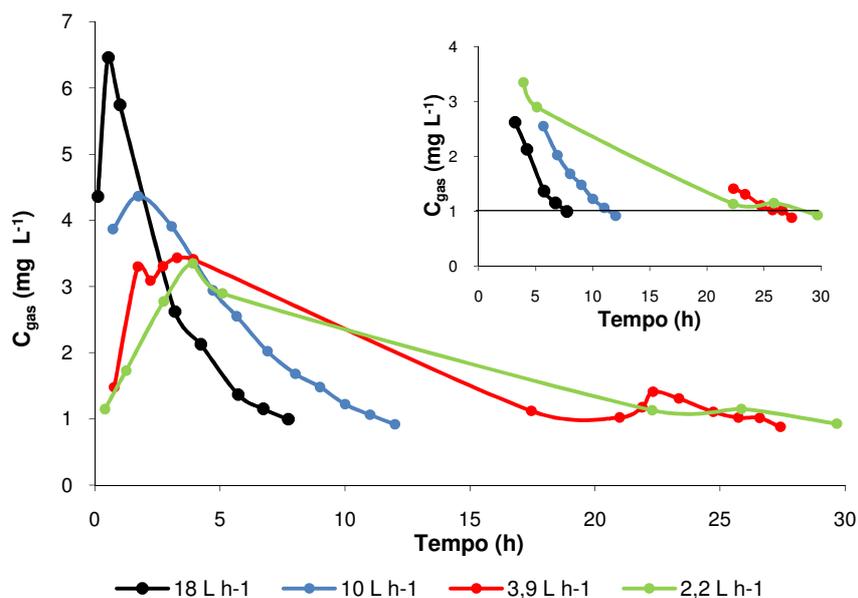


Figura 3.81 – Variação da concentração de percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extracção, durante a remediação do solo preparado $P_{4,24}$.

Tabela 3.36 – Tempo de remediação (t_r), volume de ar usado (V) e eficiências (η) das EVs efectuadas nos solos húmicos preparados e contaminados com percloroetileno.

Solo	Caudal de ar ($L h^{-1}$) _{STP}	t_r (h)	V (L)	η (%)
$P_{0,0}$	17	2,6	48	93
	9,1	5,1	50	92
	5,0	7,3	39	91
	1,8	13,7	26	96
$P_{1,4}$	18	3,4	67	65
	8,9	7,3	70	70
	4,6	16,2	80	70
	2,2	20,3	48	80
$P_{2,14}$	18	6,6	127	64
	10	10,3	108	66
	3,7	23,6	95	68
	2,4	25,7	66	72
$P_{4,24}$	18	7,7	147	64
	10	11,4	122	68
	3,9	26,7	113	70
	2,6	28,4	79	72

Os resultados obtidos com o percloroetileno seguem na totalidade as tendências observadas com os outros 5 contaminantes, no que diz respeito à influência do caudal de ar utilizado e a matéria orgânica quer no tempo de remediação quer na eficiência do processo. Comparando, os ensaios realizados com caudais similares, mas em solos com o menor e o maior teor de matéria orgânica verifica-se que os tempos de remediação aumentaram entre 2 e 4 vezes, enquanto as eficiências apresentaram valores mais baixos entre 24 e 29%. Relativamente ao impacto do caudal de ar, verifica-se que num mesmo solo, a utilização de caudais mais elevados originou remediações entre 4 e 6 vezes mais rápidas mas entre 15 e 18% menos eficientes. Todos os ensaios realizados com os solos que continham matéria orgânica ficaram longe dos níveis de remediação desejados, o que leva a concluir-se que, também neste caso, a EV pode ser usada como tecnologia de redução rápida da quantidade de percloroetileno presente no solo mas que, só por si, não é capaz de cumprir os requisitos legais num tempo admissível.

3.4.2.7 SOLOS HÚMICOS REAIS

Neste subcapítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados com os solos húmicos reais, nomeadamente nos solos R₇ a R₁₀. Estes solos, como aconteceu com os solos reais arenosos, foram contaminados separadamente com os contaminantes usados neste trabalho e a EV foi realizada utilizando vários caudais. A Tabela 3.37 indica quais os contaminantes induzidos a cada solo real e qual o caudal de ar utilizado na respectiva EV.

Tabela 3.37 – Solos, contaminantes e caudais de ar usados nas EVs dos solos húmicos reais.

Solo	Contaminante	Caudal de ar usado (L h ⁻¹)
R ₇	TCE	18,5
	PCE	16,4
	Benzeno	18,0
R ₈	Etilbenzeno	3,9
	TCE	4,2
R ₉	Tolueno	3,4
	Xileno	9,2
	Benzeno	8,0
	Tolueno	7,7
R ₁₀	Etilbenzeno	17,0
	Xileno	16,9
	PCE	17,1

As Figuras 3.82 a 3.86 apresentam as curvas de monitorização obtidas nas EVs realizadas nas condições descritas na Tabela anterior.

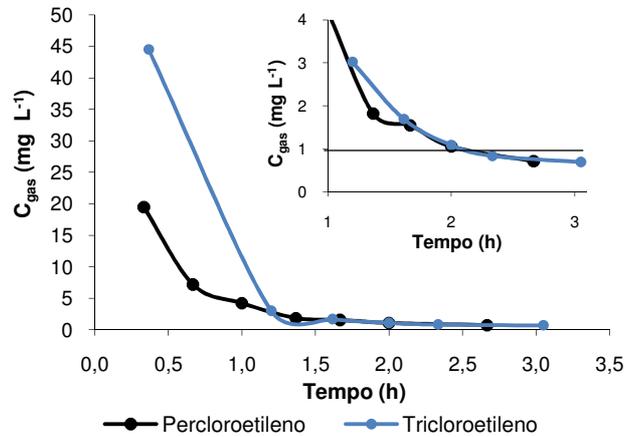


Figura 3.82 – Variação da concentração de tricloroetileno e percloroetileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, na remediação do solo real R₇.

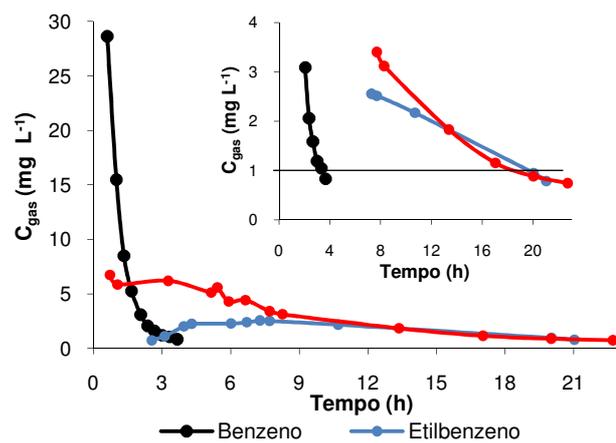


Figura 3.83 – Variação da concentração de benzeno, etilbenzeno e tricloroetileno na emissão gasosa à saída da coluna de extração, na remediação do solo real R₈.

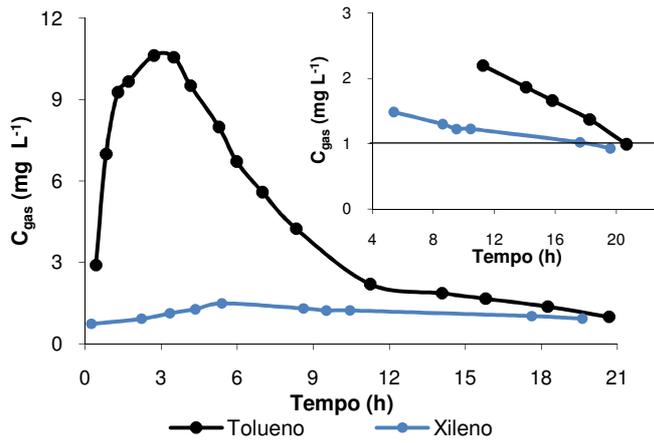


Figura 3.84 – Variação da concentração de tolueno e xileno na emissão gasosa à saída da coluna de extração, na remediação do solo real R₉.

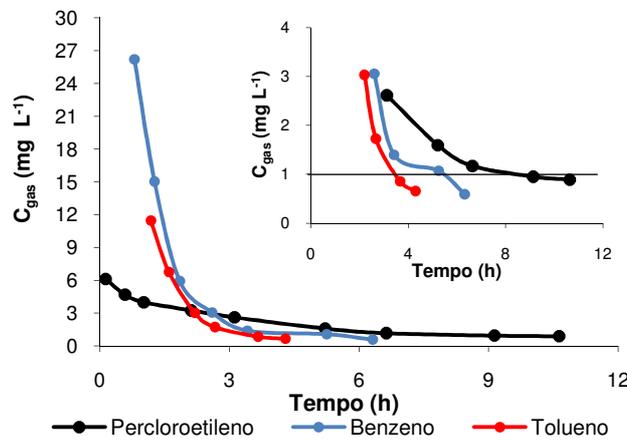


Figura 3.85 – Variação da concentração de percloroetileno, benzeno e tolueno na emissão gasosa à saída da coluna de extração, na remediação do solo real R₁₀.

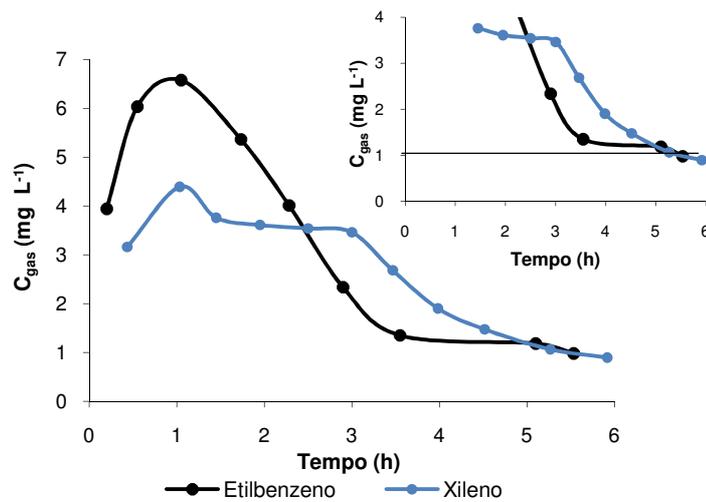


Figura 3.86 – Variação da concentração de etilbenzeno e xileno na emissão gasosa (C_{gas}) à saída da coluna de extração, na remediação do solo real R₁₀.

Os resultados obtidos nestas EVs são apresentados na Tabela 3.38.

Tabela 3.38 – Resultados obtidos nas EVs realizadas com os solos reais.

Solo	Contaminante	Tempo de remediação (h)	Volume de ar (L)	Eficiência (%) [*]
R ₇	PCE	2,1	42	90
	TCE	2,1	36	93
R ₈	Benzeno	3,4	66	89
	Etilbenzeno	19,6	83	61
	TCE	17,8	82	90
R ₉	Tolueno	20,6	77	89
	Xileno	18,1	180	81
	Benzeno	5,4	45	90
	Tolueno	3,5	65	69
R ₆	Etilbenzeno	5,5	104	55
	Xileno	5,5	102	52
	PCE	8,6	75	68

^{*}Calculadas com as isotérmicas respectivas apresentadas nas Figuras 3.23 a 3.26

No seguimento daquilo que foi observado nos casos anteriores, as EVs realizadas neste solo real apresentaram comportamentos semelhantes aos observados nos solos preparados, o que prova que as diferenças quer de estrutura quer de propriedades, que existem entre os solos preparados e os reais, nos solos aqui descritos, não demonstram capacidade em contrariar os efeitos dos teores de humidade e de matéria orgânica no processo de remediação.

3.4.3 ESCOLHA DO CAUDAL MAIS EFICIENTE

O caudal do ar que percola pelo solo vai influenciar a transferência de massa para a fase gasosa e por consequência a eficiência do processo. De acordo com isto, as EVs decorrem em condições óptimas quando há equilíbrio entre os contaminantes e as diferentes fases do solo e quando são evitados os efeitos de difusão lenta. Nestas condições a eficiência de remediação não depende do volume de ar que passa na coluna

de solo. Com o objectivo de identificar as condições operatórias mais favoráveis, foi estudada a relação entre a eficiência dinâmica de extração e o volume de ar utilizado nas EVs realizadas com os diferentes caudais de ar. A eficiência dinâmica é assim denominada pois foi calculada a partir da concentração de contaminante na fase gasosa do solo obtida durante o processo de EV e não nas condições de equilíbrio atingidas após o fim da remediação, como nos casos referidos anteriormente (Albergaria et al., 2008).

Na Figura 3.87 apresenta-se a evolução com o volume de ar utilizado da eficiência dinâmica obtida ao longo do processo de remediação do solo P_{0,0}, contaminado separadamente com os seis contaminantes.

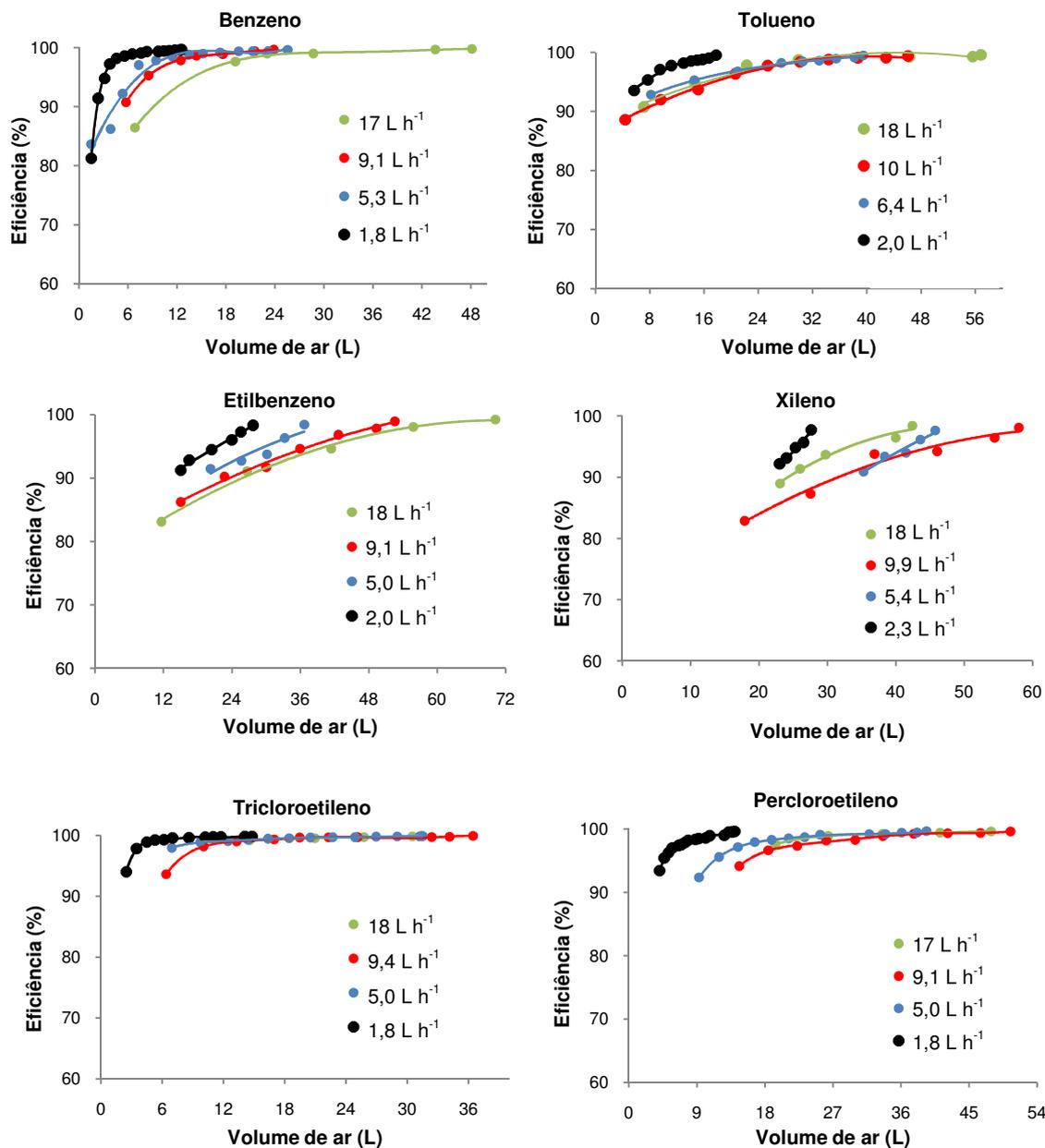


Figura 3.87 - Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P_{0,0} contaminado separadamente com os seis contaminantes.

