



Efeito da salinização dos solos na sorção de benzeno

ANA ISABEL CORREIA DA SILVA

Outubro de 2019



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Efeito da salinização dos solos na sorção de benzeno

Ana Isabel Correia da Silva



isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

P. PORTO

2019

(página propositadamente em branco)



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Efeito da salinização dos solos na sorção de benzeno

Effect of soil salinization on benzene sorption

Ana Isabel Correia da Silva

1141000

*Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Geotécnica e Geoambiente**, realizada sob a orientação da Doutora Maria Manuela Martins de Carvalho, Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP.*

(página propositadamente em branco)

Dedico esta tese aos meus Pais.

Obrigada pelo vosso apoio!

(página propositadamente em branco)

Agradecimentos

A realização deste trabalho contou com importantes apoios e incentivos, sem os quais não se teria tornado possível. A todos os intervenientes neste meu percurso, estou muito grata.

Em primeiro lugar, quero agradecer à Professora Doutora Maria Manuela Carvalho, pela oportunidade que me deu, pela orientação, acompanhamento, ensinamentos e apoio ao longo de todo o trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP, por todos os ensinamentos ao longo deste percurso, que em muito contribuíram para o meu crescimento, quer a nível profissional, quer pessoal.

Ao GRAQ pela disponibilização das suas instalações e equipamentos e pelo apoio concedido durante a realização deste trabalho. Um agradecimento em especial à Sara Sousa, estimada amiga, por me ajudar e orientar no laboratório e por todo o seu apoio.

Aos meus Pais, que sempre me ensinaram, incentivaram e apoiaram a querer aprender mais e a tentar ver mais longe, obrigada por estarem sempre ao meu lado, por acreditarem em mim e por me fazerem acreditar em mim mesma.

Ao Adriano, por ser o meu apoio, por partilhar das minhas inquietações e alegrias, pela dedicação, encorajamento, conselhos e carinho.

Por último, aos meus amigos, que me têm acompanhado, incentivado e ajudado ao longo deste percurso.

(página propositadamente em branco)

Palavras-chave

Solo, Salinização, Sorção, Contaminação, Benzeno

Resumo

A contaminação dos solos com hidrocarbonetos petrolíferos é um problema ambiental a nível mundial, que tem ocorrido ao longo das últimas décadas. Devido ao aumento da temperatura e à diminuição da precipitação, bem como ao facto de Portugal possuir uma extensa linha de costa muito exposta ao avanço das frentes salinas, já se regista uma considerável área ocupada por solos salinos naturais; também as práticas agrícolas, nem sempre adequadas, têm contribuído para a salinização dos solos. Considerando a gravidade da situação, apresenta-se relevante o estudo dos fenómenos de sorção de compostos orgânicos em solos salinos, tentando compreender de que forma a salinização do solo afeta a sorção destes contaminantes. O principal objetivo deste trabalho foi a avaliação do efeito da salinização na sorção de benzeno num solo residual granítico, que é um solo muito comum no país, com um teor de água de 20%, com recurso à técnica de cromatografia gasosa. As amostras de solo foram salinizadas, induzindo-se cinco níveis de salinização, sendo, posteriormente, sujeitas a níveis crescentes de contaminação. Foi estudada a distribuição bifásica do contaminante pelas fases gasosa e de solo húmido. Verificou-se que a concentração de benzeno nas duas fases é proporcional ao nível de contaminação e que, geralmente, a concentração de contaminante no solo é superior à da fase gasosa, o que é mais notório no solo mais salinizado. Foram construídas isotérmicas de adsorção do benzeno a 25 °C, ajustaram-se os modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais e verificou-se que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Freundlich. Concluiu-se que o nível de salinização afeta a capacidade de sorção; para baixos níveis de salinização, a capacidade de sorção é inferior à dos solos não salinos, enquanto para o maior nível de salinização a capacidade de sorção é superior.

(página propositadamente em branco)

Keywords

Soil, Salinization, Sorption, Contamination, Benzene

Abstract

Soil contamination with petroleum hydrocarbons is a worldwide environmental problem that has been occurring over the last decades. Due to the increase in temperature and the decrease in precipitation, as well as the fact that Portugal has an extensive coast line that is very exposed to the advance of the salt fronts, there is already a considerable area occupied by natural saline soils; also, agricultural practices, that are not always appropriate have contributed to the salinization of soils. Considering the gravity of the situation, it is relevant to study the sorption phenomena of organic compounds in saline soils, in an attempt to understand how the salinization of the soil affects the sorption of these contaminants. The main objective of this work was to evaluate the effect of salinization on benzene sorption in a granitic residual soil, which is a very common soil in the country, with a water content of 20%, using the gas chromatography technique. The soil samples were salinized in order to induce five levels of salinization, being subsequently subjected to increasing levels of contamination. Thus, the biphasic distribution of the contaminant by the gaseous and moist soil phases was studied. The concentration of benzene in the two phases was found to be proportional to the level of contamination and, generally, the concentration of contaminant in the soil is higher than in the gaseous phase, which is more noticeable in the soil with higher salinization. Benzene adsorption isotherms were constructed at 25 °C, the Langmuir and Freundlich models were fitted to the experimental data and it was found that the model that best fit the experimental data is the Freundlich model. It was also possible to conclude that the salinization level affects sorption capacity, and, for low salinization levels, sorption capacity is lower than in non-saline soils, while for higher salinization level sorption capacity is higher.

(página propositadamente em branco)

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	3
1.1. Objetivos	4
1.2. Organização da dissertação	5
1.3. Enquadramento geográfico de Portugal	5
1.4. Enquadramento geológico de Portugal Continental.....	7
1.5. O Solo	9
1.6. Salinização dos solos	12
1.7. Contaminação dos solos.....	17
1.8. Contaminação do solo com hidrocarbonetos: caso do benzeno	21
1.9. Distribuição dos contaminantes pelas fases constituintes dos solos	26
1.9.1. Partição nas fases líquida e gasosa	27
1.9.2. Partição na fase sólida – Sorção.....	29
1.9.3. Modelos matemáticos associados à distribuição de contaminantes.....	30
1.9.3.1. Isotérmicas de adsorção.....	30
1.9.3.2. Métodos de análise de isotérmicas de adsorção	32
2. MATERIAIS E MÉTODOS	37
2.1. Materiais	37
2.1.1. Solo.....	37
2.1.2. Reagentes.....	40
2.1.3. Equipamentos, reatores e materiais de laboratório	40
2.2. Métodos	41
2.2.1. Preparação do solo.....	41
2.2.2. Salinização artificial do solo	42
2.2.3. Determinação do pH e condutividade elétrica dos solos e da água do mar.....	44
2.2.4. Preparação dos reatores para ensaio	44
2.2.5. Quantificação do benzeno na fase gasosa	45
2.2.6. Estudo da distribuição dos contaminantes – ensaios de sorção.....	48
3. RESULTADOS	53
3.1. Determinação do grau de salinização das amostras de água do mar.....	53
3.2. Determinação do grau de salinização das amostras de areia saturada.....	53
3.3. Determinação do grau de salinização das amostras de areia seca.....	54
3.4. Determinação do grau de salinização do solo residual granítico.....	55
3.5. Quantificação do benzeno na fase gasosa com recurso a GC-FID	55

3.6. Distribuição dos contaminantes no solo	57
3.7. Isotérmicas de adsorção.....	69
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
4.1. Perspetivas futuras.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
ANEXO	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Portugal na Europa.....	6
Figura 2 - Unidades morfoestruturais da Península Ibérica (Carvalho, 2014).	7
Figura 3 – Mapa litológico de Portugal simplificado (Ferreira, 2000).....	8
Figura 4 - Carta dos Solos de Portugal, segundo a classificação FAO (Ferreira, 2000).	12
Figura 5 - Principais mecanismos de salinização primária dos solos	14
Figura 6 – Solos salinos e sódicos e respetivo constrangimento ao uso agrícola e zonas de intrusões marinhas na Europa (Daliakopoulos, 2016).	16
Figura 7 - Distribuição dos solos salinos em Portugal (Matos, 2018)	17
Figura 8 - Principais contaminantes do solo na Europa (dados de 2011) [adaptado de (EEA, 2019)]	19
Figura 9 - Principais fontes de contaminação dos solos na Europa [adaptado de (EEA, 2019)]......	20
Figura 10 - Principais atividades industriais e comerciais que contribuem para a contaminação dos solos (adaptado de Panagos et al., 2013).	20
Figura 11 - Comportamento dos hidrocarbonetos provenientes do petróleo no solo [adaptado de (Adipah, 2018)].....	22
Figura 12 - Distribuição dos contaminantes pelas fases do solo (Carvalho, 2014).	27
Figura 13 - Cobertura das superfícies minerais em função do teor em água (Carvalho, 2014).....	30
Figura 14 - Isotérmicas de adsorção de acordo com a IUPAC (adaptado de Ryu et al., 1999).	31
Figura 15 - Solo.....	37
Figura 16 - Localização da amostragem de solo residual granítico num excerto da Carta Geológica de Portugal à escala 1/200000.....	38
Figura 17 - Curva granulométrica do solo.	39
Figura 18 - Repartidor de amostras.....	42
Figura 19 - Reatores de ensaio.....	45
Figura 20 - Cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama (GC-FID).....	46
Figura 21 - Configuração do injetor.....	46
Figura 22 - Configuração da coluna.....	47
Figura 23 - Configuração do detetor.	47
Figura 24 – Reta de calibração.	56
Figura 25 - Evolução da concentração de benzeno na fase gasosa em função da massa de contaminante adicionada.....	59
Figura 26 - Evolução da concentração de benzeno na fase gasosa em função da massa de contaminante adicionada, todos os reatores estudados.....	60

Figura 27 – Valores médios da concentração de benzeno na fase gasosa em função da massa de contaminante adicionada, todos os níveis de salinização estudados.....	61
Figura 28 - Evolução da concentração de benzeno na fase de solo húmido em função da massa de contaminante adicionada.....	64
Figura 29 - Evolução da concentração de benzeno na fase de solo húmido em função da massa de contaminante adicionada, todos os reatores estudados.....	65
Figura 30 - Valores médios da concentração de benzeno no solo húmido em função da massa de contaminante adicionada, todos os níveis de salinização estudados.....	66
Figura 31 – Evolução da concentração de contaminante na fase gasosa (mg/L) e na fase de solo húmido (mg/kg) em função da massa de contaminante adicionada.....	67
Figura 32 - Isotérmicas de adsorção a 25 °C.....	70
Figura 33 - Ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais do frasco S21 e aos valores experimentais médios de S0, S1, S4 e S6.	73
Figura 34 - Ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais do frasco S21 e aos valores experimentais médios de S0, S1, S4 e S6.	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição volumétrica de solos em zonas próximas da superfície [adaptado de (Carvalho, 2014)].	10
Tabela 2 - Relação entre a condutividade elétrica e o grau de salinização através do método da pasta saturada 1:1, em função da textura do solo (Jones, 2001).	14
Tabela 3 - Tipos de água e classes de salinidade (Greene et al., 2016).	15
Tabela 4 – Propriedades do benzeno [adaptado de (Carvalho, 2014)].	23
Tabela 5 - Efeitos na saúde humana (à exceção do cancro) resultantes da exposição ao benzeno por inalação (adaptado de Galbraith et al., 2010).	24
Tabela 6 - Efeitos do benzeno na saúde do ser humano e dos animais [adaptado de (Carvalho, 2014)].	25
Tabela 7 - Composição mineralógica do solo residual granítico utilizado (Carvalho, 2014).	38
Tabela 8 – Análise de compostos inorgânicos maioritários do solo residual granítico (Carvalho, 2014).	38
Tabela 9 – Caracterização química do solo (Carvalho, 2014).	39
Tabela 10 - Caracterização geotécnica do solo [adaptado de (Carvalho, 2014)].	39
Tabela 11 - Caracterização física do solo [adaptado de (Carvalho, 2014)].	40
Tabela 12 - Reagentes.	40
Tabela 13 - Materiais e equipamentos utilizados.	41
Tabela 14 - Massa de solo seco de cada lote.	42
Tabela 15 - Volumes de solução salina a adicionar em cada fase.	43
Tabela 16 - Massa total de sais nos lotes.	43
Tabela 17 - Níveis de contaminação.	48
Tabela 18 - Análise das amostras de água do mar.	53
Tabela 19 - Análise das amostras de areia saturada.	53
Tabela 20 - Análise das amostras de areia saturada.	54
Tabela 21 - Condutividade elétrica final de cada lote e a respetiva classificação quanto à salinidade.	55
Tabela 22 - Padrões utilizados na calibração e resultados obtidos.	56
Tabela 23 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich após ajuste dos dados experimentais.	71

(página propositadamente em branco)

Capítulo I

Introdução

(página propositadamente em branco)

1. INTRODUÇÃO

O solo é um recurso natural precioso e não renovável à escala de tempo humana; os solos desempenham muitas funções vitais na grande maioria dos ecossistemas, uma vez que quase todas as formas de vida dele dependem para sua sobrevivência. Os solos sofrem diariamente pressões antropogénicas que condicionam drasticamente as suas aptidões, espoliando as gerações futuras do direito ao seu uso (Carvalho, 2014). A contaminação dos solos com hidrocarbonetos petrolíferos é um problema ambiental a nível mundial, devido à sua vasta utilização no sentido de dar resposta às necessidades da sociedade moderna, cada vez mais industrializada. Os hidrocarbonetos petrolíferos são utilizados como combustíveis nos transportes, na produção de energia elétrica e nos processos industriais, sendo também importantes fontes de matérias-primas.

Os hidrocarbonetos provenientes do petróleo são misturas de compostos orgânicos, que apresentam um elevado potencial tóxico para os ecossistemas e que causam sérios danos na saúde humana. No estudo do impacto da contaminação dos solos devido a derrames, é usual estudar o impacto dos BTEX, ou seja, dos seguintes compostos mono-aromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, destacando-se o benzeno devido à sua maior perigosidade. Entre os fatores ambientais que mais influenciam o movimento deste tipo de contaminantes no solo, encontra-se a salinidade, que de acordo com estudos realizados por Ngueleu et al. (2018), provoca o aumento da sorção de benzeno em solos costeiros semiáridos e áridos.

A salinização é um dos principais processos de degradação dos solos e está associada, principalmente, a zonas costeiras afetadas pelas marés e a áreas agrícolas regadas localizadas em zonas de clima semi-árido a árido. A utilização de regadio em zonas de clima árido, semiárido e sub-húmido seco, tem originado problemas a nível da salinização do solo por não disporem de condições de drenagem adequadas, de forma a que os sais do solo sejam devidamente lixiviados. Adicionalmente, nas regiões mais quentes e secas, a água do solo, associada aos sais dissolvidos existentes nas camadas profundas do solo, sofre um maior movimento ascensional capilar, que pode resultar na acumulação de sais nas camadas mais superficiais dos solos (Gonçalves et al., 2015).

A nível global, prevê-se um aumento muito significativo das áreas afetadas pela salinização devido às perspetivas de mudanças climáticas com o aumento da temperatura e a diminuição da precipitação, ao aumento previsto das áreas regadas e à crescente escassez de águas de boa qualidade. Atualmente, a nível mundial, a salinização dos solos afeta uma extensão de aproximadamente 1000 Mha. Por sua vez, na Europa, a área afetada pela salinização dos solos

totaliza cerca de 50 Mha, sendo que Portugal está referenciado como um dos países europeus mais afetados pela salinização (Gonçalves et al., 2015).

Portugal continental tem uma longa linha costeira, superior a 900 km, sendo muito afetado pela evolução da frente salina e por intrusões de água do mar. No total, estima-se que cerca de 1,12% da sua área seja ocupada por solos salinos, de salinização natural. A salinização antrópica dos solos do país apresenta uma menor representação do que a salinização natural, embora ainda seja considerável. Cerca de 0,56% dos solos em Portugal são afetados por sais de origem antrópica, principalmente devido a regadio impróprio em zonas agrícolas de clima árido a semiárido do interior do país (Gonçalves et al., 2015).

Nesse sentido, torna-se relevante estudar os fenómenos de sorção de compostos orgânicos neste tipo de solos, na tentativa de melhor compreender como a salinização afeta a sorção dos contaminantes.

1.1. Objetivos

O trabalho realizado teve como principais objetivos avaliar o efeito da salinização na sorção de benzeno num solo residual granítico com um teor de água de 20% e estudar a fenomenologia envolvida na distribuição do benzeno pelas suas fases, com recurso à técnica de cromatografia gasosa.

O programa de trabalhos adotado visou os seguintes objetivos intermédios:

- Determinar a sorção de benzeno em solo residual granítico com diferentes graus de salinização;
- Estudar a distribuição bifásica do benzeno pelas fases gasosa e de solo húmido, em estado estacionário;
- Construir isotérmicas de adsorção para avaliar o comportamento do benzeno nas diferentes fases;
- Avaliar a influência do grau de salinização na sorção de benzeno pelo solo;
- Ajustar os modelos matemáticos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais e interpretar os resultados, de forma a determinar qual o modelo que melhor se ajusta à fenomenologia de sorção de benzeno em solos residuais graníticos com diferentes graus de salinização.

1.2. Organização da dissertação

Esta dissertação encontra-se organizada em quatro capítulos, bibliografia e anexos.

O Capítulo 1 faz uma introdução ao tema, explicando a sua importância e aborda, de forma sucinta, aspetos científicos relacionados com o solo, a salinização, a contaminação e a distribuição de contaminantes pelas fases constituintes dos solos, entre outros assuntos.

O Capítulo 2 descreve os materiais, reagentes e equipamentos utilizados e apresenta as metodologias de trabalho adotadas para a preparação dos solos e dos reatores, a quantificação do benzeno na fase gasosa e o estudo da distribuição do benzeno pelas fases constituintes do solo.

O Capítulo 3 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de sorção, sua interpretação e, ainda, a discussão desses resultados.

O Capítulo 4 destina-se às conclusões retiradas dos resultados que se obtiveram durante o trabalho, as limitações encontradas e sugestão de trabalhos futuros.

No Anexo são apresentados os dados experimentais e os cálculos com eles realizados para obter os resultados sintetizados no Capítulo 3.

1.3. Enquadramento geográfico de Portugal

Portugal localiza-se na Europa, na extremidade sudoeste da Península Ibérica, faz fronteira a Norte e a Este com Espanha e é banhado pelo Oceano Atlântico a Sul e Oeste, como se pode verificar na Figura 1.

O país tem forma aproximadamente retangular e uma área de 89 060 km² (Ferreira, 2000). A extensão da sua linha de costa é de 943 km, sendo por isso, muito afetado por todos os fenómenos de evolução costeira e também pela evolução da frente salina do Oceano Atlântico.

As alterações climáticas, problemática muito atual, principalmente de origem antropogénica, têm como um dos seus efeitos o rebaixamento dos níveis freáticos, conduzindo a um avanço da frente salina a níveis profundos no solo.



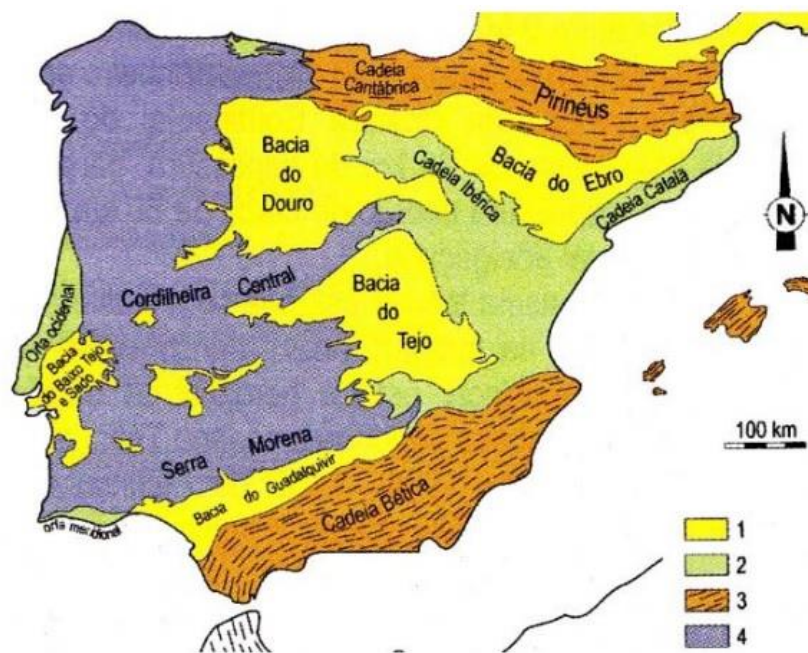
Figura 1 - Portugal na Europa (Fonte: <https://geology.com/world/cia/map-of-europe.gif>).

Nos últimos anos tem-se verificado um aumento médio da temperatura, escassez de precipitação e subida do nível médio do mar, o que causa importantes variações no ciclo hidrológico. Adicionalmente, a subida do nível do mar tem propiciado, em toda a linha de costa, intrusão da frente salina em aquíferos costeiros hidráulicamente conectados ao mar. Este fenómeno revela-se particularmente grave nas zonas com reduzida precipitação e maior evapotranspiração, onde os corpos de água subterrânea têm sofrido grande redução. Para além de todos estes fenómenos relacionados com as alterações climáticas, verifica-se que as necessidades da sociedade moderna e o crescimento económico têm causado sobre-exploração da água subterrânea, o que tem conduzido à diminuição do seu volume e, conseqüentemente, ao rebaixamento do nível freático e à infiltração da água do mar a níveis mais profundos no solo (Jannes Stolte, 2015).

Sabe-se que em Portugal, os solos salinos, de salinização natural, ocupam uma área de cerca de 1.000 km² (1,12% do território), sendo que na maior parte dessa área a salinização se deve ao contacto com toalhas freáticas marinhas e/ou aos efeitos de maré (Gonçalves et al., 2015).

1.4. Enquadramento geológico de Portugal Continental

Portugal localiza-se na Meso-Europa Hercínica, na qual o Maciço Hespérico é o fragmento rochoso principal. Este forma um planalto sobrelevado ao mar, junto ao qual se instalaram posteriormente bacias sedimentares, durante o Mesozóico e o Cenozóico. A Cordilheira Central divide o Maciço Hespérico em dois blocos, a Meseta Norte e a Meseta Sul. Embora o Maciço Hespérico ocupe a maior área de Portugal continental, também se podem encontrar outras cinco unidades geotectónicas, nomeadamente, a Orla Ocidental, a Orla Meridional, as Bacias do Baixo Tejo e Sado e a Margem Continental, como se verifica na Figura 2 (Carvalho, 2014).



1 – Bacias cenozóicas; 2 – Bacias mesocenozóicas com inversão tectónica alpina fraca a moderada;
3 – Cadeias Alpinas; 4 – Soco Hercínico

Figura 2 - Unidades morfoestruturais da Península Ibérica (Carvalho, 2014).

De uma forma mais simples, Portugal continental pode ser dividido em duas grandes unidades geoestruturais: as Formações do Maciço Hespérico, que ocupam quase 75% do território e os terrenos mais recentes, mesozóicos e pós-mesozóicos, denominados Orlas pós-paleozóicas, localizados a ocidente e a sul (Ferreira, 2000).

Quanto às litologias, as formações que compõem o Maciço Hespérico em Portugal podem dividir-se em dois grupos: i) Metassedimentos do Paleozóico, Câmbrico e Precâmbrico e ii) Rochas magmáticas intrusivas. As Orlas, constituídas por rochas sedimentares, também podem ser divididas em dois grandes grupos litológicos: i) rochas carbonatadas (principalmente do Jurássico) e ii) formações detríticas essencialmente compostas por arenitos e areias de origem continental

(principalmente do Terciário) (Ferreira, 2000). Na Figura 3 é apresentado o mapa litológico simplificado de Portugal, onde é possível verificar os principais grupos de rochas ocorrentes no território continental português.