A Figura 3.87 mostra que, para o benzeno, o tricloroetileno e o percloroetileno, as condições de equilíbrio foram atingidas para volumes de ar mais baixos quando se utilizaram os caudais mais baixos. Para os volumes de ar mais elevados, e com a excepção do tolueno, etilbenzeno e xileno, todos os caudais de ar garantem condições de equilíbrio sendo desprezáveis os efeitos de difusão. Deste modo pode-se afirmar que, utilizando caudais de ar inferiores a $1,8 \text{ L h}^{-1}$ obtém-se EVs mais eficazes pois ocorrem em condições de equilíbrio. Se, no entanto, se pretender que as condições operatórias conjuguem eficiências elevadas com tempo de remediação curto que implique um menor custo, pode-se optar por utilizar caudais entre $9,1$ e 10 L h^{-1} . Esta conclusão tem como base os resultados obtidos nas EVs efectuadas e apresentados nas Tabelas 3.17 a 3.22. Porém, se o objectivo for a remediação do solo até serem atingidos os limites legais o mais rapidamente possível, o caudal, de entre os experimentados, mais adequado deverá ser próximo de 17 L h^{-1} .

Na Figura 3.88 apresenta-se a evolução da eficiência dinâmica obtida com o volume de ar utilizado ao longo do processo de remediação do solo $P_{2,0}$, contaminado separadamente com os seis contaminantes.

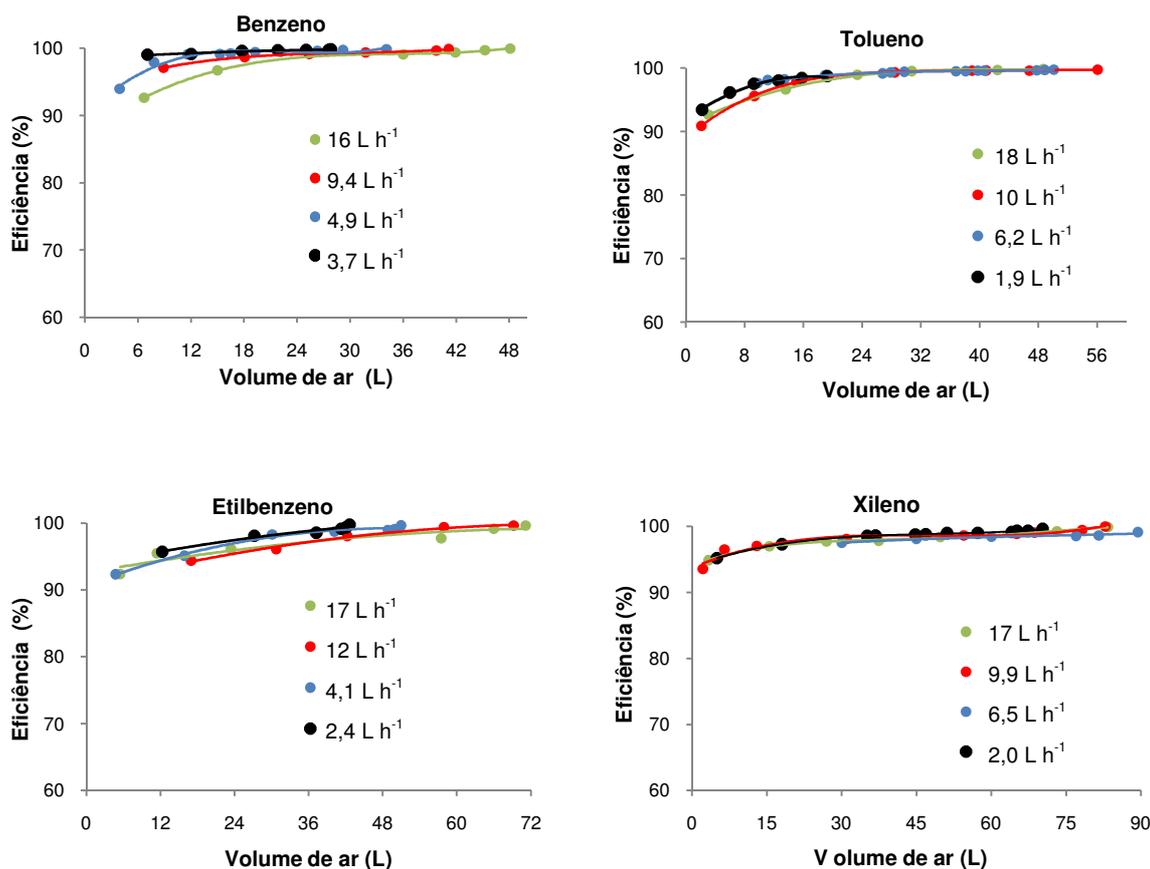


Figura 3.88 - Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo $P_{2,0}$ contaminado separadamente com os seis contaminantes.

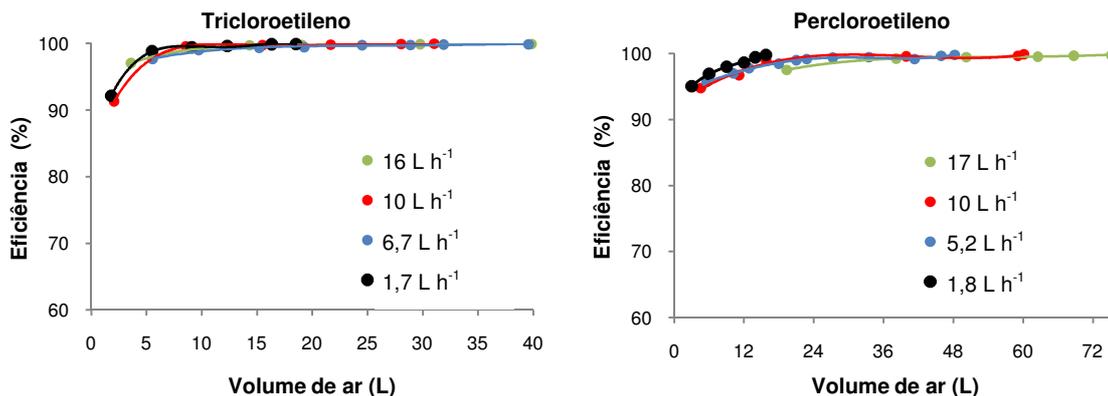


Figura 3.88 - Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P_{2,0} contaminado separadamente com os seis contaminantes.

Perante os resultados apresentados na Figura 3.88 podemos concluir que nas EVs realizadas com todos os caudais de ar o processo de remediação ocorreu em condições semelhantes, provavelmente próximas do equilíbrio e sem efeitos de difusão significativos. Para este solo, e atendendo aos valores obtidos nas EVs efectuadas e apresentados nas Tabelas 3.23 a 3.28, verifica-se que as melhores condições operatórias ocorrem quando se utiliza o caudal de ar mais elevado (superior a 16 L h⁻¹), pois consegue-se, num espaço de tempo mais curto (entre 2,3 e 4,6 horas), atingir os níveis de eficiência atingidos nas extracções realizadas com os caudais mais baixos (acima dos 90%).

Na Figura 3.89 apresenta-se a evolução da eficiência dinâmica obtida com o volume de ar utilizado ao longo do processo de remediação do solo P_{3,0}, contaminado separadamente com os seis contaminantes.

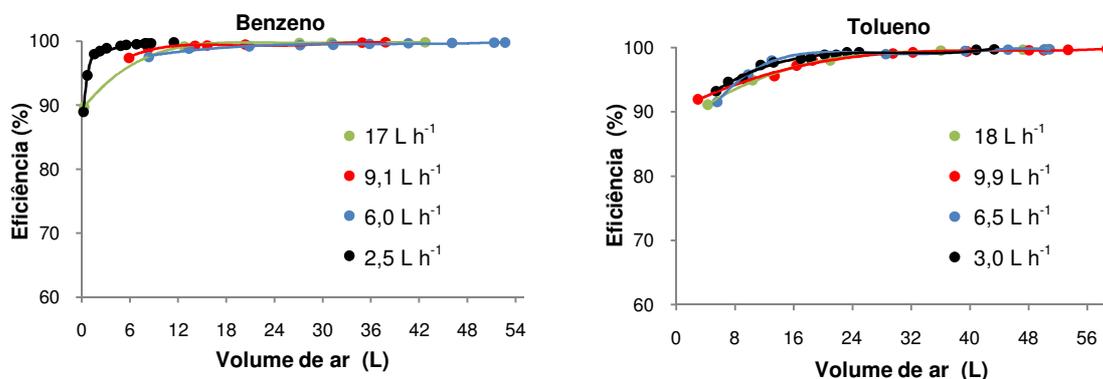


Figura 3.89 - Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P_{3,0} contaminado separadamente com os seis contaminantes.

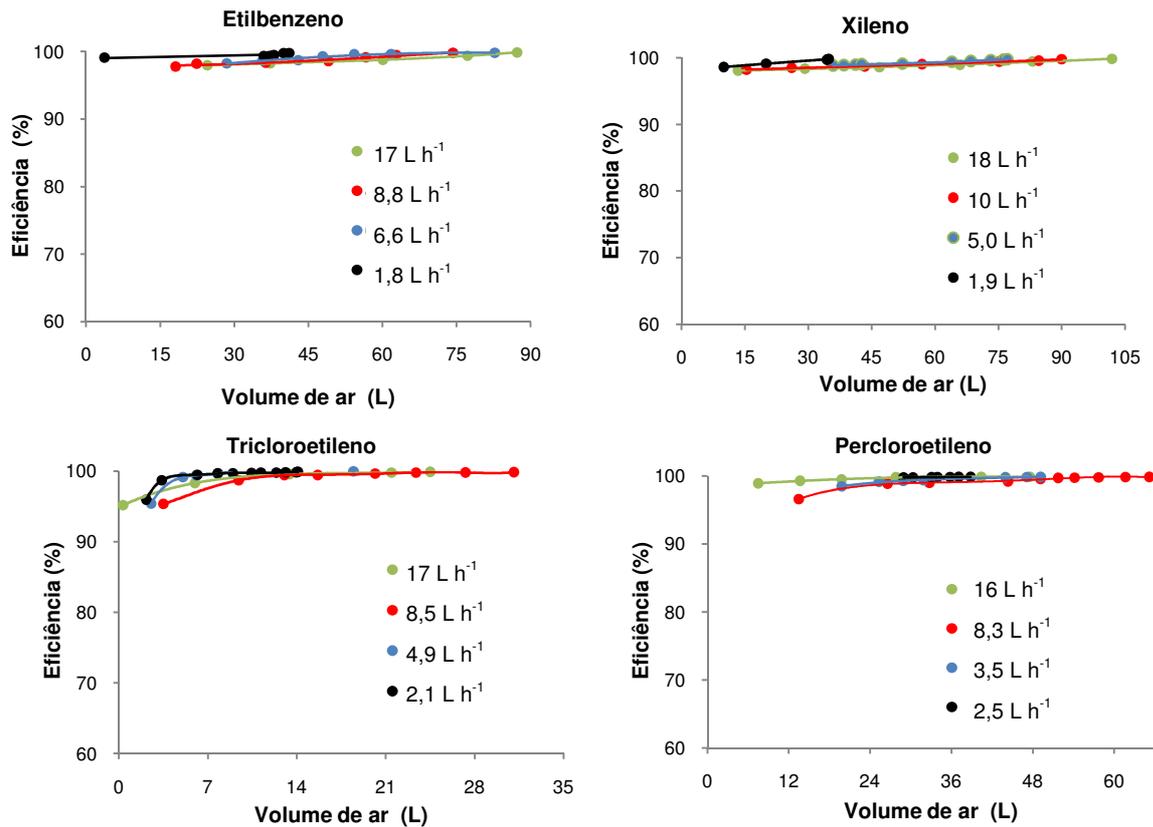


Figura 3.89 - Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P_{3,0} contaminado separadamente com os seis contaminantes (continuação).

As considerações descritas para o solo P_{2,0} aplicam-se igualmente a este solo podendo, e baseando-se nos mesmos pressupostos, concluir que a utilização do caudal de ar mais elevado (superior a 16 L h⁻¹) conduz a extracções mais rápidas (entre 1,3 e 5,3 horas) sem que a eficiência do processo seja alterada (sempre superior a 92%).

Na Figura 3.90 apresenta-se a evolução da eficiência dinâmica obtida com o volume de ar utilizado ao longo do processo de remediação do solo P_{4,0}, contaminado separadamente com os seis contaminantes.

Como nos solos P_{2,0} e P_{3,0}, as condições em que decorreram todos os ensaios de EV foram próximas do equilíbrio. O caudal mais elevado é igualmente o apropriado para se obter uma remediação mais rápida e eficiente.

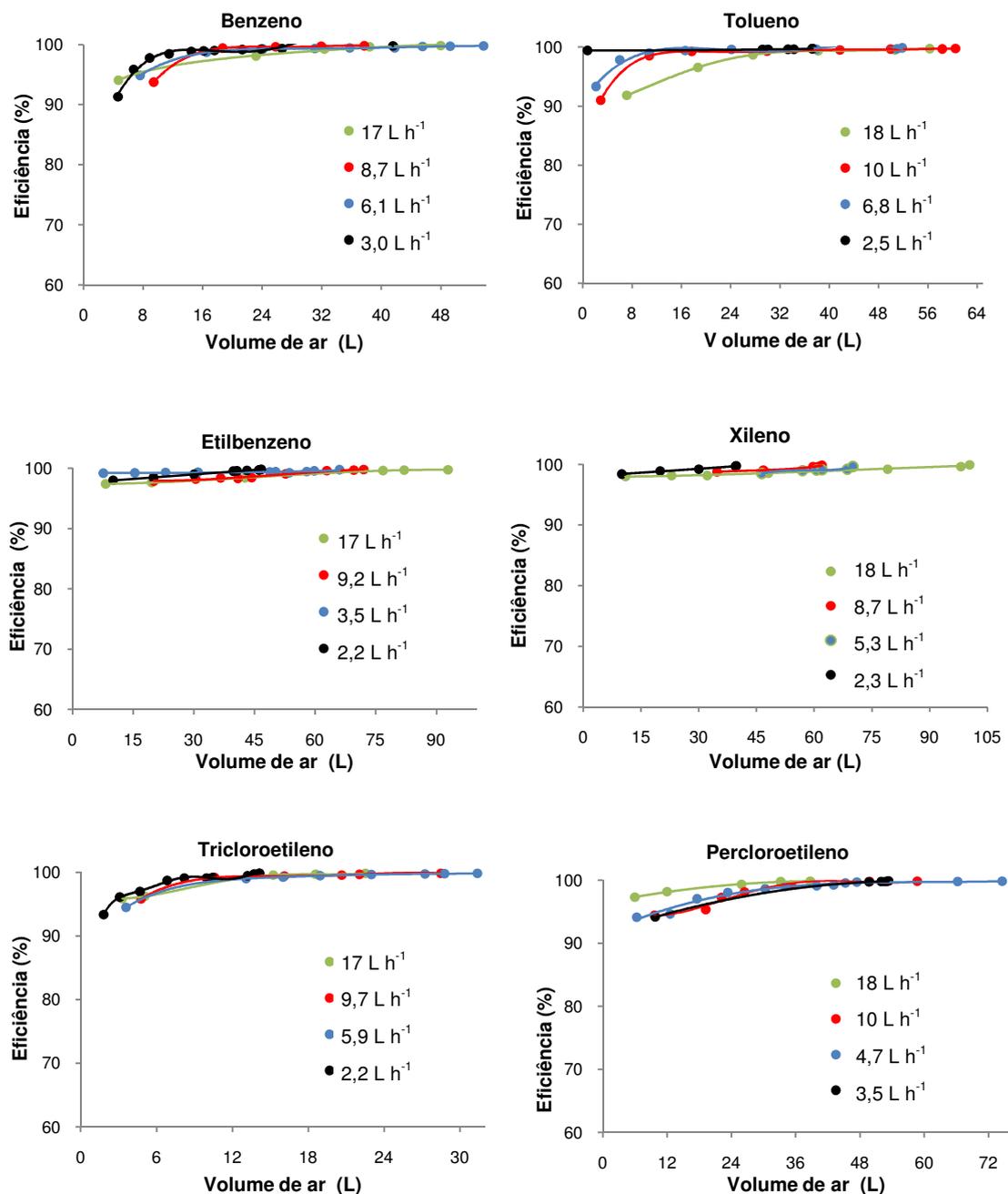


Figura 3.90 - Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P_{4,0} contaminado separadamente com os seis contaminantes.