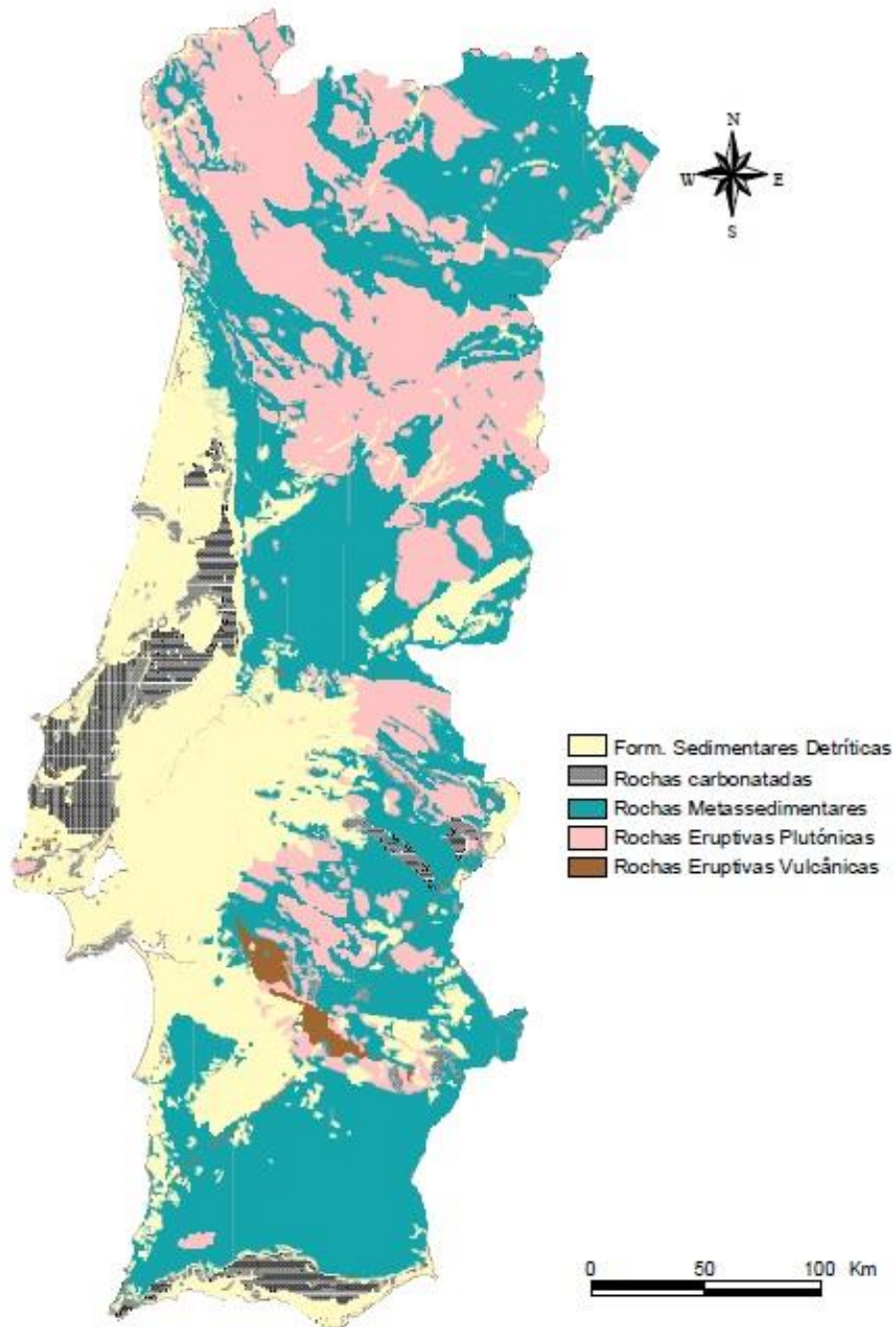


Figura 3 – Mapa litológico de Portugal simplificado (Ferreira, 2000).

1.5. O Solo

O termo “solo” apresenta diversas definições, que variam em função da área em estudo; contudo são relativamente convergentes no que toca à sua composição e importância. Segundo a *Soil Science Society of America*, o solo é a camada superficial dos terrenos, constituída por minerais e/ou matéria orgânica geralmente soltos, resultante dos processos físicos, químicos e/ou biológicos na superfície planetária ou na sua proximidade; usualmente retém líquidos, gases, biota e suportam o crescimento de plantas (SSSA, 2019). Por sua vez, segundo a norma ISO 11074:2015 (EN), o solo é definido como a camada mais superficial da crosta terrestre, transformado por meteorização através de processos físicos, químicos e/ou biológicos; é composto por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos organizados nos diferentes horizontes do solo (ISO, 2015). A organização Soil Survey Staff define solo como um corpo natural composto de sólidos (minerais e matéria orgânica), líquidos e gases que ocorre à superfície da terra, ocupa espaço e é caracterizado por um ou ambos dos seguintes critérios: i) tem horizontes ou camadas, distinguíveis do material inicial em resultado das adições, perdas, transferências e transformações de energia e matéria; ii) tem a capacidade para suportar plantas enraizadas em ambiente natural (Soil Survey Staff, 2014). De um ponto de vista mais voltado para a Mecânica dos Solos, os solos “são formados por partículas minerais, que resultaram da desintegração física e da decomposição química das rochas, podendo também conter matéria orgânica. Os espaços não ocupados pelas partículas são designados por poros ou vazios. Estes podem conter água ou ar, isolada ou conjuntamente” (Matos Fernandes, 2012).

Quanto à sua origem, os solos classificam-se em solos residuais e solos sedimentares. Os solos residuais são os solos que permanecem no local de decomposição, no local de jazida da rocha mãe, não sofrendo transporte. Os solos sedimentares são aqueles que sofreram transporte, os sedimentos foram removidos do seu local de origem, transportados e posteriormente depositados, formando um depósito sedimentar (Carvalho, 2014).

O solo é um sistema multifásico, sendo composto pelas fases sólida, líquida e gasosa e, ainda, por uma população biológica constituída por grande variedade de microrganismos vivos. A fase sólida é constituída por partículas minerais e matéria orgânica. A fase líquida é constituída principalmente por água livre, pelicular e/ou capilar. A fase gasosa é composta por ar, frequentemente rarefeito em oxigénio, mas enriquecido em dióxido de carbono. A Tabela 1 apresenta a composição volumétrica aproximada de solos em zonas mais próximas da superfície. Com o aumento da profundidade, a representação volumétrica da fração mineral aumenta, diminuindo as restantes frações (Carvalho, 2014).

Tabela 1 - Composição volumétrica de solos em zonas próximas da superfície [adaptado de (Carvalho, 2014)].

Componente	Volume, em percentagem (%)
Partículas minerais	38 – 45 %
Água	15 – 30 %
Ar	15 – 30 %
Matéria orgânica	5 – 12 %

As partículas minerais que compõem a fase sólida dos solos apresentam composição mineralógica, forma e dimensão variada, o que condiciona as suas características e o seu comportamento (Carvalho, 2014). As dimensões das partículas podem variar largamente, desde argilas, siltes, areias, cascalho e calhaus. Quanto menor a partícula, maior será a sua superfície específica, aumentando a importância das forças de superfície em relação ao peso próprio da partícula e da atividade química, esta última no caso particular das argilas. A natureza e o arranjo dos átomos que compõem as argilas conferem-lhes carga elétrica negativa nas faces e carga positiva nos bordos. Através destas forças elétricas, as partículas de argila interagem com o meio envolvente, atraindo moléculas de água e cátions dissolvidos na água, principalmente Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} (Matos Fernandes, 2012). No caso de contaminação do solo, a sua carga elétrica negativa confere às argilas um importante papel na adsorção e permuta de cátions. As moléculas de água e as moléculas de contaminante competem pelos mesmos locais de adsorção. Quando o solo está saturado e ocorre contaminação, os contaminantes têm dificuldade em aderir às partículas do solo, pois os locais de adsorção já estavam ocupados pelas moléculas de água, ficando dissolvidos na fase líquida ou retidos na fase líquida não aquosa (Carvalho, 2014). A presença de elevados níveis de salinização nos solos poderá interferir nestes processos.

Os solos ficam muito sujeitos a contaminações devido às elevadas solicitações que sofrem para suprir as necessidades da sociedade. O solo é o principal suporte físico das atividades humanas, seja na instalação de atividades dirigidas ao aproveitamento do seu potencial produtivo, de atividades construtivas, industriais e técnicas. Destacam-se quatro tipos de uso dos solos, nomeadamente (APA, 2019):

- i. Uso agrícola – utilização do solo para o desenvolvimento de atividades agrícolas, florestais e de produção animal;
- ii. Uso urbano – utilização do solo para a construção de edifícios de habitação, de prestação de cuidados de saúde ou equiparados e de ensino, excluindo o superior e o profissional, e para o desenvolvimento de atividades recreativas e desportivas ao ar livre em solo não impermeabilizado;

-
- iii. Uso comercial – utilização do solo para o desenvolvimento de atividades de comércio e serviços, e de atividades de ensino, recreativas e desportivas não incluídas no uso urbano do solo;
 - iv. Uso industrial - utilização do solo para o desenvolvimento de atividades industriais.

O solo é um pilar da economia, devido à sua importância socioeconómica e ambiental. Este recurso sustenta 90% do total de alimentos e fibras; sendo, ainda, matéria-prima para diversos setores de atividade. Adicionalmente, o solo é essencial para a saúde dos ecossistemas, purificando e regulando a água, servindo de base ao ciclo de nutrientes e suportando a biodiversidade. O solo é um reservatório de carbono, sendo importante na potencial desaceleração do aquecimento global (EEA, 2019).

Apesar de não ser um recurso renovável à escala humana, o solo tem vindo a ser sujeito a crescentes pressões e sobre-exploração, com a sua consequente degradação por contaminação, impermeabilização ou erosão (APA, 2019). Nos últimos anos têm sido desenvolvidas políticas e coordenados esforços no sentido de proteger a utilização do solo, como um elemento essencial do desenvolvimento sustentável (EEA, 2019).

A litologia das formações rochosas tem um importante impacto no tipo de solos formados, uma vez que, na sua maioria, os solos são resultantes da desintegração e da decomposição das rochas na superfície terrestre. Em Portugal, predominam os cambissolos, litossolos, podzóis, luvisolos e fluvisolos, de acordo com a classificação atribuída pela FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, como se verifica pela análise da Carta dos Solos de Portugal apresentada na Figura 4.

De acordo com Carvalho (2014), os cambissolos são solos jovens que ocorrem em zonas de relevo acentuado sobre a rocha-mãe granítica ou calcária, pouco a moderadamente meteorizada. Os litossolos, por sua vez, estão normalmente associados a uma rocha-mãe xistosa. Os luvisolos são característicos de zonas graníticas planas e os fluvisolos desenvolvem-se em depósitos fluviais, lacustres ou marinhos recentes. Por último, os podzóis predominam em formações detríticas arenosas.

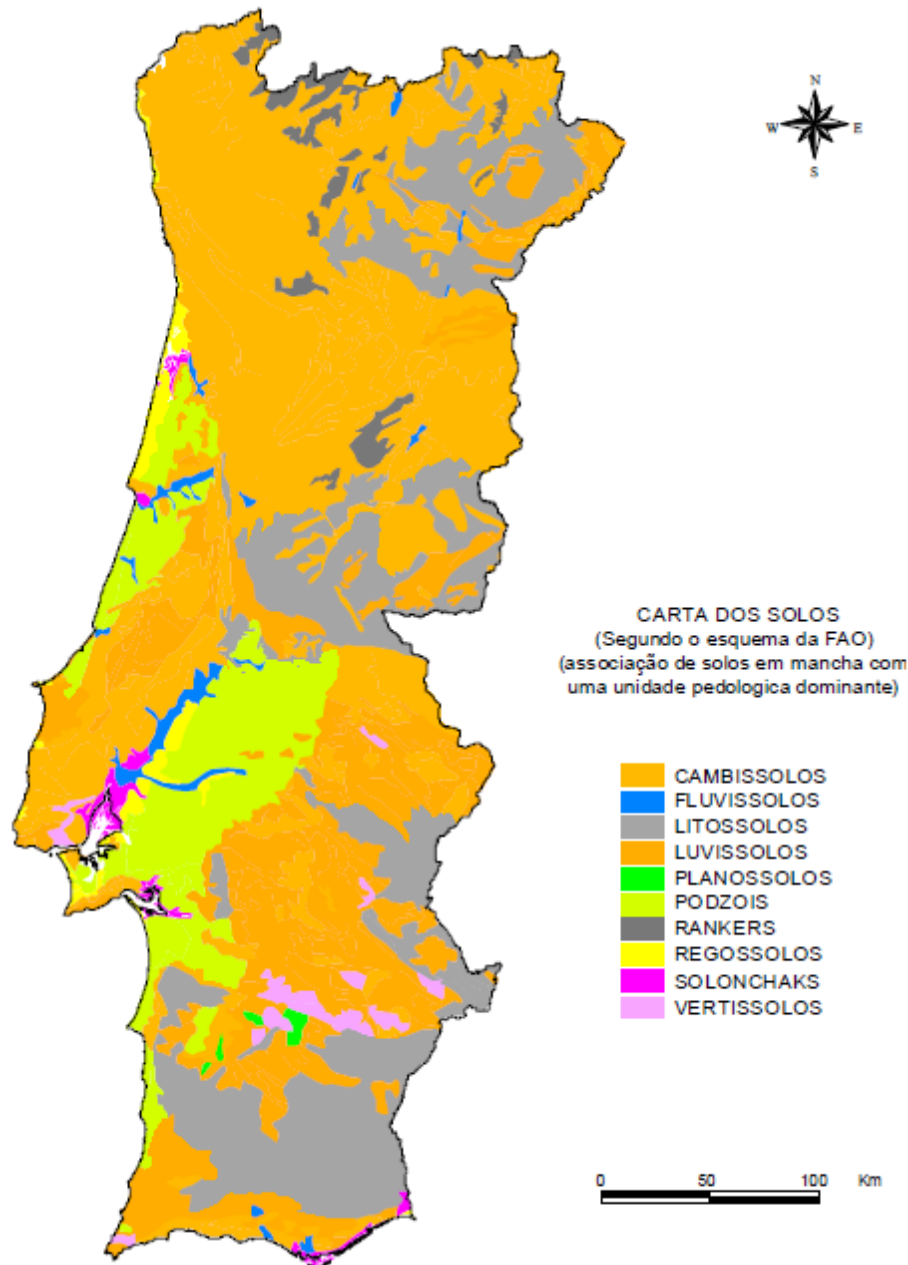


Figura 4 - Carta dos Solos de Portugal, segundo a classificação FAO (Ferreira, 2000).

1.6. Salinização dos solos

A salinização é um processo de degradação do solo, que conduz ao aumento da concentração de sais solúveis no solo (Gonçalves et al., 2015). Estes sais contêm catiões de sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), juntamente com aniões de cloro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) (Sonon et al., 2015). Nos solos sódicos, os teores elevados de iões de sódio (Na^+) e magnésio (Mg^{2+}) propiciam a degradação da estrutura do solo. A acumulação destes iões promove a expansão e/ou a dispersão da argila,

alterando a geometria dos poros do solo e afetando a sua permeabilidade intrínseca, a retenção de água e a produtividade de culturas vegetais (Gonçalves et al., 2015). O elevado teor de sais dificulta a absorção de água por parte das plantas, induzindo-lhes seca fisiológica. Embora o solo possa ter quantidade suficiente de água, as raízes das plantas não a conseguem absorver devido à pressão osmótica desfavorável. Quando a planta absorve sais em excesso e estes entram no seu processo de transpiração, lesam as células das folhas, reduzindo o processo de crescimento da planta (Sonon et al., 2015).

O fenómeno da salinização afeta as funções dos solos a vários níveis. A produção de biomassa diminui, pois os solos são menos férteis, o que resulta numa diminuição do carbono orgânico no solo e a um aumento da erosão. As funções de armazenamento e filtragem da água também ficam comprometidas, uma vez que a salinização provoca uma redução da infiltração e retenção da água, resultando num aumento do escoamento (superficial) e da erosão. Verifica-se, também, uma redução da biodiversidade e da atividade dos microrganismos, com uma importante repercussão nos processos que ocorrem nos solos, nomeadamente, a respiração microbiana, decomposição de resíduos e de contaminantes, nitrificação e desnitrificação (RE CARE, 2018).

Segundo Qin et al. (2012), o alto teor de sal pode ser um fator importante na remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo. Teoricamente, a alta salinidade induz stresse no potencial osmótico, resultando na inibição da biodegradação de poluentes e, em alguns casos, na morte de organismos presentes no solo (Matos, 2018). O estudo realizado por Ngueleu et al. (2018) demonstrou que em solos costeiros semiáridos a áridos, a sorção de benzeno é mais elevada mediante a presença de elevados níveis de salinização.

A salinização do solo deve-se à existência de uma fonte de sais e à insuficiência de precipitação ou de drenagem que facilitem a sua lixiviação. As causas da salinização podem ser naturais (salinização primária) ou antropogénicas (salinização secundária). As principais causas primárias de salinização, ilustradas na Figura 5, são o contacto com lençóis de água marinha, a ação direta das marés em zonas costeiras, a deposição de sais marinhos transportados pelo vento, a transferência de água salina para zonas de menor cota com drenagem limitada, o fluxo capilar ascensional de águas freáticas e subterrâneas como consequência de evapotranspiração em zonas de clima árido e semiárido. As causas de salinização antropogénica mais comuns são o uso de solos impróprios para a prática do regadio (baixa condutividade hidráulica e sem sistemas de drenagem), a rega com água rica em sais solúveis, a má condução da rega, o uso intensivo de fertilizantes e o uso de águas residuais ou produtos salinos de origem industrial (Gonçalves et al., 2015).

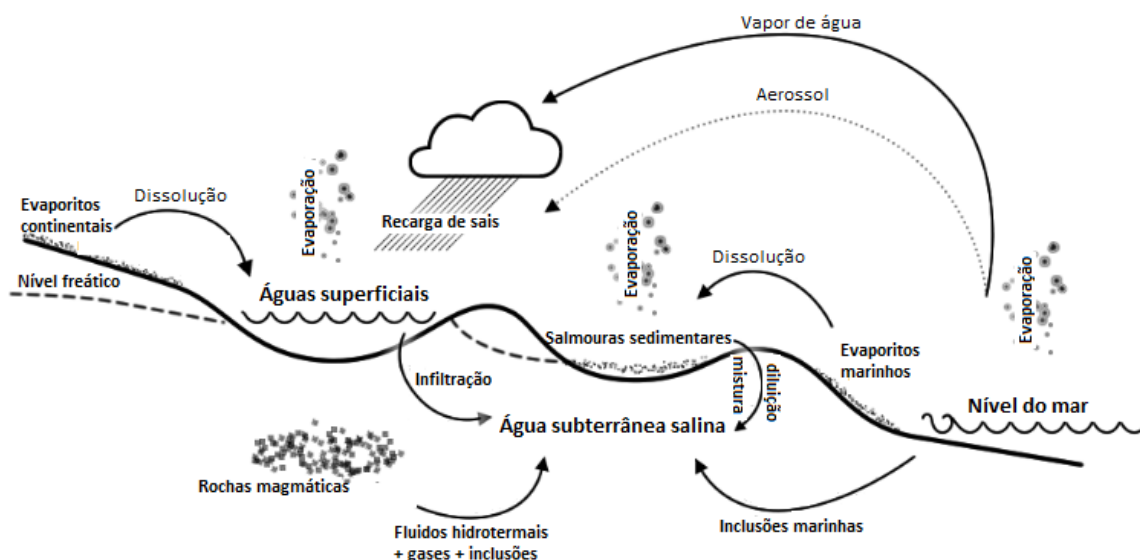


Figura 5 - Principais mecanismos de salinização primária dos solos
 (Fonte: https://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/shared_folder/doc_pub/EUR27607.pdf).

A salinidade é avaliada através de testes laboratoriais, principalmente através da medição da condutividade elétrica, isto é, da medição da capacidade da suspensão de solo em água conduzir a eletricidade. A condutividade elétrica, expressa em decisiemens por metro (dS/m), será tanto maior quanto maior o teor em sais solúveis (Sonon et al., 2015). Jones (2001) estabelece um procedimento para aferir o grau de salinização dos solos em função da sua textura e da condutividade elétrica medida, utilizando uma pasta saturada de 1:1 (solo:água). Na Tabela 2 é apresentada a relação entre a condutividade elétrica e o grau de salinização para cada tipo textural dos solos.

Tabela 2 - Relação entre a condutividade elétrica e o grau de salinização através do método da pasta saturada 1:1, em função da textura do solo (Jones, 2001).

Grau de salinização	Textura do solo, dS/m (= mS/cm)			
	Areia grossa a argilosa	Areia fina e argilosa a argilas	Silte argilosa a argilas	Argilas siltosas a argilas
Não salino	0 – 1.1	0 – 1.2	0 – 1.3	0 – 1.4
Ligeiramente salino	1.2 – 2.4	1.3 – 2.4	1.4 – 2.5	1.5 – 2.8
Moderadamente salino	2.5 – 4.4	2.5 – 4.7	2.6 – 5.0	2.9 – 5.7
Fortemente salino	4.5 – 8.9	4.8 – 9.4	5.1 – 10.0	5.8 – 11.4
Muito fortemente salino	> 9.0	> 9.5	> 10.1	> 11.5

Existem, no entanto, outros métodos de avaliar a salinização de um solo, entre os quais se destacam (RE CARE, 2018):

- Teor de sódio permutável (ESP) – que mede a concentração de sódio relativamente a outros cátions permutáveis;
- Rácio de absorção de sódio (SAR) – mede a sodicidade do solo, a partir da água extraída do solo;
- Perfil salino – avalia a distribuição de sal, segundo um perfil vertical;
- Sintomas do terreno – detecção da salinidade em áreas visivelmente afetadas. Nomeadamente: a observação de fracas condições do terreno, ausência de vegetação, presença de ervas daninhas tolerantes ao sal, presença de crostas brancas ou escuras (de aspeto pouco natural) e zonas que levam mais tempo para secar.

Tal como no caso dos solos, também é possível avaliar o grau de salinização das águas. No estudo realizado por Greene (2016), relativamente à salinização de solos e aquíferos, o autor estabelece indicadores para a salinidade da água nos diferentes compartimentos ambientais, expressos em condutividade elétrica (EC); na Tabela 3 são apresentados os indicadores para a salinidade da água.

Tabela 3 - Tipos de água e classes de salinidade (Greene et al., 2016).

Tipo de água	Condutividade elétrica (mS/cm)
Água da chuva pura	< 0,015
Água doce	0,015 – 0,8
Água ligeiramente salobra	1,6 – 4,8
Água salobra	4,8 – 16
Água salina	16
Água do mar	51,5
Água hiper-salina	>51,5

A acumulação dos sais nos solos pode conduzir a três tipos de situações: solos salinos, solos sódicos ou solos salino-sódicos. Os solos salinos apresentam uma concentração de sais solúveis suficientemente alta para interferir com o crescimento das culturas, sendo identificados visualmente pela presença de uma crosta branca à superfície, plantas com stresse hídrico e folhas com pontas secas. Os solos sódicos possuem uma percentagem suficientemente elevada de sódio permutável para afetar a estabilidade da sua estrutura, sendo identificados visualmente pela presença de um resíduo de pó preto à superfície e por fraca drenagem. Os solos salino-sódicos apresentam simultaneamente características dos solos salinos e dos solos sódicos, sendo que são identificáveis por uma coloração acinzentada e a presença de plantas em stresse hídrico (Sonon et al., 2015) (Gonçalves et al., 2015).