Resumindo, em solos arenosos insaturados (teores de humidade entre 2 e 4 %), verificou-se que EVs efectuadas com caudais próximos de 16 L h⁻¹ ocorrem em condições próximas ou mesmo de equilíbrio e sem efeitos de difusão significativos e originam as remediações mais rápidas e com elevadas eficiências (Albergaria et al., 2008). No caso dos solos arenosos secos as mesmas observações podem ser atribuídas

somente às EVs efectuadas com caudais inferiores a $8,7 \text{ L h}^{-1}$, porém se forem realizadas com caudais na ordem dos 17 L h^{-1} , as condições não são as óptimas mas permitem, rapidamente, atingir os limites impostos por lei.

As eficiências obtidas nas EVs realizadas nos solos húmicos foram, em muitos casos, baixas e insuficientes para atingir os requisitos legais. Nesse sentido, a escolha do caudal de ar mais eficiente torna-se de extrema importância pois permite a operação em condições óptimas conciliando o tempo de remediação e eficiência do processo. Como foi referido, é necessário otimizar as condições operatórias (nomeadamente no caudal de ar a utilizar) de modo a aproximá-las do equilíbrio entre os contaminantes nas diferentes fases do solo e evitar os efeitos de difusão lenta. A Figura 3.91 apresenta a evolução da eficiência dinâmica com o volume de ar utilizado no processo de remediação do solo $P_{1,4}$, contaminado separadamente com os seis contaminantes.

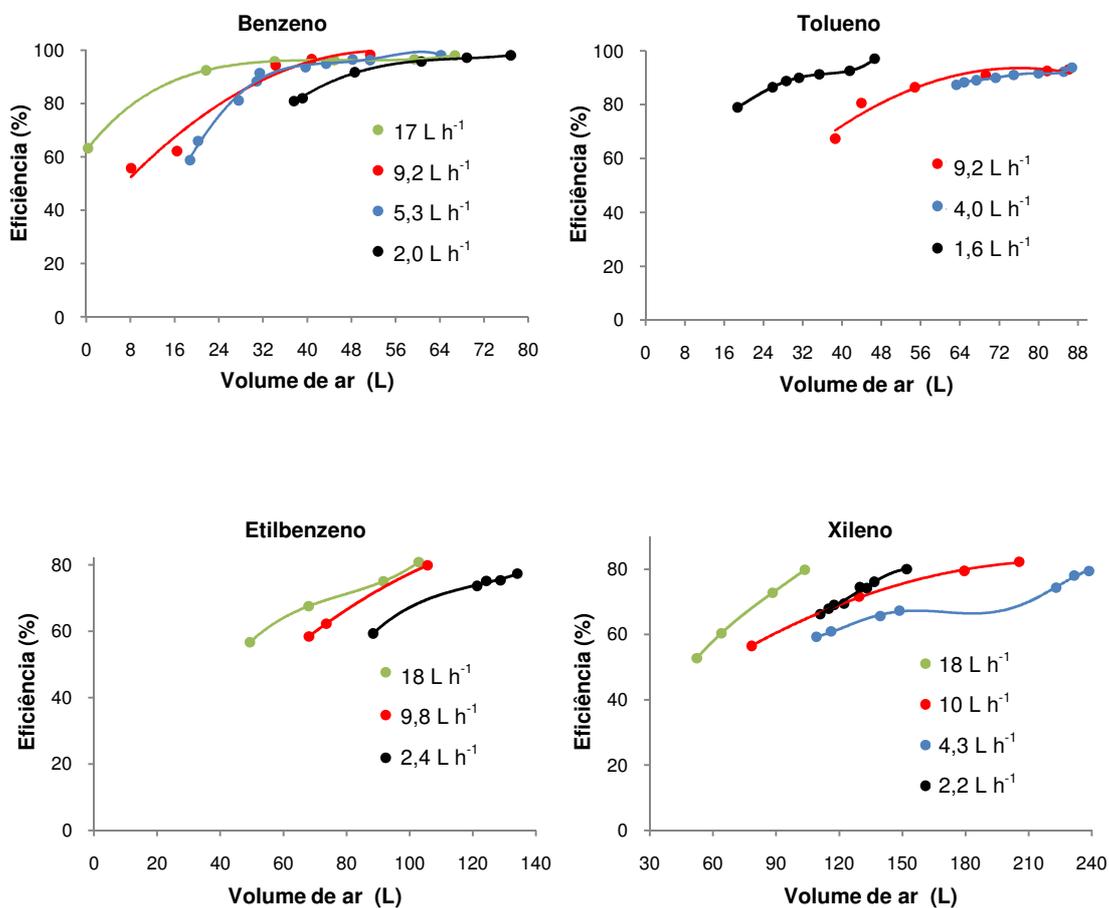


Figura 3.91 - Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo $P_{1,4}$ contaminado separadamente com os seis contaminantes.

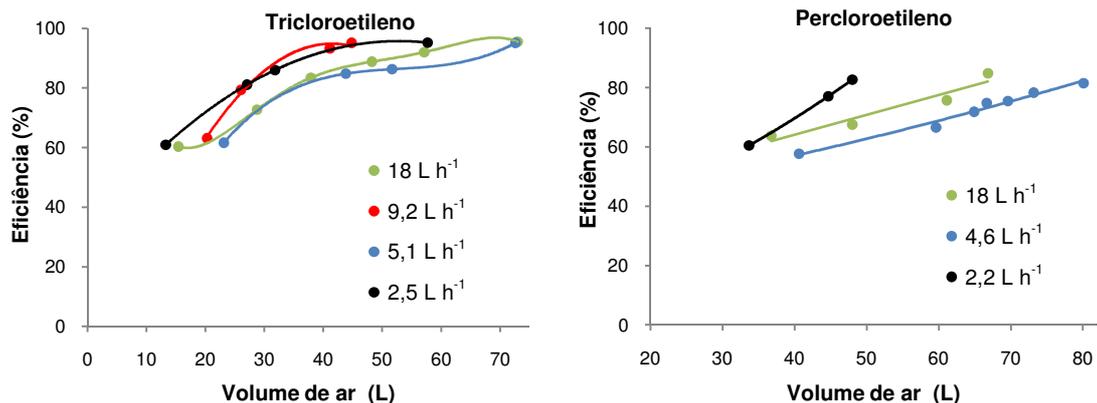


Figura 3.91 (continuação) - Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P_{1,4} contaminado separadamente com os seis contaminantes.

As EVs efectuadas em solos húmicos, e como foi referido anteriormente, ocorrem em condições mais desfavoráveis no que diz respeito aos tempos de remediação e à eficiência do processo. Ao contrário daquilo que se verificou nas EVs realizadas com os solos arenosos, os processos de remediação ilustrados na Figura 3.91 ocorreram, na maioria dos casos em condições muito distintas às de equilíbrio. Tendo em consideração os resultados obtidos com os solos arenosos, pode-se supor que as condições operatórias mais favoráveis seriam aquelas onde o caudal seria inferior a 1,6 L h⁻¹, mesmo apresentando tempos de remediação mais elevados.

Na Figura 3.92 apresenta-se a evolução da eficiência dinâmica obtida ao longo do processo de remediação do solo P_{2,14}, contaminado separadamente com os seis contaminantes, com o volume de ar utilizado.

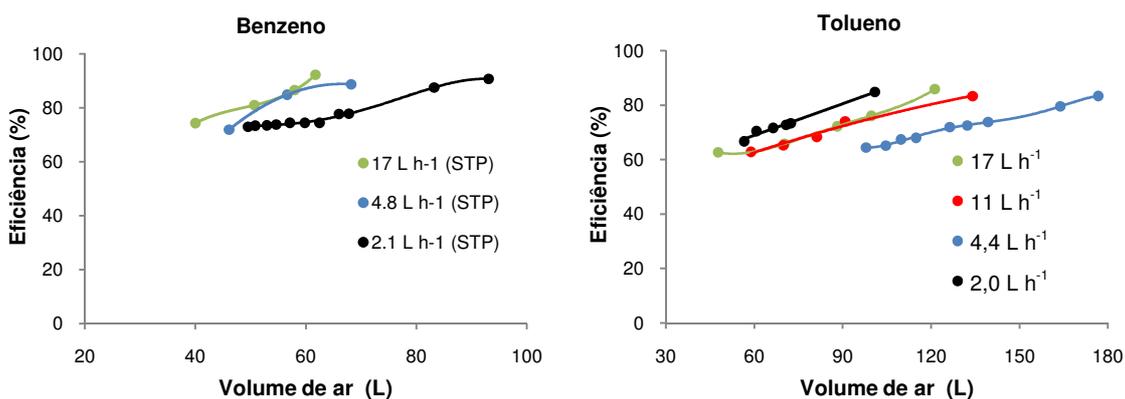


Figura 3.92 - Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P_{2,14} contaminado separadamente com os seis contaminantes.

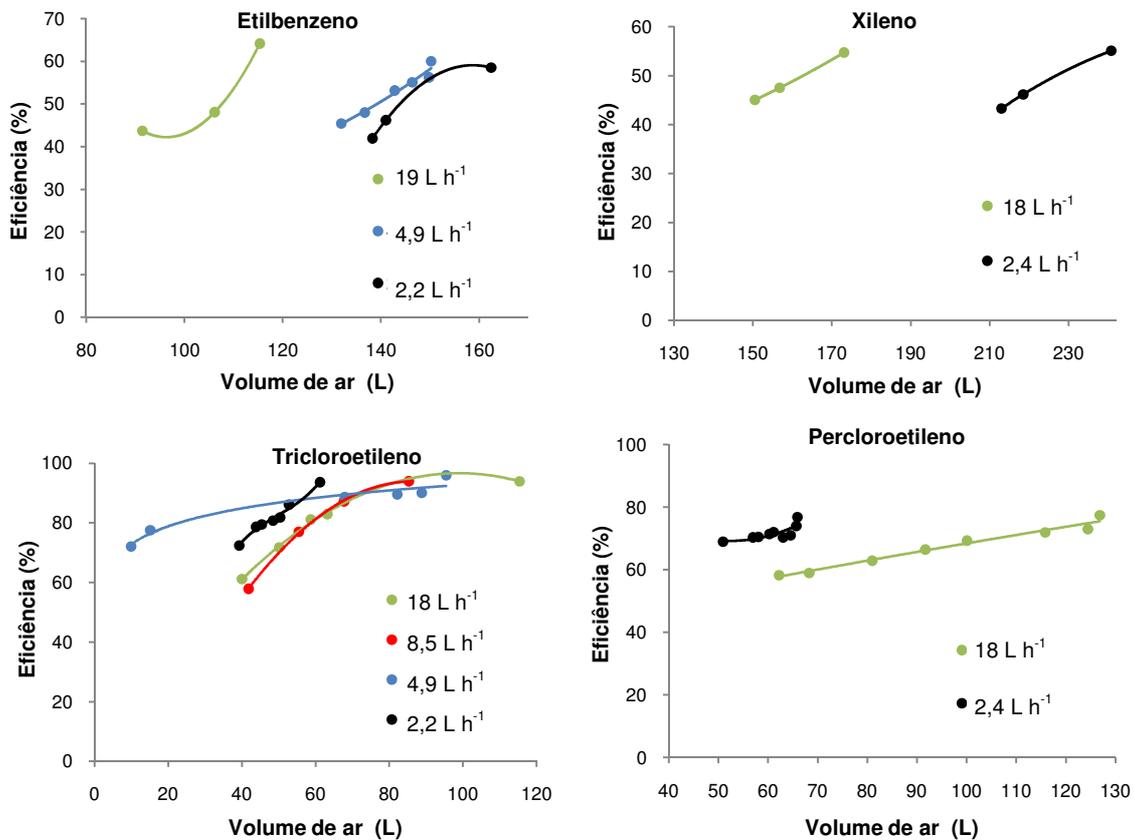


Figura 3.92 - Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P_{2,14} contaminado separadamente com os seis contaminantes (continuação).

O facto de este solo apresentar um teor de matéria orgânica superior ao anterior, levou a uma maior adsorção do contaminante e a uma conseqüente redução das concentrações de contaminante na fase gasosa. Por outro lado e sendo mais difícil a extracção do contaminante do solo, a remoção ocorreu em condições ainda mais distantes das de equilíbrio o que aumentou ainda mais a diferença entre a eficiência real e a dinâmica. Com base nos valores obtidos nas EVs e nos resultados descritos anteriormente, podemos concluir que o caudal mais apropriado para a remediação deste solo será abaixo de 1,8 L h⁻¹.

Na Figura 3.93 apresenta-se a evolução da eficiência dinâmica obtida ao longo do processo de remediação do solo P_{4,24}, contaminado separadamente com os seis contaminantes, com o volume de ar utilizado.

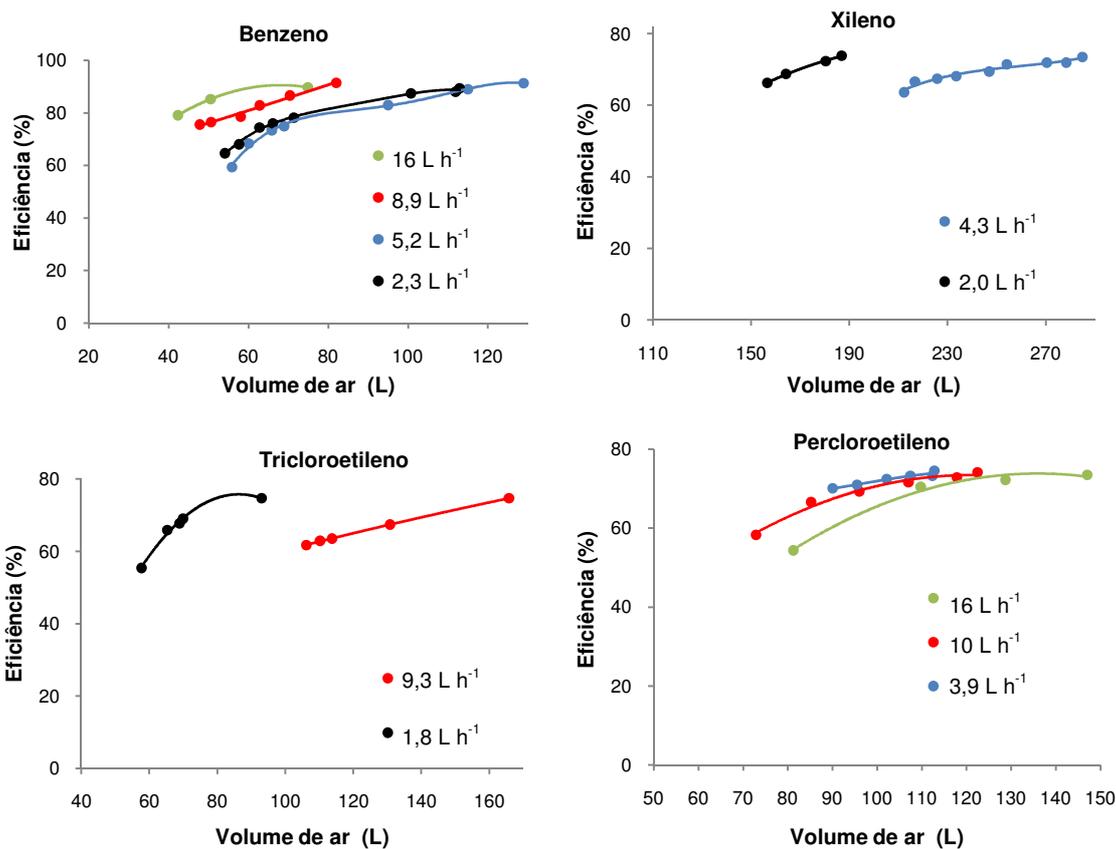


Figura 3.93 - Influência do caudal de ar na eficiência da EV efectuada no solo P_{4,24} contaminado separadamente com os seis contaminantes.

Os problemas sentidos com o solo P_{2,14} aumentaram neste caso a ponto de nos casos do tolueno e etilbenzeno não se conseguir qualquer obter dados para qualquer EV. Assim, não se pode concluir de forma segura qual o caudal mais apropriado para a remediação deste solo.

3.5 PREVISÕES DOS TEMPOS E EFICIÊNCIAS DE REMEDIAÇÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos com a aplicação dos modelos matemáticos na previsão quer dos tempos de remediação quer das eficiências do processo. Foram escolhidos dois modelos: regressão linear múltipla e redes neuronais artificiais. Os resultados de cada modelo foram avaliados por composto e por solo experimentado de modo a verificar em que situações o modelo é mais ou menos exacto. Para cada uma das abordagens foram calculados os seguintes índices de desempenho (Sousa et al., 2006; Willmott et al., 1985):

- Erro médio (Mean Bias Error, MBE) – indica se os valores observados se encontram acima ou abaixo do previsto. Calcula-se através da Equação 3.8:

$$MBE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - Y_i) \quad (3.8)$$

- Erro médio absoluto (Mean Absoluto Error, MAE) – mede os erros residuais e dá uma ideia da diferença entre os valores observados e previstos. Calcula-se pela Equação 3.9:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\hat{Y}_i - Y_i| \quad (3.9)$$

- Erro médio quadrático (Root Mean Squared Error, RMSE) – é, como o MAE, uma medida dos erros residuais do modelo. A equação 3.10 permite o seu cálculo:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2} \quad (3.10)$$

- Índice de concordância (d_2) – compara a diferença entre a média, o valor previsto e os valores observados.

$$d_2 = 1 - \frac{[\sum_{i=1}^n |\hat{Y}_i - Y_i|^2]}{[\sum_{i=1}^n (|\hat{Y}_i - \bar{Y}_i| + |Y_i - \bar{Y}_i|)^2]} \quad (3.11)$$

São os índices apresentados anteriormente que permitem comparar os desempenhos dos modelos.

3.5.1 REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

Na abordagem com RLM desenvolveram-se 2 modelos com cinco entradas (pressão de vapor (P_v) e constante de Henry (H) do contaminante, teor de humidade (TH) e matéria orgânica do solo (TMO) e caudal de ar (Q) utilizado) e uma saída (num dos modelos o tempo de remediação (t_r) e no outro a eficiência do processo (η)), sendo considerados de todos os dados obtidos nos solos preparados, deixando de fora os dados obtidos com os solos reais. O esquema destes modelos é ilustrado na Figura 3.94. Os coeficientes de regressão obtidos para cada um dos modelos são apresentados na Tabela 3.41.

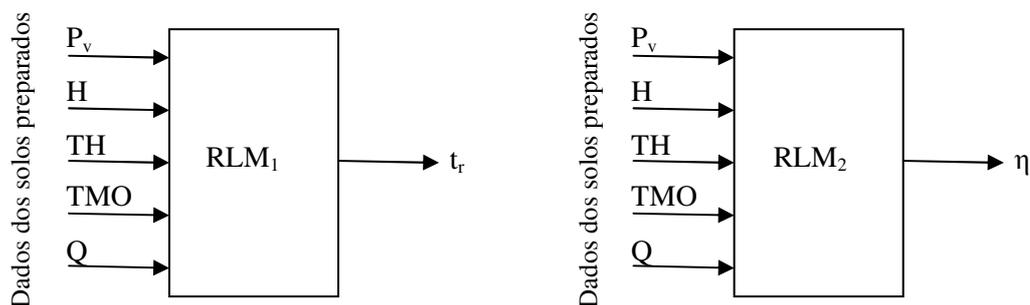


Figura 3.94 – Modelo utilizado no modelo de RLM.

Tabela 3.41 – Coeficientes de regressão obtidos para os modelos utilizados na primeira abordagem.

	P_0	p_v	H	TH	TMO	Q	R^2
RLM ₁	-44,45	13883	-----	1,074	-0,9579	-----	0,4779
RLM ₂	276,7	33489	9,183	-1,138	1,137	-----	0,3143

Os resultados desta tabela indicam que, o tempo de remediação é influenciado positivamente pela p_v e pelo TH, e negativamente pelo TMO, não havendo influência da H e do Q. A eficiência do processo só não é influenciada pelo Q, sendo afectada positivamente pela p_v , H e TMO e negativamente pelo TH. Com os coeficientes obtidos foram calculados os valores previstos pelos modelos para o tempo de remediação e para a eficiência. Alguns tempos de remediação previstos pelo modelo foram negativos o que levou a considerá-los 0, relativamente às eficiências previstas, por vezes o modelo forneceu previsões superiores a 100% o que levou a uma correcção assumindo o valor de 100. Na Figura 3.95 ilustra-se a relação entre os valores dos tempos de remediação e eficiência do processo obtidos experimentalmente e os previstos pelo modelo para os ensaios com solos preparados e reais.

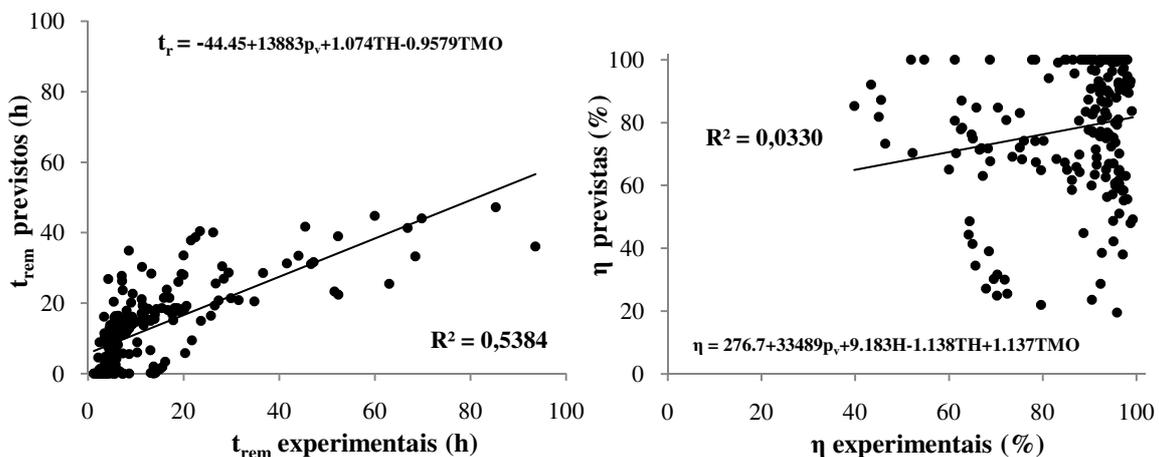


Figura 3.95 – Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelos modelos RLM₁ e RLM₂ considerando todos os dados experimentais.

Da Figura 3.95 é possível concluir que os resultados apresentam uma dispersão notória, mais visível no modelo relativo às eficiências do processo, que indica a não adequação desta abordagem aos dados obtidos. No entanto, como estes resultados correspondem a todos os contaminantes e a todos os solos experimentados foi estudado o comportamento do modelo por contaminante e por tipo de solo (arenosos e húmicos).

A Figura 3.96 apresenta o modo como o modelo se comportou para cada um dos contaminantes. Os resultados apresentados em cada gráfico correspondem aos dados obtidos nos solos preparados e reais contaminados por cada um dos contaminantes, no que aos tempos de remediação e eficiências do processo diz respeito.

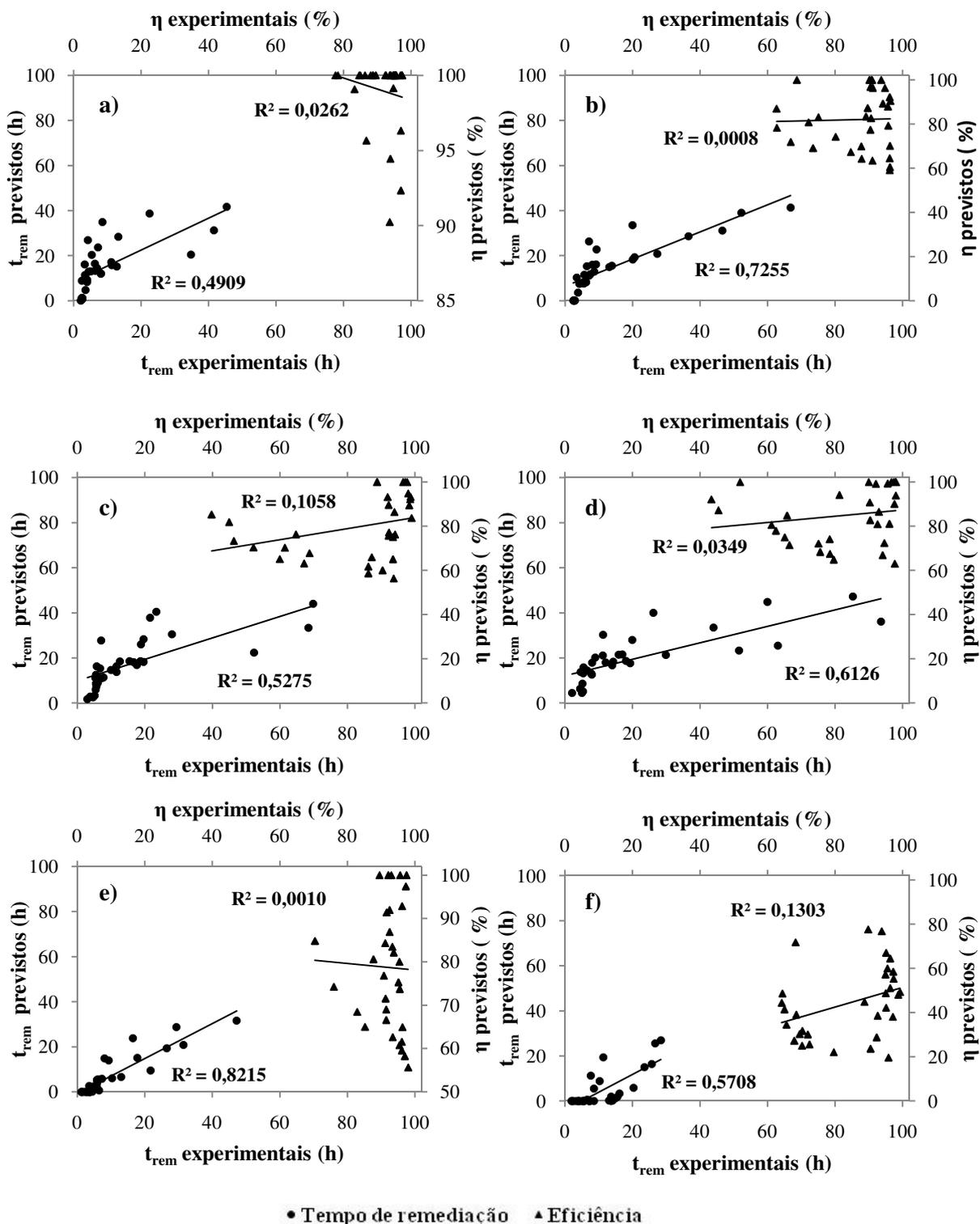


Figura 3.96 – Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RLM₁ e RLM₂ para os tempos e eficiência de remediação por contaminante (a- Benzeno, b-Tolueno, c-Etilbenzeno, d-Xileno, e-TCE e f-PCE).

A Figura 3.96 demonstra que os resultados são, para a generalidade dos contaminantes, exceptuando o tolueno e do tricloroetileno, semelhantes e que na maioria dos casos, as previsões afastam-se dos valores obtidos experimentalmente. Enquanto as previsões nos casos do tolueno e tricloroetileno contribuíram para uma boa capacidade de previsão do modelo, os valores previstos para o benzeno e percloroetileno estão muito afastados dos valores experimentais.

Do mesmo modo fez-se uma análise para cada tipo de solo. A Figura 3.97 ilustra o comportamento do modelo isolando as previsões por tipo de solo.

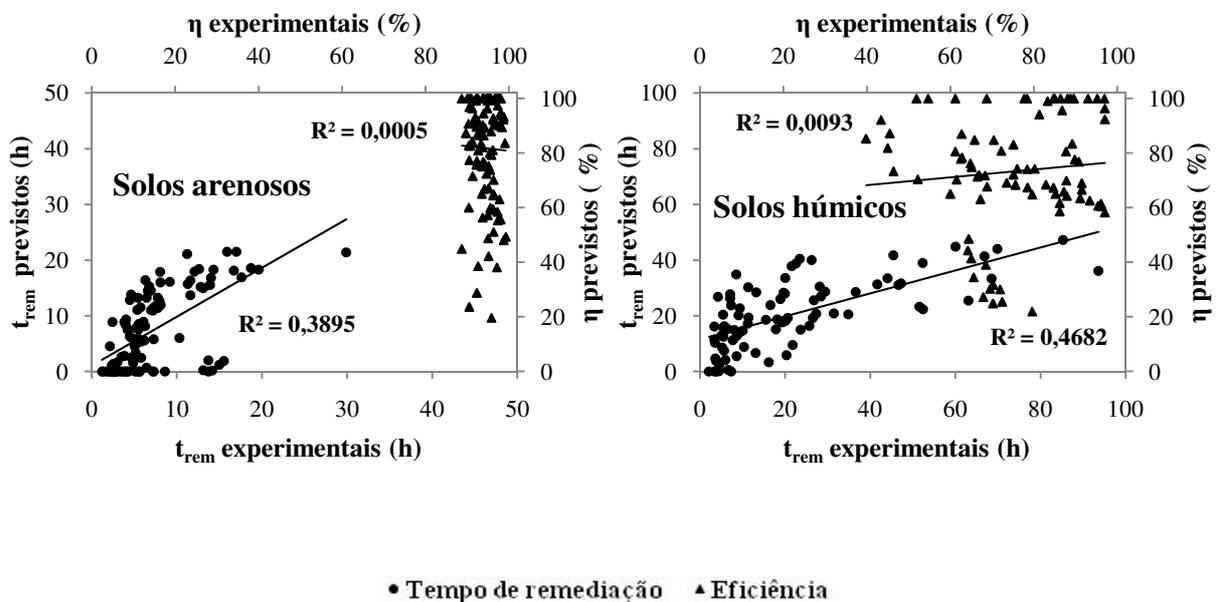


Figura 3.97 – Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RLM₁ e RLM₂ para os tempos e eficiência de remediação por tipo de solo.

Como no caso anterior, a separação das previsões por classes (neste caso por tipo de solo) não trouxe melhoria, nem é possível caracterizar o desempenho do modelo num dos tipos de solo experimentado. Na Tabela 3.42 apresentam-se os índices de desempenho do modelo construído com esta abordagem e para as diversas análises efectuadas.

Tabela 3.42 – Índices de desempenho obtidos nas diversas análises efectuadas ao modelo construído na primeira abordagem.

	MBE	MAE	RMSE	d_2	R
Fig. 3.95 - t_r	-0,4940	7,290	10,67	0,8303	0,7331
Fig. 3.95 - η	-8,289	18,01	24,11	0,4482	0,1817
Fig. 3.96 – Benzeno - t_r	5,656	8,140	10,37	0,7881	0,4220
Fig. 3.96 – Benzeno - η	7,072	7,700	9,558	0,4047	-0,1618
Fig. 3.96 – Tolueno - t_r	0,8598	6,707	8,993	0,8891	0,8337
Fig. 3.96 – Tolueno - η	-6,093	13,87	17,22	0,4113	0,02806
Fig. 3.96 – Etilbenzeno - t_r	0,8269	7,923	12,25	0,7943	0,7145
Fig. 3.96 – Etilbenzeno - η	-3,937	15,56	19,86	0,5611	0,1584
Fig. 3.96 – Xileno - t_r	-2,517	11,64	17,56	0,7415	0,7013
Fig. 3.96 – Xileno - η	0,6103	12,42	17,49	0,5673	0,1868
Fig. 3.96 – TCE - t_r	-2,878	4,221	5,573	0,9230	0,8618
Fig. 3.96 – TCE - η	-14,58	16,67	21,17	0,2471	-0,03138
Fig. 3.96 - PCE - t_r	-6,644	7,467	8,637	0,7448	0,7555
Fig. 3.96 - PCE - η	-42,16	42,16	44,64	0,3877	0,3610
Fig. 3.97 – Solos arenosos - t_r	3,889	4,689	5,338	0,6849	0,6241
Fig. 3.97 – Solos arenosos - η	4,445	4,878	5,162	0,2967	-0,02141
Fig. 3.97 – Solos húmicos - t_r	8,012	12,74	14,60	0,6987	0,1838
Fig. 3.97 – Solos húmicos - η	10,57	11,46	13,33	0,3640	0,09634

Os resultados demonstram que os modelos MLR_1 e MLR_2 apresentam resultados distintos: enquanto o relativo à previsão dos tempos de remediação apresenta índices de desempenho aceitáveis, o relativo à eficiência do processo apresenta resultados com elevados erros. Outra conclusão retirada da Tabela 3.42 é o facto das previsões dadas pelos modelos MLR_1 e MLR_2 serem estimadas por defeito, tendo em conta o valor negativo de MBE. No entanto, metades das análises efectuadas apresentam previsões sobrestimadas. Relativamente aos erros residuais associados a cada análise, verifica-se que os modelos MLR_1 e MLR_2 comportaram-se de modo distinto para os solos contaminados com o mesmo composto. Por exemplo, o valor mais baixo de MAE, que mede os erros residuais associados às previsões, foi obtido para a análise da previsão dos tempos de remediação dos solos contaminados com TCE, no entanto a análise da eficiência da EV realizada nesses solos apresentou um dos valores de MAE mais elevado. Estas observações são igualmente suportadas pelo índice d_2 que indica o grau com que o conjunto formado pelos erros se aproxima zero.