Na Europa, é estimado que a salinização afete uma área de 3,8 milhões de hectares e que 25% das terras cultivadas com recurso a irrigação na região mediterrânica sejam afetadas por uma salinização moderada a elevada, que conduz a uma moderada degradação do solo (RECARE, 2018).

A Figura 6 ilustra as zonas afetadas por salinidade e sodicidade na Europa com repercussões na agricultura, assim como os locais onde ocorrem intrusões salinas.

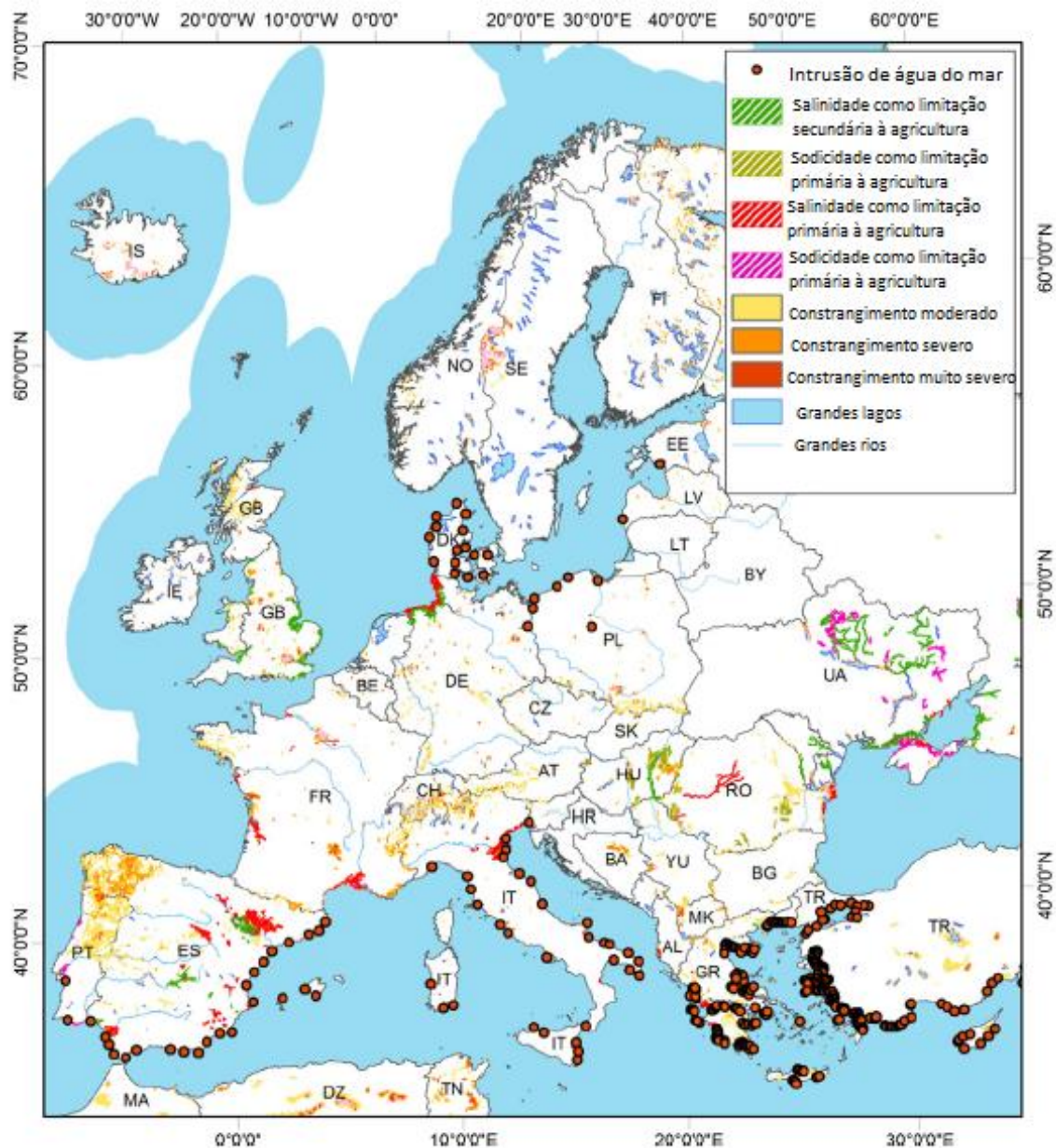


Figura 6 – Solos salinos e sódicos e respetivo constrangimento ao uso agrícola e zonas de intrusões marinhas na Europa (Daliakopoulos, 2016).

Em Portugal continental, os solos salinos distribuem-se principalmente nas regiões costeiras (oeste e sul), em zonas de cota baixa junto de margens de rios e em áreas agrícolas

regadas localizadas em zonas de clima semiárido e árido da região do Alentejo e Estremadura, como se pode verificar na Figura 7. Estima-se que a área total de solos salinos no país seja de 150 000 ha (aproximadamente 1,7% do território), dos quais aproximadamente 100 000 ha (1,12% do território) correspondem a salinização natural, maioritariamente devido a toalhas freáticas marinhas e/ou efeitos de maré (Gonçalves et al., 2015).



Figura 7 - Distribuição dos solos salinos em Portugal (Matos, 2018)

A prevenção e a remediação da salinização dos solos incluem algumas práticas de controlo, nomeadamente, a melhoria da drenagem dos solos, a minimização da irrigação com água salgada, a lixiviação de sais, o isolamento de sais, o cultivo de halófitos (plantas tolerantes à salinidade), a preferência por um sistema de irrigação programado e por gotejamento e aplicação de matéria orgânica (RE CARE, 2018).

1.7. Contaminação dos solos

A contaminação do solo é a ocorrência de poluentes no solo acima de um determinado nível, causando a deterioração ou perda de funções do solo. Também pode ser considerada a presença de produtos químicos artificiais ou qualquer outra alteração no ambiente natural do solo (ESDAC, 2019). Trata-se de contaminação quando as concentrações dos poluentes são elevadas o suficiente para colocar em risco a saúde humana e/ou o ecossistema (EPC, 2017).

Todos os solos têm presentes naturalmente vários compostos, formados principalmente através da atividade microbiana e decomposição de organismos no solo. Alguns compostos

passam para o solo através da atmosfera, pela precipitação e pelos ventos, e também através de corpos de água à superfície e de percolação de água subterrânea. Alguns exemplos de compostos naturalmente existentes no solo são: metais, iões (fosfatos, carbonatos, sulfatos, nitratos, etc.), sais e compostos orgânicos (lípidos, proteínas, ADN, ácidos gordos, hidrocarbonetos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos [no inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH's*], etc.). Neste caso particular de contaminantes que ocorrem naturalmente no solo, mesmo que as suas concentrações não constituam um risco, trata-se de contaminação se as concentrações no solo forem superiores àquelas que poderiam estar presentes de forma natural (EPC, 2017).

A contaminação do solo conduz a uma redução da produção de biomassa, pois o solo perde produtividade e capacidade de suportar plantas adequadamente. Nos solos contaminados, as funções de armazenamento, filtragem e transformação podem ser interrompidas ou impedidas, assim como a atividade enzimática e a atividade das plantas e microrganismos, que leva a um declínio da biodiversidade no solo. Este declínio da biodiversidade conduz a um declínio da estabilidade das partículas, que por sua vez, aumenta o risco de erosão eólica e hídrica (RE CARE, 2019). Mesmo em níveis mais profundos, sem capacidade produtiva, os solos contaminados apresentam redução das suas capacidades naturais, podendo colocar em risco as águas subterrâneas.

A contaminação dos solos ocorre de duas formas, por poluição localizada ou por poluição difusa. A poluição localizada é causada por um evento específico ou uma série de eventos num local em particular, enquanto que a poluição difusa envolve baixas concentrações de contaminantes dispersos por grandes áreas, que acabam por ficar alojados no solo, que atua como um reservatório. Este último caso é mais difícil de analisar e rastrear (RE CARE, 2019).

A contaminação dos solos pode ter duas origens: natural ou antropogénica. Alguns processos naturais podem conduzir a uma acumulação de substâncias químicas tóxicas no solo, assim como a um aumento da sua toxicidade. Tal se deve ao facto de o solo ser um ambiente complexo, que envolve a presença de contaminantes naturais e antropogénicos e possuir condições naturais que podem interagir com esses poluentes, assim como podem fazer os poluentes reagir entre si. Alguns dos processos naturais que conduzem à contaminação do solo são: i) a acumulação natural no solo de compostos provenientes de deposição atmosférica e da precipitação; ii) produção natural de compostos químicos no solo (EPC, 2017).

A contaminação antropogénica é o principal tipo de contaminação dos solos, podendo ser deliberada ou acidental. Existe uma grande variedade de contaminantes químicos, orgânicos e inorgânicos, que podem contaminar os solos por si só ou combinados com contaminantes naturais presentes nos solos. A contaminação antropogénica dos solos é, portanto, originada pela deposição imprópria de resíduos industriais e/ou urbanos, atividades industriais e pesticidas

agrícolas (EPC, 2017). Os contaminantes químicos mais comuns são os hidrocarbonetos provenientes do petróleo, os solventes, os pesticidas, o chumbo e outros metais pesados (ESDAC, 2019).

A Figura 8 ilustra a distribuição dos principais contaminantes dos solos na Europa, de acordo com dados recolhidos em 2011 pela Agência Europeia do Ambiente (EEA, do inglês *European Environment Agency*). Como se pode verificar os metais pesados, os óleos minerais e os hidrocarbonetos (policíclicos aromáticos, aromáticos e clorados) representam a quase totalidade das situações referenciadas.

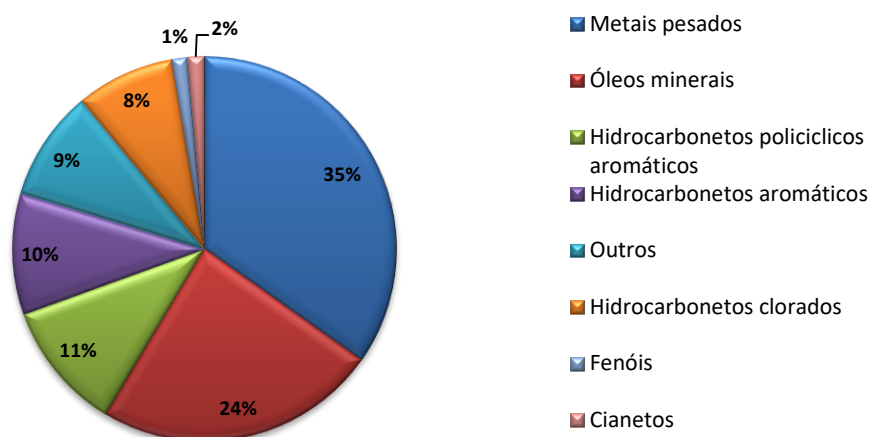


Figura 8 - Principais contaminantes do solo na Europa (dados de 2011) [adaptado de (EEA, 2019)]

Há, no entanto, muitos outros contaminantes que podem ser encontrados nos solos, tais como medicamentos, produtos cosméticos e outros emergentes que podem apresentar elevada persistência e recalcitrância. Alguns desses compostos encontram-se no ambiente em concentrações baixas e não perigosas, no entanto, por bioacumulação acabam por se acumular nos organismos.