Concluindo, pode afirmar-se que esta abordagem não permitiu a construção de um modelo capaz de prever os tempos e eficiências de remediação, de forma satisfatória.

3.5.2 REDES NEURONAIS ARTIFICIAIS

Após os testes realizados com os modelos de RLM, foi experimentado um novo tipo de modelos, as redes neuronais artificiais. Para este tipo de modelos foram também experimentadas diferentes abordagens. A primeira abordagem (RNA_1) apresenta uma arquitectura de três camadas com cinco neurónios na camada de entrada, três neurónios na camada intermédia e dois neurónios na camada de saída, como ilustra a Figura 3.98. As variáveis de entrada são a pressão de vapor (P_v), a constante de Henry (H) do contaminante, o teor de humidade (TH) e de matéria orgânica do solo (TMO) e caudal de ar (Q) utilizado. As saídas são o tempo de remediação (t_r) e a eficiência do processo (η). As funções tangente hiperbólica e linear foram usadas como funções de activação nos neurónios da camada intermédia e de saída, respectivamente. Os valores previstos pela rede que apresentassem tempos de remediação negativos ou eficiências de remediação superiores a 100% foram corrigidos para 0 e 100 respectivamente.

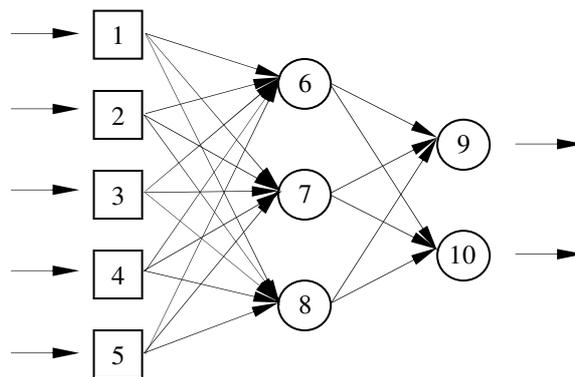


Figura 3.98 – Arquitectura da rede neuronal utilizada na primeira abordagem (RNA_1).

Os dados de entrada que alimentaram esta rede foram os obtidos nos ensaios com os solos preparados, não sendo considerados os obtidos com os solos reais, como se procedeu na primeira abordagem com os modelos de RLM. Foram usados dados de 100 ensaios para a fase de treino, 34 para a validação e 34 para a fase de teste (que corresponderam aos ensaios realizados com solos reais). A Figura 3.99 mostra os resultados obtidos nas fases de treino, teste e validação.

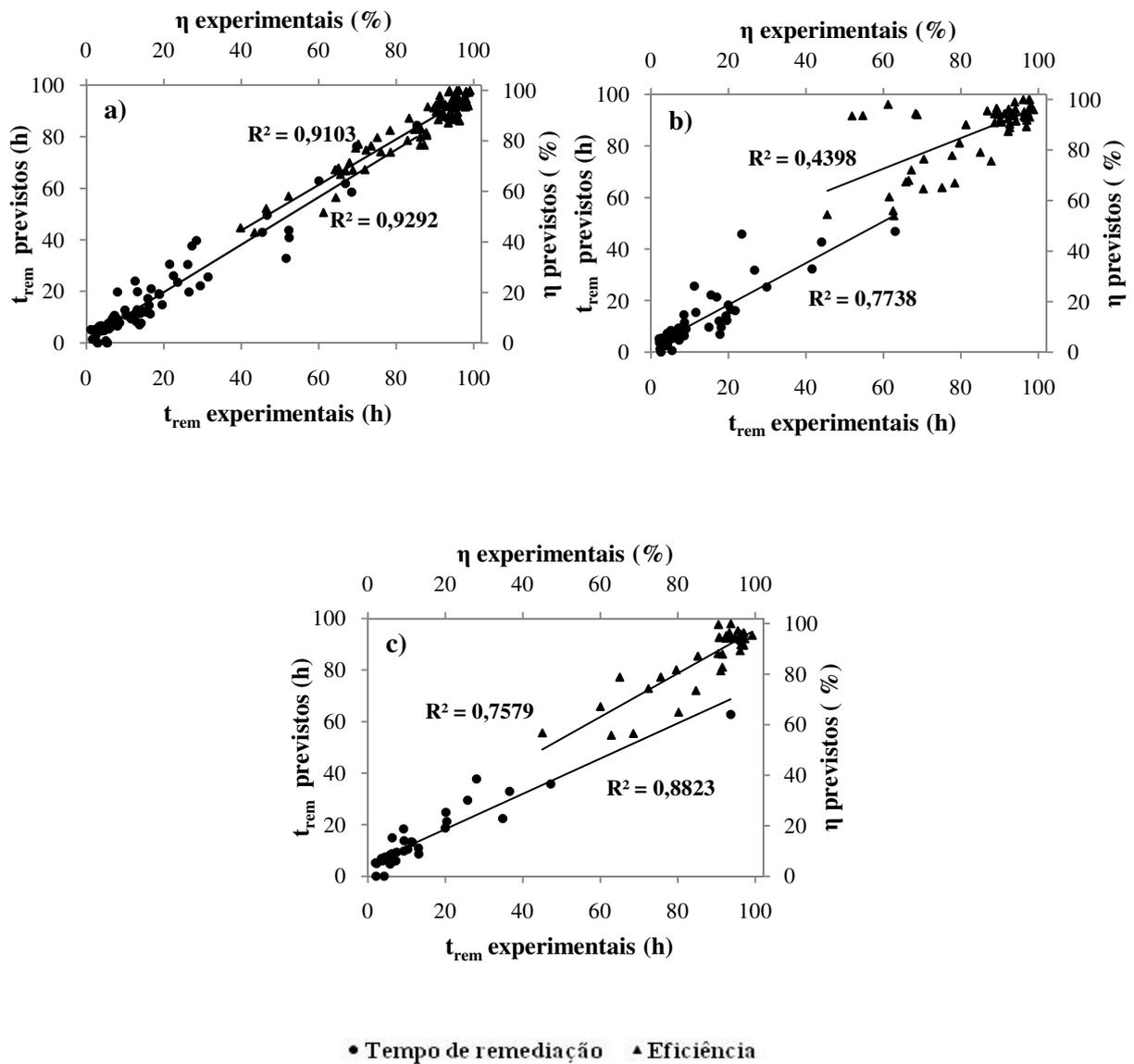


Figura 3.99 – Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e pela RNA₁ nas fases de treino (a), teste (b) e validação (c).

A Figura 3.100 ilustra as comparações entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pela RNA₁.

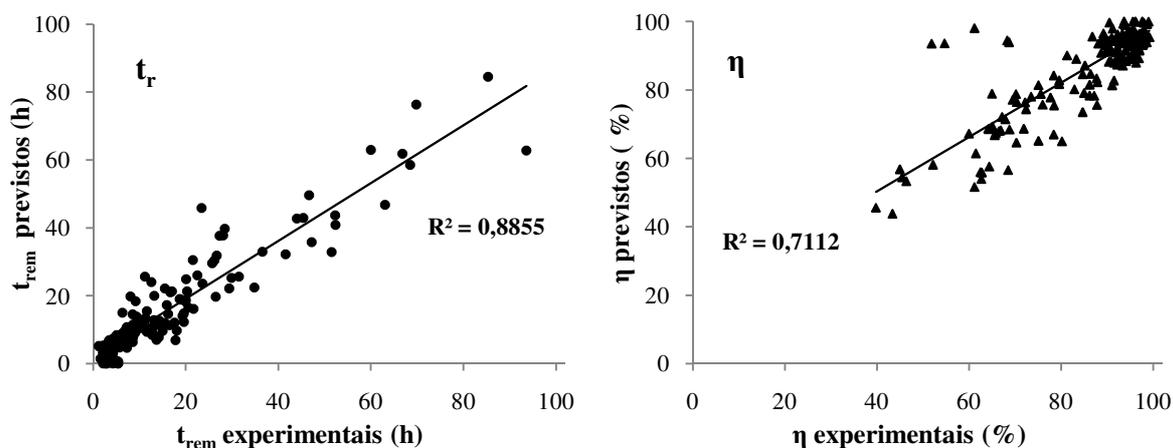


Figura 3.100 – Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pela rede RNA₁ considerando todos os dados obtidos com os solos preparados.

Como se demonstra nesta Figura os resultados obtidos com a RNA₁ são mais exactos que os obtidos com os modelos de RLM antes experimentados. Na Tabela 3.43 apresentam-se os índices de performance relativos à RNA₁ e, para comparação, os obtidos com os modelos RLM₁ e RLM₂.

Tabela 3.43 - Índices de desempenho obtidos com a RNA₁ e os modelos RLM₁ e RLM₂.

	MBE	MAE	RMSE	d ₂	R
RLM ₁ - t _r	-0,4940	7,290	10,67	0,8303	0,7331
RNA ₁ - t _r	0,05531	3,483	5,337	0,9673	0,9404
RLM ₂ - η	-8,289	18,01	24,11	0,4482	0,1817
RNA ₁ - η	0,7500	4,601	7,339	0,9165	0,8360

Como se comprova pela Tabela 3.43, a RNA₁ apresentou melhores resultados que os previstos com os modelos de RLM. Os valores previstos pela RNA₁ são na generalidade previstos por excesso, mas apresentam, relativamente aos modelos de RLM menores erros residuais e apresentam coeficientes de correlação superiores. Na Figura 3.101 e 3.102 apresentam-se as comparações entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pela RNA₁ para os tempos e eficiência de remediação por contaminante e por tipo de solo, respectivamente.

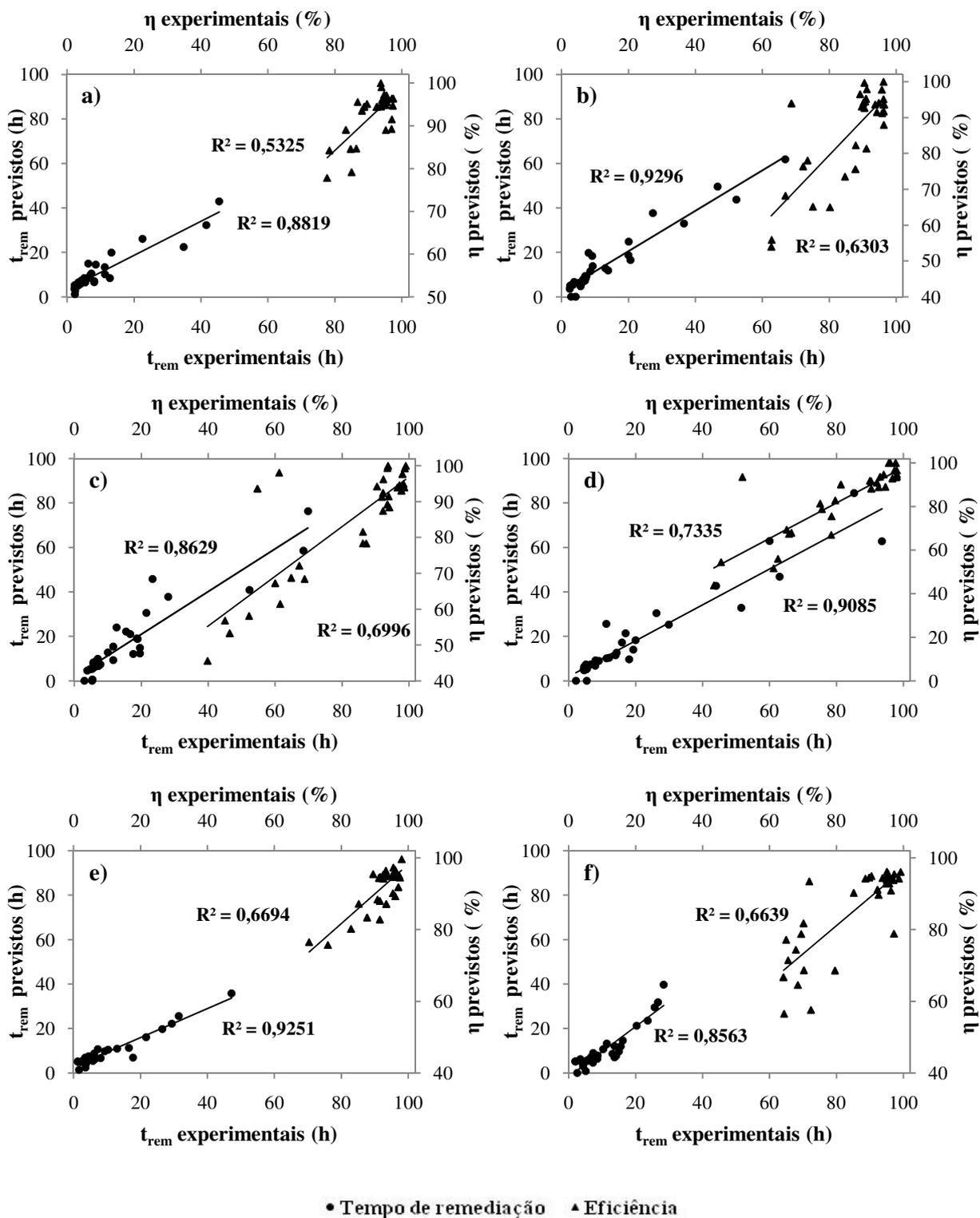


Figura 3.101 – Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RNA₁ para os tempos e eficiência de remediação por contaminante (a-Benzeno, b-Tolueno, c-Etilbenzeno, d-Xileno, e-TCE e f-PCE).

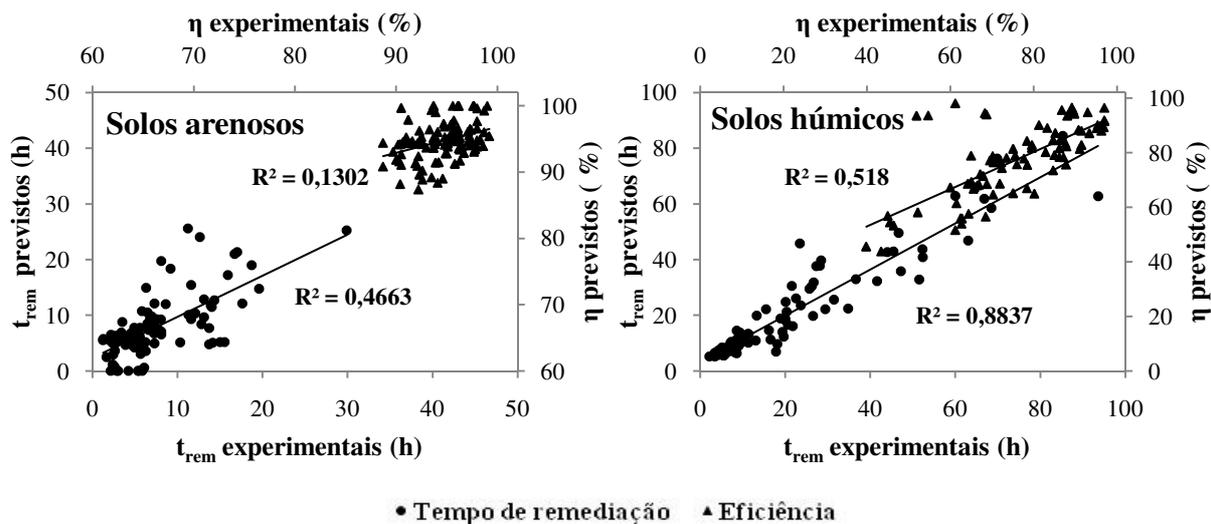


Figura 3.102 – Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RNA₁ para os tempos e eficiência de remediação por tipo de solo.

Na Tabela 3.44 apresentam-se os índices de desempenho das diversas análises efectuadas à RNA₁.

Tabela 3.44 – Índices de desempenho obtidos nas diversas análises efectuadas à RNA₁.

	MBE	MAE	RMSE	d ₂	R
Fig. 3.100 – Benzeno - t_r	1,064	3,461	4,394	0,9542	0,9233
Fig. 3.100 – Benzeno - η	0,8322	2,923	3,936	0,8687	0,6998
Fig. 3.101 – Tolueno - t_r	1,302	3,362	4,512	0,9794	0,9608
Fig. 3.101 – Tolueno - η	-1,723	5,529	6,668	0,9167	0,7631
Fig. 3.101 – Etilbenzeno - t_r	1,630	4,715	6,780	0,9623	0,9219
Fig. 3.101 – Etilbenzeno - η	0,5315	4,317	5,138	0,9783	0,9622
Fig. 3.101 – Xileno - t_r	-2,291	4,561	8,296	0,9660	0,9416
Fig. 3.101 – Xileno - η	-0,4426	3,646	4,576	0,9801	0,9602
Fig. 3.101 – TCE - t_r	-0,3778	3,001	3,943	0,9541	0,9334
Fig. 3.101 – TCE - η	-0,9205	2,930	3,638	0,9123	0,8187
Fig. 3.101 – PCE - t_r	-0,2597	2,688	3,700	0,9506	0,8698
Fig. 3.101 – PCE - η	-0,3952	3,549	4,873	0,9640	0,9315
Fig. 3.102 – Solos arenosos - t_r	1,307	2,470	3,072	0,7164	0,2205
Fig. 3.102 – Solos arenosos - η	1,576	1,766	2,437	0,3457	0,3609
Fig. 3.102 – Solos húmicos - t_r	0,7396	4,782	5,699	0,9509	0,9234
Fig. 3.102 – Solos húmicos - η	-0,1597	4,466	5,313	0,7859	0,6079

Os dados desta tabela confirmam que também na análise feita quer por contaminante quer por tipo de solo os resultados da RNA1 são melhores que os obtidos com os modelos de RLM. Os índices de desempenho indicam menores erros residuais e maior proximidade entre os valores experimentais e previstos. De salientar também que em 75% das análises efectuadas o valor de d_2 foi superior a 0.9 o que ilustra bem o melhor desempenho deste modelo.

Foi avaliada o desempenho de uma nova rede que considerasse, como no caso dos modelos de RLM, os dados obtidos nos ensaios com solos reais não só na fase de teste como também na fase de treino e de validação. Esta segunda abordagem originou uma RNA₂ com a mesma arquitectura, as mesmas variáveis de entrada e de saída e as mesmas funções de activação. Foi necessário efectuar a correcção de alguns valores previstos pela rede, nos moldes idênticos aos utilizados nos modelos anteriores. Foram usados dados de 116 ensaios para a fase de treino, 38 para a validação e 38 para a fase de teste (que corresponderam aos ensaios realizados com solos reais). A Figura 3.103 mostra os resultados obtidos nas fases de treino, teste e validação.

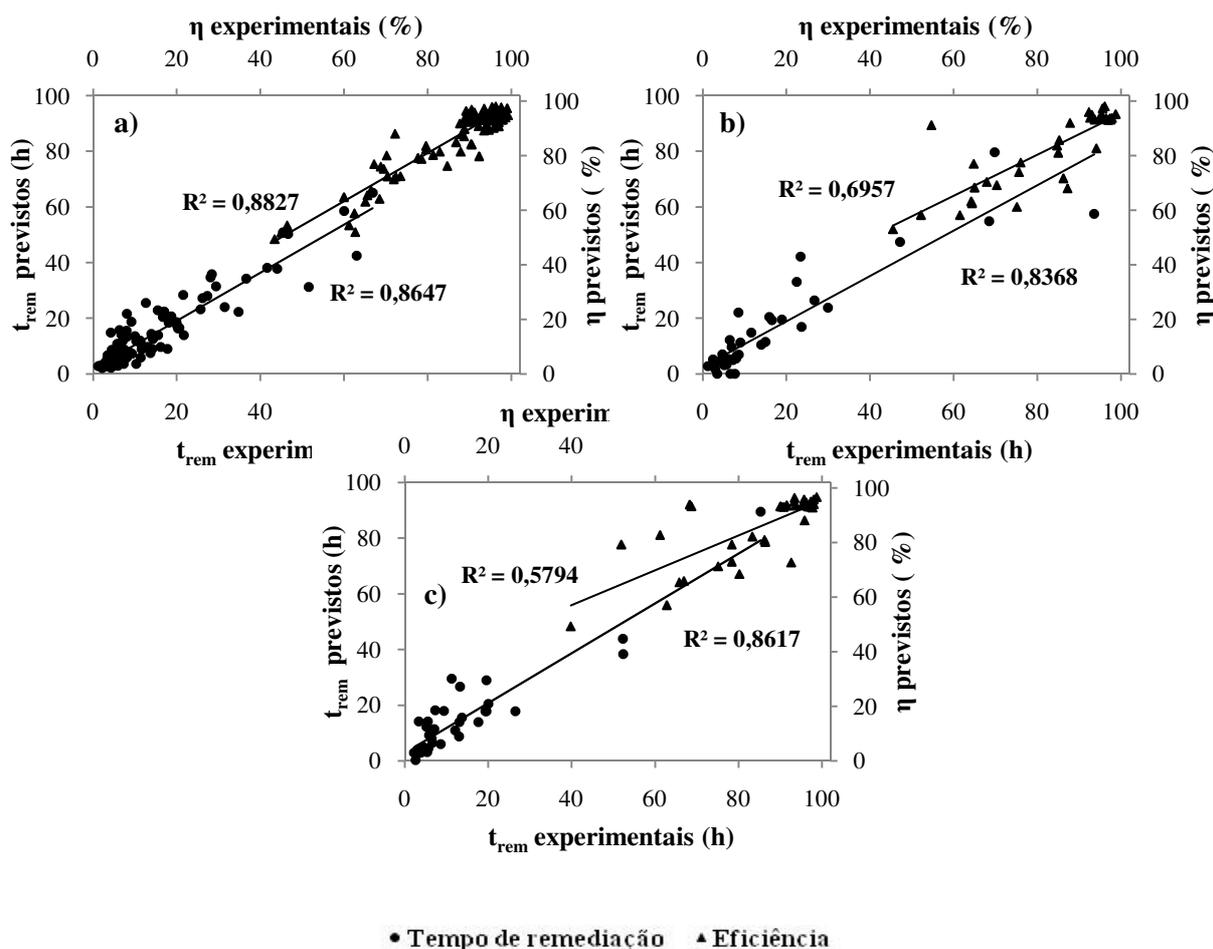


Figura 3.103 – Previsões do tempo e eficiência de remediação utilizando a RNA₂ nas fases de treino (a), teste (b) e validação (c).

A Figura 3.103 indica que esta segunda abordagem trouxe melhorias na fase de teste e obteve piores resultados na fase de treino e de validação. Na Figura 3.104 são apresentadas as comparações entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pela RNA₂.

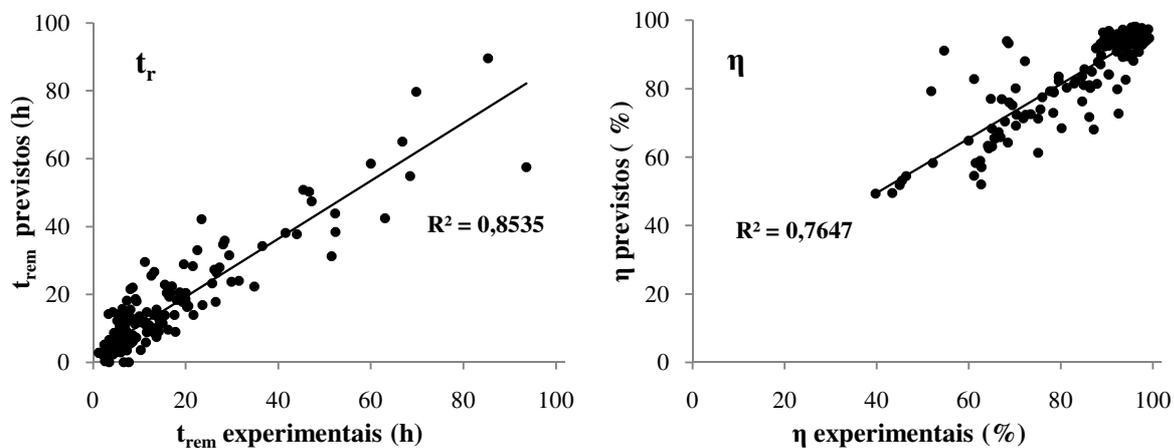


Figura 3.104 – Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pela rede RNA₂ considerando todos os dados obtidos com os solos preparados.

Esta figura demonstra que, relativamente à RNA₁, a RNA₂ apresenta resultados ligeiramente melhores na previsão das eficiências do processo mas sensivelmente piores na previsão dos tempos de remediação. Na Tabela 3.45 são apresentados os índices de desempenho das duas RNAs.

Tabela 3.45 - Índices de desempenho obtidos com a RNA₁ e RNA₂.

	MBE	MAE	RMSE	d ₂	R
RNA ₁ - t_r	0,05531	3,483	5,337	0,9673	0,9404
RNA ₂ - t_r	0,2094	3,799	6,008	0,9591	0,9238
RNA ₁ - η	0,7450	4,601	7,339	0,9164	0,8360
RNA ₂ - η	0,03345	4,067	6,504	0,9322	0,8738

Os resultados indicam que esta segunda abordagem, não trouxe melhorias a nível da previsão do tempo de remediação mas apresenta previsões da eficiência do processo um pouco melhores. No entanto pode ser concluído que não existia no solo nenhuma propriedade ou característica que tenha uma influência significativa no processo de remediação. Na Figura 3.105 e 3.106 apresentam-se as comparações entre

os valores obtidos experimentalmente e previstos pela RNA₂ para os tempos e eficiência de remediação por contaminante e por tipo de solo, respectivamente.

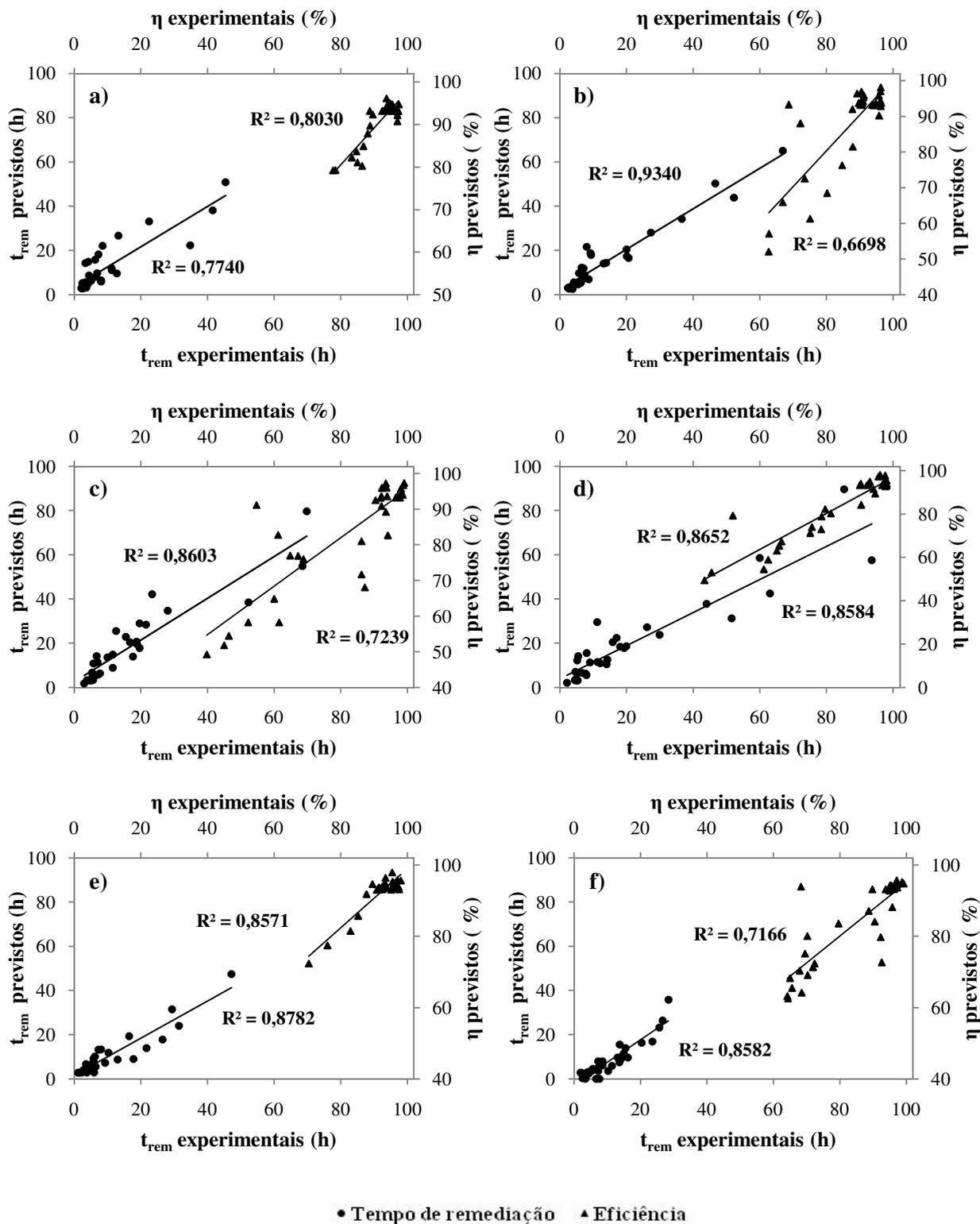


Figura 3.105 – Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RNA₂ para os tempos e eficiência de remediação por contaminante (a-Benzeno, b-Tolueno, c-Etilbenzeno, d-Xileno, e-TCE e f-PCE).

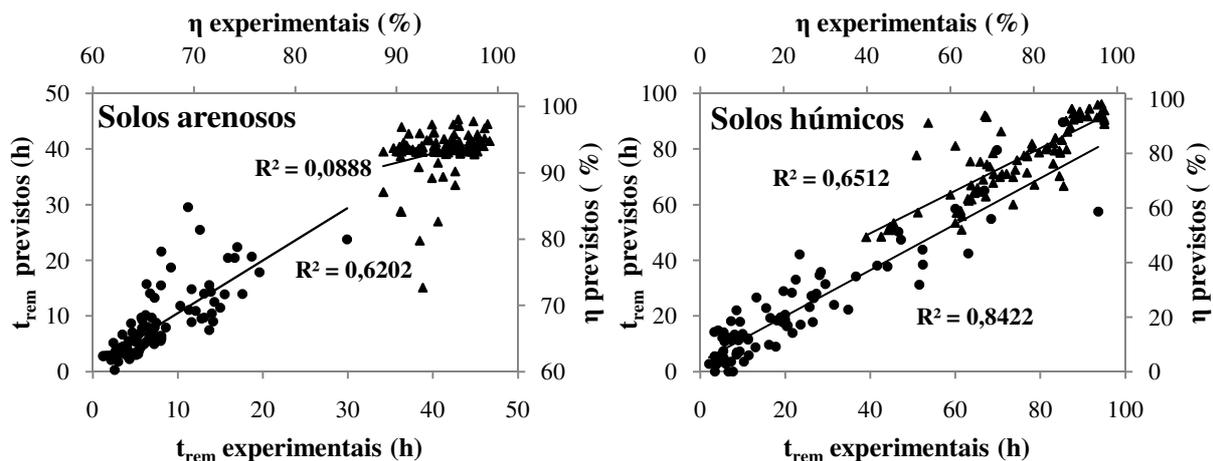


Figura 3.106 – Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e previstos pelo modelo RNA₂ para os tempos e eficiência de remediação por tipo de solo.

Na Tabela 3.46 apresentam-se os índices de desempenho das diversas análises efectuadas à RNA₂.

Tabela 3.46 – Índices de desempenho obtidos nas diversas análises efectuadas à RNA₂.