Geralmente a contaminação dos solos advém da rutura de reservatórios de armazenamento subterrâneos, aplicação de pesticidas, percolação de água superficial contaminada para os estratos mais profundos, lixiviação de resíduos de aterros ou deposição direta de resíduos no solo (ESDAC, 2019). A EEA destaca como principais fontes de contaminação do solo a deposição de lixo e seus tratamentos, atividades industriais e comerciais (no qual se incluem a atividade mineira, extração e refinação de petróleo e centrais elétricas), atividades militares, armazenamento (de petróleo e produtos químicos e fertilizantes naturais, entre outros) e derrames de combustível dos meios de transporte (EEA, 2019).

A Figura 9 representa a contribuição percentual de cada uma das principais fontes de contaminação dos solos. O item intitulado como “Outros” contempla o armazenamento de

pesticidas e fertilizantes minerais em locais agrícolas, instalações de tratamento de águas residuais, carreiras de tiro, entre outros. Dada a elevada contribuição das atividades industriais e comerciais na contaminação dos solos, na Figura 10 é-lhes dada uma maior pormenorização, verificando-se que o setor da produção é o que tem maior contribuição para a contaminação dos solos, seguindo-se o setor da mineração e o setor dos serviços. No setor da produção, a indústria metalúrgica é a mais poluidora. Por sua vez, no setor dos serviços, as bombas de gasolina são a principal fonte de contaminação dos solos, sendo as atividades industrial e comercial as que apresentam maior percentagem.

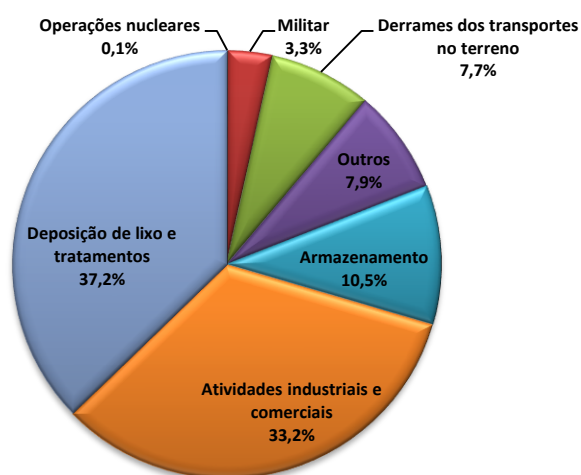


Figura 9 - Principais fontes de contaminação dos solos na Europa [adaptado de (EEA, 2019)].

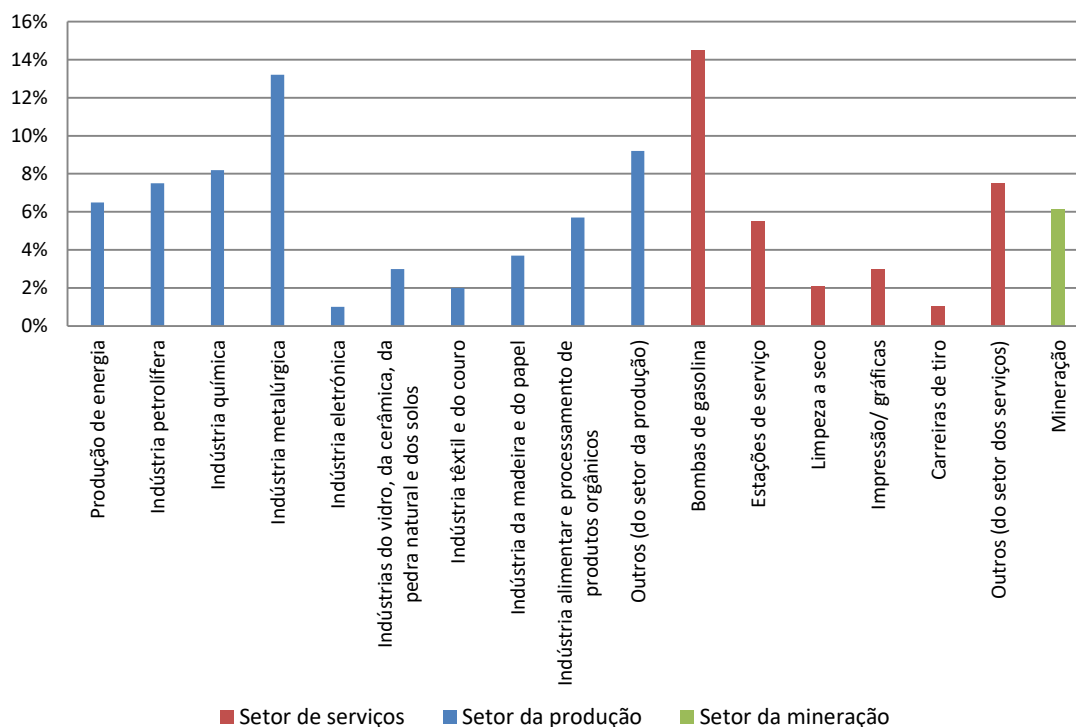


Figura 10 - Principais atividades industriais e comerciais que contribuem para a contaminação dos solos (adaptado de Panagos et al., 2013).

A contaminação do solo é um tema preocupante, devido ao risco de afetação da saúde humana, designadamente por via da cadeia alimentar, de perda da biodiversidade e do impacto ao nível dos restantes recursos naturais (APA, 2019).

O ser humano pode ser exposto aos contaminantes do solo através da ingestão de solo contaminado, inalação de voláteis e poeiras, contacto dérmico (absorção pela pele) e ingestão de alimentos cultivados em solos contaminados (SSSA, 2019). Esta exposição pode conduzir a vários problemas de saúde. No geral, os principais sintomas a curto prazo, resultantes da exposição direta aos contaminantes são: dor de cabeça, náuseas e vómitos, dor no peito, tosse e distúrbios pulmonares, fadiga, erupções cutâneas e irritação ocular (EPC, 2017).

A longo prazo, os principais sintomas e doenças resultantes do contacto direto, inalação e/ ou ingestão de solo contaminado são:

- Cancro, causado por solos contaminados com químicos, como por exemplo, gasolina e benzeno;
- Danos no sistema nervoso, causados principalmente pela presença de chumbo no solo;
- Bloqueio neuromuscular e depressão do sistema nervoso central;
- Danos nos rins e fígado, causados por químicos como o mercúrio.

1.8. Contaminação do solo com hidrocarbonetos: caso do benzeno

A contaminação dos solos com hidrocarbonetos provenientes do petróleo é um problema ambiental a nível mundial. O petróleo é um produto essencial na sociedade moderna, utilizado como matéria-prima no fabrico de plásticos e borrachas e como principal fonte de energia para aquecimento, transportes e manufatura (Adipah, 2018).

Os hidrocarbonetos do petróleo são misturas de compostos orgânicos encontrados no crude ou que derivam deste e apresentam um elevado potencial tóxico, como por exemplo, parafinas, isoparafinas, aromáticos (benzeno e PAH's, entre outros), cicloalcanos e alcanos insaturados (EPC, 2017). Estes hidrocarbonetos são constituídos por hidrogénio e carbono, podendo conter enxofre, azoto, metais pesados e compostos oxigenados. Derrames, fugas e outros fatores ambientais associados aos produtos petrolíferos causam danos na saúde humana (Adipah, 2018).

A contaminação dos solos com hidrocarbonetos provenientes do petróleo deve-se principalmente a fugas nos tanques de armazenamento subterrâneos e derrames durante o transporte e utilização. Em contacto com o subsolo, estes compostos podem volatilizar, ficar

aprisionados nas partículas sólidas, ser degradados pelos microrganismos autóctones e/ou migrar para níveis mais profundos onde podem ser dissolvidos e lixiviados (EPC, 2017). Na Figura 11 é apresentado esquematicamente o destino dos hidrocarbonetos derramados no solo.

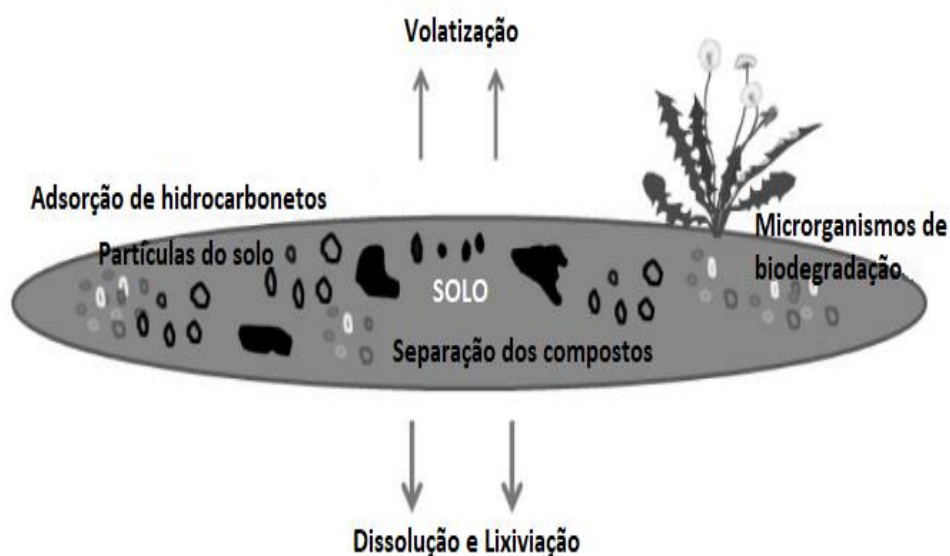


Figura 11 - Comportamento dos hidrocarbonetos provenientes do petróleo no solo [adaptado de (Adipah, 2018)].

Uma vez derramados no solo, os hidrocarbonetos provenientes do petróleo, cuja mistura é complexa, vão-se separando em compostos individuais mais simples e podem penetrar no solo e movimentar-se descendentemente até, eventualmente, atingir o nível freático. Este movimento vertical do contaminante através do solo pode ser abrandado ou mesmo prevenido através da existência de superfícies pavimentadas, camadas naturais de argila ou outras barreiras (naturais ou artificiais). Além do movimento vertical, o combustível pode deslocar-se lateralmente através de camadas menos permeáveis ou juntamente com a água subterrânea e com a água superficial (EPC, 2017). Os compostos com menor peso molecular, em particular os compostos BTEX, são altamente móveis no meio ambiente e são mais facilmente volatilizáveis e lixiviáveis do que os compostos com maior peso molecular (Adipah, 2018).

O destino, o transporte e o fluxo dos hidrocarbonetos através das fases do solo são condicionados pelos processos biogeoquímicos e pelos processos de volatilização, biodegradação, dissolução, transporte e sorção, que variam de acordo com os fatores ambientais, nomeadamente, disponibilidade de oxigénio, humidade do solo, pH, temperatura, salinidade, nutrientes e potencial de oxidação-redução (Ngueleu et al., 2018). O movimento dos contaminantes no subsolo é, ainda, condicionado pela natureza dos terrenos, pela posição do nível freático, pela morfologia do terreno e pelos fatores climatéricos.

Com o intuito de estudar o impacto dos derrames de petróleo e seus derivados no meio ambiente, é usual estudar o impacto dos componentes mono-aromáticos, em particular dos BTEX. Os BTEX migram imediatamente através dos meios porosos, são solúveis em água e são altamente tóxicos. Adicionalmente, os BTEX têm a capacidade de serem absorvidos na superfície dos minerais e na matéria orgânica do solo (Jorge, 2001). O facto de os compostos, como os PAH's e aromáticos, possuírem cadeias mais longas, faz com que estes se adiram mais fortemente às partículas do solo (Adipah, 2018).

O estudo da exposição a estes compostos é, geralmente, baseado no benzeno, pelo facto de este apresentar a maior perigosidade. Para além de ser um componente do petróleo e seus derivados, o benzeno também é um químico industrial amplamente utilizado na produção de borracha sintética, solventes, polímeros, resinas e fibras sintéticas (Galbraith et al., 2010).

O benzeno é um líquido incolor, inflamável, de fórmula química C_6H_6 ; as suas propriedades encontram-se sintetizadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades do benzeno [adaptado de (Carvalho, 2014)].