	MBE	MAE	RMSE	d ₂	R
Fig. 3.104 – Benzeno - t _r	2,787	4,479	6,457	0,9211	0,8256
Fig. 3.104 – Benzeno - η	-1,304	1,828	2,464	0,9486	0,8945
Fig. 3.105 – Tolueno - t _r	1,308	2,722	4,353	0,9810	0,9636
Fig. 3.105 – Tolueno - η	-0,5670	4,692	6,162	0,9291	0,8020
Fig. 3.105 – Etilbenzeno - t _r	1,669	5,007	6,864	0,9605	0,9199
Fig. 3.105 – Etilbenzeno - η	-0,2040	5,741	7,188	0,9560	0,9246
Fig. 3.105 – Xileno - t _r	-2,067	5,783	9,963	0,9486	0,9145
Fig. 3.105 – Xileno - η	-1,262	3,268	3,827	0,9854	0,9724
Fig. 3.105 – TCE - t _r	0,2169	2,711	3,564	0,9705	0,9459
Fig. 3.105 – TCE - η	0,09503	1,992	2,200	0,9654	0,9377
Fig. 3.105 – PCE - t _r	-2,663	3,441	4,166	0,9325	0,8316
Fig. 3.105 – PCE - η	-2,026	3,830	5,714	0,9486	0,9044
Fig. 3.106 – Solos arenosos - t _r	1,080	1,988	3,003	0,7659	0,3014
Fig. 3.106 – Solos arenosos - η	-0,4844	1,102	1,297	0,5672	0,2981
Fig. 3.106 – Solos húmicos - t _r	5,064	7,800	9,233	0,8911	0,7832
Fig. 3.106 – Solos húmicos - η	-2,398	2,797	3,452	0,9178	0,8567

Comparativamente com a RNA_1 , a RNA_2 só apresenta melhores índices de desempenho para o tolueno e para o TCE no que diz respeito aos contaminantes e para os solos arenosos no caso do tipo de solo. Nesse sentido e concluindo, a RNA_1 é o modelo matemático mais apropriado para a previsão do tempo e da eficiência de remediação de solos arenosos ou húmicos contaminados separadamente com benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno, TCE ou PCE.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

4.1 CONCLUSÕES

A metodologia analítica desenvolvida para quantificação e monitorização da concentração dos contaminantes na fase gasosa do solo e na emissão gasosa que saía da coluna de extração demonstrou ser de fácil operação e apropriada ao trabalho desenvolvido.

O aumento do nível de contaminação num solo provoca, independentemente do tipo de solo, um aumento da quantidade de contaminante que se encontra na fase gasosa do solo, sendo esta mais evidente quanto maior for a pressão de vapor do contaminante. No que diz respeito à concentração do contaminante nas fases sólida e líquida não aquosa, verificou-se o mesmo comportamento mas de diferente modo, de acordo com o tipo de solo: enquanto no solo arenoso a maioria do contaminante encontra-se na forma de uma fase líquida não aquosa, devido à fraca capacidade de adsorção deste tipo de solos, nos solos húmicos a maioria do contaminante deve estar adsorvida à matéria orgânica do solo.

Em solos arenosos com teor de humidade mais elevada o contaminante tende a deslocar-se para a fase gasosa do solo e a dissolver-se na humidade do solo em detrimento da adsorção no solo pois os locais de adsorção disponíveis podem estar inacessíveis devido à existência de água na superfície das partículas sólidas do solo. Dependendo da pressão de vapor e da solubilidade em água dos contaminantes, os aumentos dos teores nas diferentes fases podem ser mais ou menos significativos.

Em solos com maior teor de matéria orgânica, o contaminante tende a fixar-se preferencialmente na fase sólida, devido à atracção pelos locais de adsorção existentes na matéria orgânica. Deste modo a concentração nas outras fases do solo baixam significativamente.

O ajuste dos modelos de BET, Langmuir e Freundlich aos valores experimentais obtidos, quer nos solos arenosos quer nos húmicos, mostraram que este último modelo foi aquele que apresentou melhores resultados e o único que se ajustou a todos os casos.

A metodologia matemática utilizada para prever a distribuição do contaminante nas diferentes fases do solo demonstrou boa exactidão fornecendo previsões com desvios inferiores a 1% em 72% dos casos e inferiores a 2% em 90% dos casos.

As EVs efectuadas nos solos arenosos mostraram que o aumento do teor de humidade do solo provocou um aumento no tempo de remediação, sem que a eficiência global do processo sofresse alterações significativas. O impacto do teor de humidade foi mais notório com os contaminantes que têm menor solubilidade em água e menor pressão de vapor.

As EVs efectuadas nos solos húmicos comprovaram a importância da matéria orgânica nos processos de adsorção de contaminantes ao solo e o modo como os retém na sua matriz. Deste modo, o aumento do teor de matéria orgânica do solo originou remediações mais longas e menos eficientes. Como no caso dos solos arenosos, o impacto do teor de matéria orgânica foi mais evidente e intenso com os contaminantes que detinham menor solubilidade em água e menor pressão de vapor.

Em solos arenosos insaturados (teores de humidade entre 2 e 4 %) verificou-se que a utilização de caudais próximos de 16 L h^{-1} conduzem a EVs mais eficientes pois ocorrem em condições próximas ou mesmo de equilíbrio e sem efeitos de difusão significativos e originam as remediações mais rápidas e com elevadas eficiências. Em solos arenosos secos, os caudais inferiores a $8,7 \text{ L h}^{-1}$ mostraram-se os mais eficientes.

A EVs realizadas em solos húmicos, e atendendo ao modo como os contaminantes estão ligados ao solo, mostraram ser mais eficientes quando se utilizaram os caudais mais baixos (abaixo de $1,8 \text{ L h}^{-1}$).

As remediações dos solos contaminados com xileno e percloroetileno foram aquelas que apresentaram maiores tempos de remediação e menores eficiências o que demonstra que foram os que mais foram influenciados pelos teores de humidade e de matéria orgânica. Contrariamente as EVs realizadas nos solos contaminados com benzeno e tricloroetileno, foram as mais rápidas e mais eficientes.

A utilização de modelos de regressão linear múltipla para a previsão do tempo de remediação e da eficiência do processo de EV apresentaram resultados pouco satisfatórios.

As redes neuronais artificiais foram aquelas que melhores desempenho demonstraram apresentando previsões do tempo de remediação e eficiência da EV mais exactos e com menores erros residuais associados. Os resultados deste modelo foram

melhores que os obtidos com os modelos de regressão linear múltipla. A rede que melhor desempenho demonstrou apresenta uma arquitectura de três camadas com cinco neurónios na camada de entrada, três neurónios na camada intermédia e dois neurónios na camada de saída. As variáveis de entrada foram a pressão de vapor (P_v), a constante de Henry (H) do contaminante, o teor de humidade (TH) e de matéria orgânica do solo (TMO) e caudal de ar (Q) utilizado. As saídas foram o tempo de remediação (t_r) e a eficiência do processo (η). Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,9404 e de 0.8360 para a determinação do tempo de remediação e eficiência, respectivamente.

4.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho desenvolvido abriu vários horizontes, quer a nível da continuidade deste estudo baseado na EV como na complementaridade da EV com outras tecnologias com o objectivo final do cumprimento dos requisitos legais. Nesse sentido sugerem-se os seguintes tópicos para trabalhos futuros:

- Alargamento dos contaminantes estudados a outras famílias passíveis de serem remediadas por EV, nomeadamente alguns dos compostos petrolíferos totais, alguns PAHs ou outros compostos orgânicos voláteis;
- Estudar outras propriedades do solo que possam influenciar a EV, nomeadamente a granulometria, porosidade ou teor em argilas;
- Como se verificou neste trabalho, em alguns casos a EV, só por si, não consegue atingir os requisitos legais o que obriga a recorrer a outras tecnologias de remediação de solos que complementem a EV: como por exemplo a bioremediação ou a fitoremediação.
- Utilizar as redes neuronais artificiais para prever o tempo de remediação combinando a EV com outra tecnologia de remediação, assim como a eficiência de cada um dos processos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aburas, H.M., Cetiner, B.G., Murat, S. (2010) Dengue confirmed-cases prediction: A neural network model, *Expert Systems with Applications*, 37, 4256-4260.
- AEA, Agência Europeia do Ambiente (2010) Progress in management of contaminated sites (CSI 015), Retirado a 26 de Setembro de 2009 de [http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites/progress-in-management-of-contaminated-sites-1](http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites/progress-in-management-of-contaminated-sites/progress-in-management-of-contaminated-sites-1).
- APA, Agência Portuguesa do Ambiente (2009) Lista de aterros licenciados ao abrigo do Decreto-Lei N.º 152/2002, de 23 de Maio, Agência Portuguesa do Ambiente.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2001) Toxicological Profile for Toluene, Retirado a 3 de Março de 2008 de <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=161&tid=29>.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007a) Toxicological Profile for Ethylbenzene, Retirado a 3 de Março de 2008 de <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=66>.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007b) Toxicological Profile for Xylenes, Retirado a 3 de Março de 2008 de <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts71.html>.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007c) Toxicological Profile for Trichloroethylene, Retirado a 3 de Março de 2008 de <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts19.html>.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007d) Toxicological Profile for Tetrachloroethylene, Retirado a 3 de Março de 2008 de <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=265&tid=48>.
- Albergaria, J.T. (2003) Extração de vapor para remediação de solos - Controlo dos parâmetros que limitam a descontaminação. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.C.M. (2006) Remediation Efficiency of Vapour Extraction of Sandy Soils Contaminated with Cyclohexane: Influence of air flow rate and of water and natural organic matter contents, *Environmental Pollution*, 143 (1), 146-152.

- Albergaria, J.T., Alvim-Ferraz, M.C.M., Delerue-Matos, C. (2008) Soil vapor extraction in sandy soils: Influence of airflow rate, *Chemosphere*, 73 (9), 1557-1561.
- Albergaria, J.T., Alvim-Ferraz, M.C.M., Delerue-Matos, M.C.F. (2010) Estimation of pollutant partition in sandy soils with different water contents, *Environmental Monitoring and Assessment*, em impressão.
- Alexander M. (1999) *Biodegradation and Bioremediation*, San Diego, Estados Unidos da América, Academic Press.
- Alvim-Ferraz, M.C.M., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C. (2006a) Soil remediation time to achieve clean-up goals: II: influence of natural organic matter and water contents, *Chemosphere*, 64, 817–825.
- Alvim-Ferraz, M.C.M., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C. (2006b) Soil Remediation Time to Achieve Clean-Up Goals: I: Influence of soil water content, *Chemosphere*, 62 (5), 853-860.
- Anagu, I., Ingwersen, J., Utermann, J., Streck, T. (2010) Estimation of heavy metal sorption in German soils using artificial neural networks, *Geoderma*, 1-2, 104-112.
- Anderson, W.C. (1993) *Innovative Site Remediation Technology*, Vol. 6: Thermal Desorption, Annapolis, Estados Unidos da América, Consortium for American Academy of Environmental Engineers.
- Anónimo (2006) Offgas Treatment Technologies for Soil Vapor Extraction Systems, *Hazardous Waste Consultant*, 24, 1.11-1.15.
- Armstrong, J.E., Frind, E.O., McClellan, R.D. (1994) Nonequilibrium mass transfer between the vapor, aqueous, and solid phases in unsaturated soils during vapor extraction, *Water Resources Research*, 30, 355–368.
- Baehr, A.L., Hoag, G.E., Marley, M.C. (1989) Removing volatile contaminants from the unsaturated zone by inducing advective air-phase transport, *Journal of Contaminant Hydrology*, 4, 1-26.
- Bajo, M. e Umgiesser G. (2010) Storm surge forecast through a combination of dynamic and neural network models, *Ocean Modelling*, 1-2, 1-9.

- Ball, W.P., Roberts, P.V. (1991) Long term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion, *Environmental Science and Technology*, 25, 1237–1249.
- Boudouch, O., Ying, Y., Benadda, B. (2009) The Influence of Surface Covers on the Performance of a Soil Vapor Extraction System, *Clean – Soil, Air, Water*, 8, 621 – 628.
- Budavari, S., O'Neil, M.J., Smith, A., Heckelman, P.E. (1989) *The Merck Index*, 11th ed., Merck & Co., Nova Jersey.
- Cabbar, H.C. e Bostanci, A. (2001) Moisture effect on the transport of organic vapors in sand, *Journal of Hazardous Materials*, B82, 313-322.
- Çetiner, B.G., Sari, M., Borat, O. (2010) A Neural Network Based Traffic-Flow Prediction Model, *Mathematical and Computational Applications*, 15, 269-278.
- Chaney, R.L., Malik, M., Li, Y.M., Brown, S.L., Brewer, E.P., Angle, J.S., Baker, A.J.M. (1997) Phytoremediation of soil metals, *Current Opinion in Biotechnology*, 3, 279-284.
- Chen, D., Xing, B., Xie, W. (2007) Sorption of phenanthrene, naphthalene and o-xylene by soil organic matter fractions, *Geoderma*, 139, 329-334.
- Chiou, C.T., Schmedding, D.W., Manes, M. (1983) Partitioning of organic compounds in octanol–water systems, *Environmental Science and Technology*, 17, 227-231.
- Chiou, C.T., McGroddy, S.E., Kile, D.E. (1998) Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments, *Environmental Science & Technology*, 32, 264-269.
- Chiou, M.S. e Li, H.Y. (2002) Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *Journal of Hazardous Materials*, 93, 233-248.
- Cookson Jr, J. T. (1995) *Bioremediation Engineering: Design and Applications*, Nova Iorque, Estados Unidos da América, McGraw-Hill.
- Cortez, P. e Neves, J. (2000) *Redes Neurais Artificiais*, Universidade do Minho.
- Costa, J.B. (2004) *Caracterização e constituição do solo*, 7ª edição, Lisboa, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian.

- Costanza, M.S., Brusseau, M.L. (2000) Contaminant Vapor Adsorption at the Gas-Water Interface of Soils. *Environmental Science and Technology*, 34, 1-11.
- Crow, W.L., Anderson E.R., Minugh E. (1987) Subsurface venting of hydrocarbon emanating from hydrocarbon product on groundwater, *Ground Water Monitoring Review*, 7, 51-57.
- Diamadopoulos, E., Sakellariadis, D., Koukouraki, E. (1998) The effect of humic acid on the transport of volatile chlorinated hydrocarbons in soil, *Water Research*, 32, 3325-3330.
- DGA, Direcção Geral do Ambiente (2000) Relatório do Estado do Ambiente 1999, Lisboa, Direcção Geral do Ambiente.
- Do, D.D. (1998) Adsorption Analysis: Equilibria and kinetics, Queensland, Australia, Imperial College Press.
- Erzin, Y., Rao, B. H., Patel, A., Gumaste, S.D., Singh, D.N. (2010) Artificial neural network models for predicting electrical resistivity of soils from their thermal resistivity, *International Journal of Thermal Sciences*, 49, 118–130.
- Falta, R.W., Javandel, I., Pruess, K., Whitherspoon, P.A. (1989) Density driven flow of gas in the unsaturated zone due to the evaporation of volatile organic compounds. *Water resources research*, 25, 2159–2169.
- Farmakiab, E.G., Thomaidisa, N.S., Efstathiou, C.E. (2010) Artificial Neural Networks in water analysis: Theory and applications, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 90, 85–105.
- Fischer U., Schulin R., Keller M. (1998) Environmental and numerical investigation of soil vapor extraction, *Water resources research*, 32, 3413-3427.
- Ford H. L. (1996) Impact of a low velocity field on soil vapor extraction of Carbon Tetrachloride, Tese de mestrado, Washington State University, Washington.
- Fragkaki, A.G., Tsantili-Kakoulidou, A., Angelisa, Y.S., Koupparisb, M., Georgakopoulou, C. (2009) Gas chromatographic quantitative structure–retention relationships of trimethylsilylated anabolic androgenic steroids by multiple linear regression and partial least squares, *Journal of Chromatography A*, 1216, 8404–8420.

- FRTR, Federal Remediation Technologies Roundtable (2010) Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Retirado a 7 de Abril de 2008 de <http://www.frtr.gov//matrix2/section4/D01-4-4.html>.
- Gago, J., Nunez, L.M., Landin, M., Gallego, P.P. (2010) Artificial neural networks as an alternative to the traditional statistical methodology in plant research, *Journal of Plant Physiology*, 167, 23–27.
- Gan, S., Lau, E.V., Ng, H.K. (2009) Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Journal of Hazardous Materials*, 2-3, 532-549.
- Grasso D., (1993) *Hazardous Waste Site Remediation, Source Control*, Connecticut, Estados Unidos da América, Lewis Publisher.
- Gregg S.J. e Sing K. S. W. (1997) *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Londres e Nova Iorque, Estados Unidos da América, Academic Press,.
- Harper, B.M., Stiver, W.H., Zytner, R.G. (1998) Influence of water content on SVE in a silt loam soil. *Journal of Environmental Engineering* 124, 1047–1053.
- Harpstead, M.I., Sauer, T. J. e Bennett W. F. (2001) *Soil science simplified*, Iowa, Estados Unidos da América, Blackwell Publishing.
- Høier, C.K., Sonnenborg, T.O., Jensen, K.H., Kortegaard, C., Nasser, M.M. (2007) Experimental investigation of pneumatic soil vapor extraction, *Journal of Contaminant Hydrology*, 89, 29–47.
- HSDB (1994) *Hazardous Substances Data Bank*, National Library of Medicine, Bethesda, National Toxicology Information Program, Estados Unidos da América.
- Huang, W.L., Weber, W.J. (1997) A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains, *Environmental Science & Technology*, 31, 2562–2569.
- Huling, S.G. e Pivetz, B.E. (2006) *In-Situ Chemical Oxidation*, United States Environmental Protection Agency, Retirado a 12 de Janeiro de 2008 de <http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/pcb/ISCO-600R06072.pdf>.