Propriedades do benzeno	
Massa molar	78,11 g/mol
Densidade a 15 °C	0,8787
Ponto de fusão	5,5 °C
Ponto de ebulição	80,1 °C
Pressão de vapor a 25 °C	95,2 mm Hg
Solubilidade em água a 25 °C	1800 mg/L (15 °C)
Constante da Lei de Henry a 25 °C	$5,48 \times 10^{-3} \text{ atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$
Log K_{ow} (a)	2,13
Log K_{co} (b)	1,8 – 1,92

(a) Coeficiente de partilha octanol-água; (b) Coeficiente de partilha de carbono orgânico.

De acordo com o Regulamento (CE) nº 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de Dezembro de 2006, relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos (no inglês *Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals*, REACH), o benzeno é uma substância classificada como cancerígena, mutagénica e tóxica para reprodução.

As principais formas de introdução do benzeno no organismo são por inalação (de vapores), ingestão (de alimentos e água contaminados) e contacto dérmico, embora este último seja menos frequente, pois seria necessário o contato com a substância no estado aquoso. Contudo, quando o contacto dérmico ocorre, possui alto nível de absorção (Barata-Silva et al., 2015). A principal via de entrada do benzeno no organismo humano é a via respiratória e estima-se que 50% do benzeno que entra na árvore respiratória seja absorvido. Parte do benzeno

absorvido é eliminado, mas como é lipossolúvel, pode fixar-se diretamente em macromoléculas intracelulares (proteínas e ADN). O benzeno provoca efeitos agudos e crónicos em seres humanos. A inalação de vapores de benzeno conduz à depressão do sistema nervoso central, traduzindo-se em disartria, cefaleias, vertigens, insónias, náuseas e pode, também, conduzir ao aparecimento de convulsões. A exposição crónica conduz a uma síndrome designada de benzenismo, cujos sintomas podem aparecer anos após o contacto com a substância. O benzenismo corresponde a uma aplasia medular (redução do número de plaquetas sanguíneas), que conduz a anemias severas, hemorragias e leucemias (ARSC, 2019). A exposição de grávidas ao benzeno faz com que este atravesse a placenta pelo sangue materno e, em fase inicial de gravidez, pode provocar alterações ou problemas no embrião (Jorge, 2001).

Na Tabela 5 é apresentada, de acordo com os dados recolhidos por Galbraith et al. (2010), uma listagem dos efeitos na saúde humana resultante da exposição ao benzeno por inalação, em função do nível de concentração de benzeno e a duração da exposição.

Tabela 5 - Efeitos na saúde humana (à exceção do cancro) resultantes da exposição ao benzeno por inalação (adaptado de Galbraith et al., 2010).

Concentração de benzeno (ppm)	Duração da exposição	Efeito na saúde
19 000 – 20 000	5 – 10 minutos	Morte
6 200 – 9 300	30 – 60 minutos	Morte imediata ou subsequente
4 700	30 minutos	Confusão
3 000	30 minutos	Suportável
1 570 – 3 130	Várias horas	Sintomas leves
1 550 – 3 100	6 horas	Sem efeitos graves
1 500 – 3 000	Várias horas	Sintomas leves
1.500	1 hora	Sintomas graves
500	1 hora	Sintomas de doença
300	30 minutos	Tonturas, dores de cabeça
150	4 – 12 meses	Pancitopenia
50 - 150	5 horas	Dor de cabeça, fadiga, cansaço
60	1 – 20 dias ou 2,5 – 8 horas/dia	Irritação da membrana mucosa, dispneia
40	1 ano	Leucopenia nos primeiros 4 meses
25	8 horas	Nenhum
7,6	6,3 anos, em média	Redução da contagem de linfócitos
2,3	5 – 10 anos	Redução da contagem de glóbulos vermelhos e neutrófilos

Na Tabela 6 apresenta-se uma síntese dos efeitos do benzeno na saúde do ser humano e dos animais, para cada tipo de contacto: inalação, ingestão e contacto dérmico.

Tabela 6 - Efeitos do benzeno na saúde do ser humano e dos animais [adaptado de (Carvalho, 2014)].

		TIPO DE CONTACTO						
		Inalação		Ingestão		Contacto dérmico		
		Humanos	Animais	Humanos	Animais	Humanos	Animais	
RISCOS	Morte		✓	✓	✓	✓	✓	
	Sistémico	Agudo	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		Intermédio	✓	✓	✓	✓		✓
		Crónico	✓	✓		✓		
	Imunológico		✓	✓		✓		
	Neurológico		✓	✓	✓	✓		
	Reprodutivo		✓	✓		✓		
	Desenvolvimento		✓	✓		✓		
	Genotóxico		✓	✓		✓		
	Cancro		✓	✓	✓	✓		✓

A preocupação com o efeito das contaminações de hidrocarbonetos nos solos tem conduzido, nas últimas décadas, a numerosos estudos cinéticos, de sorção/dessorção e de remediação. No âmbito dos estudos de biodegradação e sorção de benzeno em solos podem referir-se alguns trabalhos académicos e de investigação e suas conclusões:

i) Van Loy e Nazaroff (1996) estudaram a sorção de benzeno no solo e seu transporte através da fase gasosa. Os autores testaram a participação do benzeno em condições de equilíbrio, a cinética de sorção em solos com reduzida matéria orgânica e o transporte de benzeno através de colunas de solo seco e de solo húmido. Verificaram que nos solos secos a adsorção ocorre mais rapidamente do que a dessorção; por sua vez, nos solos húmidos, a adsorção e a dessorção são mais rápidas e simétricas;

ii) Baek et al. (2003) estudaram a sorção irreversível de benzeno em aquíferos arenosos, utilizando 14 soluções de benzeno com concentrações compreendidas entre 50 e 1500 ppm, verificando que o processo que governa o transporte de benzeno no solo é a sorção irreversível em detrimento do efeito de retardamento. No seguimento deste trabalho, Kim et al. (2004) realizaram a quantificação da sorção irreversível de benzeno em solos arenosos, propondo um método para realizar essa quantificação;

iii) Carvalho, Vila et al., têm vindo a realizar vários estudos sobre a sorção dos BTEX em solos e sobre a cinética de biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos petrolíferos. Em 2010, realizaram testes de biodegradabilidade do benzeno em solos residuais graníticos, utilizando três níveis de contaminação. Em 2015, publicaram testes de biodegradabilidade assistida em três solos naturais (solos residuais de granito, calcário e xisto)

contaminados com benzeno. Também em 2015, estes autores avaliaram o efeito da presença de biocombustíveis na sorção de benzeno em solos.

iv) Carvalho (2014) apresentou estudos sobre a fenomenologia da biorremediação de solos contaminados com compostos orgânicos. Foram analisados três tipos de solo: solo residual granítico, calcário e xisto e como contaminantes foram selecionados os BTEX. No mesmo trabalho foram também realizados estudos de sorção dos BTEX nos 3 tipos de solos já referidos.

v) Gustavo Mota (2015) e Joana Almeida (2015) estudaram a distribuição do benzeno pelas diferentes fases de solos graníticos e calcários, respetivamente, recorrendo a nove patamares de contaminação, no intervalo de 0,4 a 350,0 mg de benzeno adicionados a reatores com um volume total de 1100 mL. Avaliaram ainda o efeito de diferentes teores em água e diferentes conteúdos em minerais de argila.

vi) Tiago Matos (2018) fez uma avaliação prévia do efeito da salinidade dos solos na biorremediação de solos contaminados com BTEX.

1.9. Distribuição dos contaminantes pelas fases constituintes dos solos

Quando ocorre derrame de um contaminante líquido no solo, o contaminante move-se descendentemente por ação gravítica; neste movimento o contaminante vai afastando a água e o ar intersticial, podendo ocorrer saturação da capacidade de retenção do solo. Entretanto, à medida que o contaminante se move verticalmente através da zona não-saturada, também sofre espalhamento lateral, mais lento e menos extenso (Jorge, 2001).

Os contaminantes movimentam-se no solo por advecção, dispersão hidrodinâmica e difusão. Durante o transporte, podem ocorrer fenómenos de retardação (por exemplo, a sorção), de atenuação e de incremento da mobilidade, que condicionam o modo como os contaminantes se distribuem pelas diferentes fases do solo e, conseqüentemente, a seleção da tecnologia de reabilitação mais apropriada. Adicionalmente, o modo como o contaminante se distribui entre fases também depende das suas propriedades físicas e químicas e das propriedades do próprio solo (Fiúza, 2009). As propriedades do solo que mais afetam a movimentação, a distribuição e a biodisponibilidade dos contaminantes são a composição mineralógica, a granulometria, a textura, o teor em matéria orgânica, a porosidade, o teor em água natural e o teor em água de saturação, a capacidade de permuta iónica e a quantidade e características da fração coloidal (argila e matéria orgânica) (Carvalho, 2014).

Durante a infiltração do contaminante, este sofre partição pelas três fases do solo, assim, o contaminante pode-se encontrar no solo sob a forma de uma película adsorvida nas partículas

sólidas, de vapor na fase gasosa dos poros do solo, de composto dissolvido na água do solo e de uma fase líquida não aquosa (NAPL, no inglês *Non-Aqueous Phase Liquid*). A distribuição dos contaminantes pelas diferentes fases pode ser avaliada através do conhecimento de alguns parâmetros, como a pressão de vapor, a constante de Henry, a solubilidade e os coeficientes de partilha que são constantes empíricas que descrevem a distribuição de um composto entre duas fases (Carvalho, 2014).

Na Figura 12 é apresentado um esquema sobre a partição dos contaminantes pelas fases do solo e a influência dos parâmetros de avaliação.

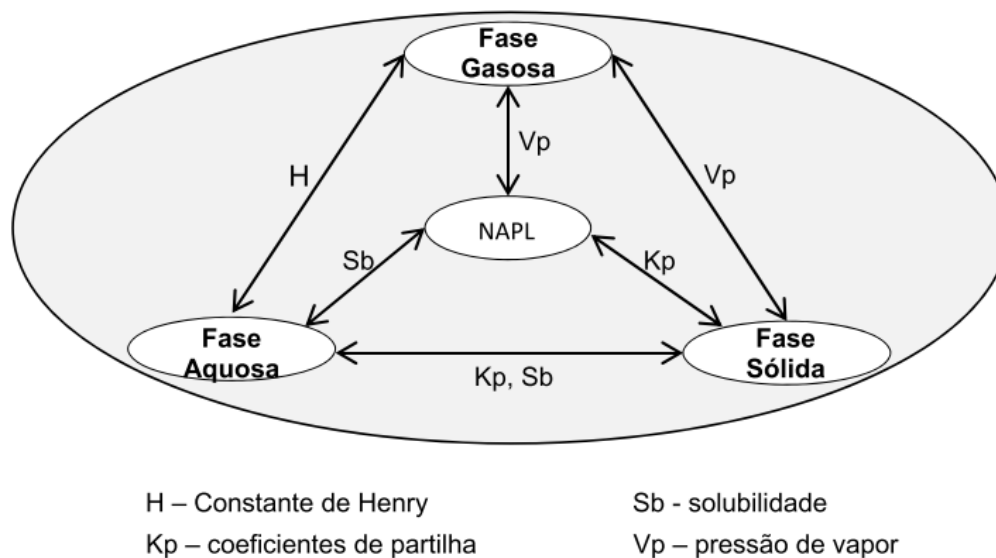


Figura 12 - Distribuição dos contaminantes pelas fases do solo (Carvalho, 2014).

1.9.1. Partição nas fases líquida e gasosa

A infiltração é um mecanismo muito comum de contaminação do solo. A água infiltra-se no solo e vai-se movendo em profundidade pela ação da gravidade. Na presença de contaminantes no solo, ocorre dissolução, ou seja, transferência de massa das fases sólida, líquida não aquosa ou gasosa para a fase aquosa. Desta forma, os contaminantes vão avançando em profundidade juntamente com água (Jorge, 2001).