- Instituto do Ambiente (2002) Relatório do Estado do Ambiente 2001, Lisboa, Instituto do Ambiente.
- Instituto do Ambiente (2003) Relatório do Estado do Ambiente 2002, Lisboa, Instituto do Ambiente.
- Instituto do Ambiente (2005) Relatório do Estado do Ambiente 2003, Lisboa, Instituto do Ambiente.
- Instituto do Ambiente (2005) Relatório do Estado do Ambiente 2004, Lisboa, Instituto do Ambiente.
- Instituto do Ambiente (2006) Relatório do Estado do Ambiente 2005, Lisboa, Instituto do Ambiente.
- Jadia, L. K., Fulekar, M.H. (2009) Rhizosphere remediation of chlorpyrifos in mycorrhizospheric soil using ryegrass, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1344-1350.
- Ji, B., Sun, Y., Yang, S., Wan, J. (2007) Artificial neural networks for rice yield prediction in mountainous regions, *Journal of Agricultural Science*, 145, 249-261.
- Jury, W.A., Winer, A.M., Spencer, W F., Focht, D.D. (1987) Transport and Transformations of Organic-Chemicals in the Soil Air Water Ecosystem, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 99, 119-164.
- Kaleris, V., Croisé, J. (1997) Estimation of cleanup time for continuous and pulsed soil vapor extraction, *Journal of Hydrology*, 194, 330–356.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants in natural sediments, *Water Research*, 13, 241-248.
- Khan, F.I., Husain, T., Hejazi, R. (2004) An overview and analysis of site remediation technologies, *Journal of Environmental Management*, 71, 95–122.
- Kirtland, B.C. e Aelion, C.M. (2000) Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation, *Journal of Contaminant Hydrology*, 41, 367-383.
- Kile, D.E., Chiou, C.T., Zhou, H.D., Li, H. e Xu, O.Y. (1995) Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters, *Environmental Science & Technology*, 29, 1401-1406.

- Lasat, M.M. (2002) Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms, *Journal of Environmental Quality*, 1, 109-120.
- Lewis, R.J. (2001) *Hawley's condensed chemical dictionary*, 14^a edição, New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Li, H., Chena, J., Wua, W., Piao, X. (2010) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size fractions of soil from a coke oven plant and its relationship to organic carbon content, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 729–734.
- Lide, D.R. (1990) *CRC handbook of chemistry and physics*, 71^a edição, Boca Raton, CRC Press, Inc.
- Lide, D.R. (1991) *CRC handbook of chemistry and physics*, 72^a edição, Boca Raton, CRC Press, Inc.
- Lide, D.R. (1994) *CRC handbook of chemistry and physics*. 75^a edição. Boca Raton, CRC Press, Inc.
- Lide, D.R., (2005) Xylene. In: *CRC handbook of chemistry and physics*. 86^a edição. Boca Raton, CRC Press.
- Lin, T.C., Pan, P.T., Cheng, S.S. (2010) Ex situ bioremediation of oil-contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials* 176, 27–34.
- Louis, B., Agrawal, V.K., Khadikar, P.V. (2010) Prediction of intrinsic solubility of generic drugs using MLR, ANN and SVM analyses, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 4018-4025.
- Lourenço J.C. (1998) *Remediação de solos – Extração de vapor*, Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Lyman W.J., Reehl W.F, Rosenblatt D.H. (1982) *Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behaviour of Organic Compounds*, Nova Iorque, McGraw Hill.
- McNeill, W.C. (1979) Trichloroethylene. In: Grayson M., Eckroth P., Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, New York, John Wiley and Sons, Inc., 745-753.

- Manteiga, M., Ordonez, D., Dafonte, C., Arcay, B. (2010) ANNs and Wavelets: A Strategy for Gaia RVS Low S/N Stellar Spectra Parameterization, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 122, 608-617.
- Mariano, A.P., Kataoka A.P., Angelis D.F. e Bonotto D.M. (2007) Laboratory study on the bioremediation of diesel oil contaminated soil from a petrol station, *Brazilian Journal of Microbiology*, 38, 346–353.
- Martins, F. G., (1997) Aplicação de redes neuronais artificiais em simulação e controlo de processos químicos, Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto.
- Mendez, M.O. e Maier, R.M. (2008) Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments - An emerging remediation technology, *Environmental Health Perspectives*, 3, 278-283.
- Miao, Y.X., Mulla, D.J., Robert, P.C. (2006) Identifying important factors influencing corn yield and grain quality variability using artificial neural networks, *Precision Agriculture*, 7, 117-135.
- Nasr, M.R.J., Khalaj, A.H., Mozaffari, S.H. (2010) Modeling of heat transfer enhancement by wire coil inserts using artificial neural network analysis, *Applied Thermal Engineering*, 30, 143–151.
- NCEA, National Center for Environmental Assessment (2001) Sources, emission and exposure for Trichloroethylene (TCE) and related chemicals, Retirado a 7 de Abril de 2008 de www.epa.gov/nceawww1/pdfs/tce/TCEMarch2001.pdf.
- Neto, N.M.R. (2002) Adsorção de micropoluentes por casca de pinheiro – Estudo da interferência de Metais Pesados no processo de adsorção de pesticidas organoclorados, Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Newman, L.A. e Reynolds, C.M. (2004) Phytodegradation of organic compounds, *Current Opinion in Biotechnology*, 3, 225-230.
- Noll, L.A. e Gall, B.L. (1991) Flow adsorption calorimetry of surfactants as a function of temperature, salinity, and wettability, *Colloids and surfaces*, 1-2, 41-60.

- Page, M.M. e Page, C.L. (2002) Electroremediation of contaminated soils, *Journal of Environmental Engineering-ASCE* 128, 208-219.
- Pan, B., Ning, P., Xing, B. (2008) Part IV—sorption of hydrophobic organic contaminants, *Environmental Science & Pollution Research*, 15, 554–564.
- Pires, J.C.M., Martins, F.G., Sousa, S.I.V., Alvim-Ferraz, M.C.M., Pereira, M.C. (2008) Selection and validation of parameters in multiple linear and principal component regressions, *Environmental Modelling & Software*, 23, 50-55.
- Poppendieck, D.G., Loehr, R.C., Webster, M.T. (1999) Predicting hydrocarbon removal from thermally enhanced soil vapor extraction systems 1. Laboratory studies, *Journal of Hazardous Materials*, B69, 81–93.
- Poulsen, T.G., Moldrup, P., Yamaguchi, T., Schjonning, P., Hansen, J.A. (1999) Predicting soil–water and soil–air transport properties and their effects on soil-vapor extraction efficiency. *Ground Water Monitoring and Remediation*, R. 19, 61–70.
- Qin, C.Y., Zhao, Y.S., Zheng, W., Li, Y.S. (2010) Study on influencing factors on removal of chlorobenzene from unsaturated zone by soil vapor extraction, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 294-299.
- Qiu, Y., Fuc, B., Wang, J., Chen, L., Menge, Q., Zhang, Y. (2010) Spatial prediction of soil moisture content using multiple-linear regressions in a gully catchment of the Loess Plateau, China, *Journal of Arid Environments*, 74, 208–220.
- Rathfelder, K., Lang, J.R., Abriola, L.M. (1995) Soil Vapor Extraction and Bioventing - Applications, Limitations, and Future-Research Directions, *Reviews of Geophysics*, 33, 1067-1081.
- Reddy, K.R., Adams, J.A. (2001) Effects of soil heterogeneity on airflow patterns and hydrocarbon removal during in situ air sparging. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 127, 234–247.
- REA 2007, Relatório do Estado do Ambiente 2007 (2008), Agência Portuguesa do Ambiente, Lisboa.
- REA 2006, Relatório do Estado do Ambiente 2006 (2007), Agência Portuguesa do Ambiente, Lisboa.

- Rivas, F.J., Garcia de la Calle, R., Alvarez, P., Acedo, B. (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons sorption on soils: Some anomalous isotherms, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 375–383.
- Ruiz, J., Bilbao, R., Murillo, M.B. (1999) Convective transport and removal of vapours of two volatile compounds in sand columns under different air humidity conditions, *Environmental Science & Technology*, 33, 3774–3780.
- Salt, D.E., Smith, R.D., Raskin, I. (1998) Phytoremediation, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 49, 643-668.
- Sawyer C.N., McCarty P.L., Parki G.F. (1994) *Chemistry for Environmental Engineers*, 4ª edição, McGraw Hill, International Editions, 93-98, 268-271, 629-636.
- Shah, F.H., Hadim, H.A., Korfiatis, G.P. (1995) Laboratory studies of air stripping of VOC-contaminated soils, *Journal of Soil Contamination*, 4, 93-109.
- Sleep, B.E., Sykes, J.F. (1989) Modeling the transport of volatile organics in variably saturated soils, *Water Resources Research*, 25, 81–92.
- Smith, J.L., Reible, D.D., Koo, Y.S., Cheah, E.P.S. (1996) Vacuum extraction of a nonaqueous phase residual in a heterogenous vadose zone. *Journal of Hazardous Materials*, 49, 247–265.
- Soares, A.A., Albergaria, J.T., Domingues, V.F., Alvim-Ferraz, M.C.M., Delerue-Matos, C. (2010) Remediation of soils combining soil vapor extraction and bioremediation: Benzene, *Chemosphere*, 80, 823-828.
- Soil Survey Staff (1975) *Soil Taxonomy*, Washington, D.C, U.S. Dept. of Agriculture, Soil Conservation Service.
- Soil Survey Staff (1978) *Soil Taxonomy*, Washington, D.C, U.S. Dept. of Agriculture, Soil Conservation Service.
- Soil Survey Staff (2006) *Soil Taxonomy*, Washington, D.C, U.S. Dept. of Agriculture, Soil Conservation Service.
- Sousa, S.I.V., Martins, F.G., Alvim-Ferraz, M.C.M., Pereira, M.C. (2007) Multiple linear regression and artificial neural networks based on principal components to predict ozone concentrations, *Environmental Modelling & Software*, 22, 97-103.

- Sousa, S.I.V., Martins, F.G., Pereira, M.C., Alvim-Ferraz, M.C.M. (2006) Prediction of ozone concentrations in Oporto city with statistical approaches, *Chemosphere*, 64, 1141-1149.
- Steinberg, S.M., Schmeltzer, J.S., Kreamer, D.K. (1996) Sorption of Benzene and Trichloroethylene (TCE) on a Desert Soil: Effects of Moisture and Organic Matter, *Chemosphere*, 33, 961-980.
- Sun, H., Tateda, M., Ike, M., Fujita, M. (2003) Short- and long-term sorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto artificial solids: effects of particle and pore sizes and organic matters, *Water Resources*, 37, 2960–2968.
- Suthersan, S.S. (1999) Soil vapor extraction, *Remediation Engineering: Design Concepts*, 27-88, Boca Raton, Estados Unidos da América, Lewis Publisher Inc..
- Suzuki, M. (1990) *Adsorption Engineering*, Elsevier Science.
- Tekrony, M.C., Ahlert, R.C. (2001) Adsorption of chlorinated hydrocarbon vapours onto soil in presence of water, *Journal of Hazardous Materials*, 84, 135–146.
- Tinsley, J. (1975) *A Manual of Experiments for Students of Soil Science*, Department of Soil Science, Aberdeen University, Escócia.
- Thomas, W.J. e Crittenden, B. (1998) *Adsorption Technology & Design*, Melbourne, Butterworth-Heinemann.
- Tomera, J.F. e Harakal, C. (1997) Multiple Linear Regression Analysis of Blood Pressure, Hypertrophy, Calcium and Cadmium in Hypertensive and Nonhypertensive States, *Food and Chemical Toxicology*, 35, 713-718.
- Torkar, D., Zmazek, B., Vaupotič, J., Kobal I. (2010) Application of artificial neural networks in simulating radon levels in soil gas, *Chemical Geology*, 270, 1–8.
- Tseng, R. e Wu, F.C. (2008) Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 277-287.
- United STATES Environmental Protection Agency (USEPA) (1994a) *How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewers Treatment*, Chapter V – Landfarming, Retirado a 10 de Janeiro de 2008 de <http://www.epa.gov/OUST/pubs/tums.htm>.

- USEPA, United STATES Environmental Protection Agency (1994b) How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewers Treatment, Chapter IV – Biopiles, Retirado a 10 de Janeiro de 2008 de <http://www.epa.gov/OUST/pubs/tums.htm>.
- USEPA, United STATES Environmental Protection Agency (1994c) How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewers Treatment, Chapter VI – Low-Temperature Thermal Desorption, Retirado a 10 de Janeiro de 2008 de <http://www.epa.gov/OUST/pubs/tums.htm>.
- USEPA, United STATES Environmental Protection Agency (1994d) How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewers Treatment, Chapter II – Soil Vapor Extraction, Retirado a 10 de Janeiro de 2008 de <http://www.epa.gov/OUST/pubs/tums.htm>.
- USEPA, United STATES Environmental Protection Agency (2004) How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewers Treatment, Chapter XIII – Chemical Oxidation, Retirado a 10 de Janeiro de 2008 de <http://www.epa.gov/OUST/pubs/tums.htm>.
- USEPA, United STATES Environmental Protection Agency (2000) Introduction to Phytoremediation, Retirado a 15 de Maio de 2008 de www.clu-in.org/download/remed/introphyto.pdf.
- USEPA, United STATES Environmental Protection Agency (2007) Treatment technologies for site cleanup: annual status report, 12th ed., Retirado a 5 de Outubro de 2008 de <http://clu-in.org/asr/>.
- Ussiri, D.A.N., Johnson, C.H. (2003) Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by ¹³C NMR spectroscopy and chemical methods, *Geoderma*, 111, 123–149.
- Uyak, V., Ozdemir, K., Toroz, I. (2007) Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in Istanbul drinking water reservoirs, *Science of the Total Environment*, 378, 269–280.

- Vangronsveld J., Herzig R., Weyens N., Boulet J., Adriaensen K., Ruttens A., Thewys T., Vassilev A., Meers E., Nehnevajova E., van der Lelie D., Mench M. (2009) Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field, *Environmental Science & Pollution Research*, 16 (7).
- Xing, B. e Pignatello, J.J. (1997) Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter, *Environmental Science & Technology*, 31, 792–799.
- Weast, R.C., (1989). CRC handbook of chemistry and physics. 66ª edição, Boca Raton, CRC Press.
- Weber, W.J.J., McGinley, P.M., Katz, L.E. (1992) A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments, *Environmental Science and Technology*, 26, 1955-1962.
- Werth, C.J., Cunningham, J., Reinhard, M., Roberts, P.V. (1997) Effects of grain scale mass transfer on the transport of volatile organics through sediments: 2. Column results, *Water Resources Research*, 33, 2727–2740.
- World Health Organization (WHO) (2000a) Air quality guidelines, Chapter 5.2 Benzene, Retirado a 12 de Novembro de 2008 de <http://helid.desastres.net/en/d/Js13481e/4.1.9.html>
- World Health Organization (WHO) (2000b) Air quality guidelines, Chapter 5.14 Toluene, Retirado a 12 de Novembro de 2008 de <http://helid.desastres.net/en/d/Js13481e/4.1.9.html>
- Willmott, C., Ackleson, S., Davis, R., Feddema, J., Klink, K., Legates, D., O'Donnell, J., Rowe, C. (1985) Statistics for the Evaluation and Comparison of Models, *Journal of Geophysical Research*, 90, 8995-9005.
- Wu, T.J., Chen, H.Y. (2008) Estimation in multiple linear regression Berkson model for processes with uncorrelated increments, *Journal of Statistical Planning and Inference*, 138, 827–833.
- Yong, R.N., Taheri, E., Khodadadi, A., Khodadadi, A. (2007) Evaluation of Remediation Methods for Soils Contaminated with Benzo[a]Pyrene, *International Journal of Environmental Research*, 1(4), 341-346.

- Yoon, H., Kim, J.H., Liljestrand, H.M., Khim, J. (2002) Effect of water content on transient nonequilibrium NAPL-gas mass transfer during soil vapor extraction. *Journal of Contaminant Hydrology*, 54, 1–18.
- Yoon, H., Oostrom, M., Wietsma, T.W., Werth, C.J., Valocchi, A.J. (2009) Numerical and experimental investigation of DNAPL removal mechanisms in a layered porous medium by means of soil vapor extraction, *Journal of Contaminant Hydrology*, 109, 1–13.