O benzeno é um composto muito volátil, que se transfere muito facilmente da fase líquida (não aquosa) para a fase gasosa. Os principais fatores que influenciam a sua volatilização são: a área de contacto entre o contaminante na fase líquida (não aquosa) e os componentes da zona não saturada, a pressão de vapor do composto e a taxa a que o composto se distribui no solo. Na parte mais superficial do solo, mecanismos advectivos podem contribuir para a sua volatilização (Jorge, 2001).

A distribuição dos contaminantes nas fases líquida e gasosa dos solos irá depender principalmente das características físicas e químicas das substâncias. Os parâmetros mais importantes no estudo da distribuição dos contaminantes nestas fases são a pressão de vapor, a solubilidade em água, a constante de Henry (H) e o coeficiente de partilha octanol-água (Kow) (Carvalho, 2014).

A pressão de vapor é definida como a pressão à qual corresponde, num espaço fechado, o equilíbrio entre uma substância (líquido ou sólido) e o seu próprio vapor. Se a superfície livre de um líquido estiver aberta para a atmosfera, a sua evaporação dá-se continuamente. Contudo, se a superfície livre do líquido for confinada por um espaço fechado, a evaporação cessa quando o vapor que preenche esse espaço atingir o estado de saturação. A pressão exercida pelas moléculas de vapor denomina-se pressão de vapor (Oliveira & Lopes, 2012).

A constante de Henry (H) é uma medida da volatilidade das substâncias dissolvidas, a uma dada temperatura. A partição entre o ar e a água é acompanhada da constante adimensional de Henry (H') (Equação 1). Esta constante é utilizada para relacionar a concentração de um composto na fase de vapor com a sua concentração na fase líquida (Equação 2). Valores elevados da constante de Henry ocorrem em substâncias com pressão de vapor elevada e solubilidade baixa (Equação 3) (Carvalho, 2014) (Jorge, 2001).

$$H' = \frac{H}{RT} \quad (1)$$

$$H' = \frac{C_{ar}}{C_{\acute{a}gua}} \quad (2)$$

$$H' = \frac{P_v}{SRT} \quad (3)$$

Onde H é a constante de Henry, H' é a constante adimensional de Henry, R é a constante dos gases, T é a temperatura, C_{ar} é a concentração na fase gasosa, C_{água} é a concentração na água, P_v é a pressão de vapor e S é a solubilidade.

A solubilidade é uma propriedade física que tem um papel fundamental no comportamento das substâncias químicas, em especial dos compostos orgânicos. A solubilidade é um parâmetro quantitativo, que é definido como a quantidade máxima de soluto que é possível dissolver numa determinada quantidade de solvente em condições de equilíbrio. Esta é uma propriedade importante para a previsão do destino ambiental de contaminantes, processos de adsorção e fatores de bioconcentração de tóxicos (Martins et al., 2013). Os compostos orgânicos muito solúveis dissolvem-se na água dos solos e dispersam-se. Por sua vez, os compostos pouco solúveis têm tendência para ser adsorvidos na fase sólida, volatilizar ou formar fases líquidas não

aquosas (Carvalho, 2014). Geralmente, quanto menor a solubilidade em água, maior o coeficiente de partilha octanol-água (K_{ow}) (Jorge, 2001).

O coeficiente de partilha octanol-água (K_{ow}) mede a hidrofobicidade de um composto e é definido como a razão da concentração do composto, em equilíbrio, após dissolução num sistema de duas fases formado por dois solventes imiscíveis: água e octanol. Este coeficiente está relacionado com o comportamento do composto no meio, relativamente à sorção e transporte, permitindo estimar fatores de bioconcentração, toxicidade e solubilidade (Silva & Ferreira, 2003).

1.9.2. Partição na fase sólida – Sorção

A sorção é um processo de transferência de massa de uma substância química a partir de uma fase líquida ou gasosa para uma fase sólida. O termo sorção inclui a aderência da substância à superfície do sólido (adsorção) e a sua assimilação na matriz sólida (absorção). A libertação da substância da fase sólida denomina-se dessorção. A sorção e a dessorção podem ocorrer simultaneamente, o que dificulta a distinção entre os dois processos. O processo de sorção é muito importante, no sentido em que determina o destino e a biodisponibilidade dos compostos químicos (Tourinho et al., 2019).

A adsorção do contaminante às partículas sólidas pode ser de dois tipos: física ou química. Na adsorção física, as interações entre o adsorvente e o adsorvato são eletrostáticas, de baixa energia, e pode ocorrer movimentação do contaminante, formação de multicamadas e condensação nos poros ou capilares. A adsorção química implica forças específicas, de alta energia, como as envolvidas na formação das ligações químicas, sendo naturalmente irreversíveis (Khalfaoui et al., 2003).

A sorção nos solos é condicionada pelas características da matriz sólida (mineralogia, teor em matéria orgânica, textura e estrutura), pelas características da fase fluida presente (teor em água, pH, salinidade) e pelas propriedades dos contaminantes (forma e tamanho das moléculas, polaridade, hidrofobicidade, solubilidade, pressão de vapor) (Carvalho, 2014).

O teor em água apresenta uma relevante influência na sorção. Perante um elevado teor em água no solo, existe uma grande probabilidade das partículas sólidas estarem cobertas por uma película de água, o que reduz a sua capacidade de adsorção (Carvalho, 2014), na Figura 13 é representada a capacidade de cobertura das superfícies minerais em função do teor em água, considerando três situações: solo seco, solo húmido e solo saturado.

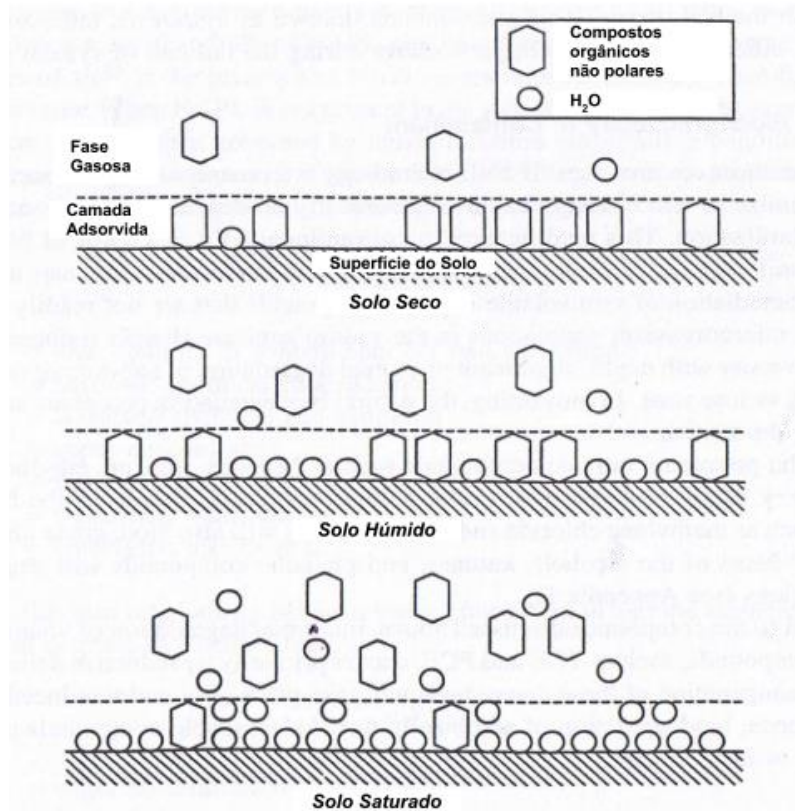


Figura 13 - Cobertura das superfícies minerais em função do teor em água (Carvalho, 2014).

1.9.3. Modelos matemáticos associados à distribuição de contaminantes

1.9.3.1. Isotérmicas de adsorção

A partição das substâncias químicas entre fases é um processo dinâmico, em que o estado de equilíbrio é alcançado quando a concentração nas fases é constante. No estudo desta fenomenologia utilizam-se as isotérmicas de adsorção, que são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes; as isotérmicas mostram a quantidade de soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio desse soluto no sistema e podem ser aplicadas para obter as constantes de equilíbrio. Num modelo isotérmico linear, o coeficiente de distribuição da sorção (K_d) é o quociente entre a concentração na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase líquida ou gasosa. Com vista a entender a taxa de sorção, são utilizadas equações cinéticas empíricas, que permitem avaliar a eficiência da sorção, compreender as etapas limitadoras dessa taxa e identificar os mecanismos de sorção (Tourinho et al., 2019).

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), existem seis tipos de isotérmicas, tal como apresentado na Figura 14.

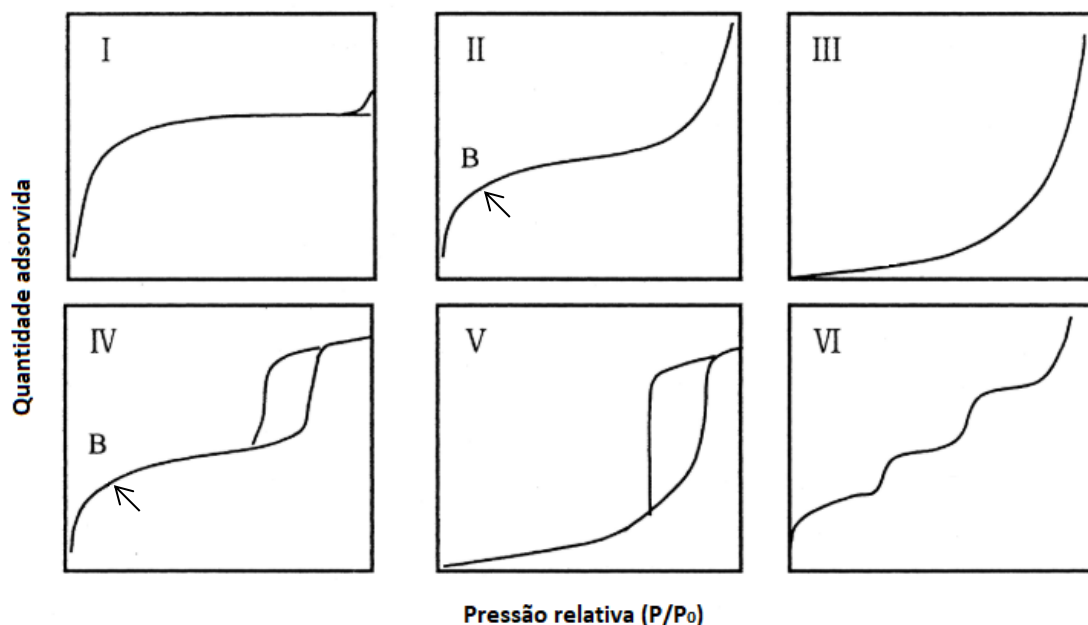


Figura 14 - Isotérmicas de adsorção de acordo com a IUPAC (adaptado de Ryu et al., 1999).

As isotérmicas do tipo I evidenciam um aumento muito rápido da quantidade adsorvida em função do aumento da pressão relativa até à saturação, sendo caracterizadas por um patamar de saturação quase horizontal (Khalifaoui et al., 2003). Geralmente obtêm-se isotérmicas do tipo I quando se utilizam adsorventes sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, em que a quantidade adsorvida limite é regulada pelo volume de micróporos acessíveis, em vez da área superficial interna (Sing, et al., 1982).

As isotérmicas do tipo II apresentam uma concavidade negativa e indicam um modelo de adsorção por várias camadas, correspondendo a cada camada uma energia diferente, superior à da camada seguinte. O ponto B indica o momento em que a adsorção da monocamada está completa e se inicia a adsorção multicamada. Para concentrações (pressão relativa) mais elevadas, a quantidade adsorvida é divergente, o que sugere um fenómeno de condensação. Este tipo de isotérmica está associado a adsorventes não-porosos ou macroporosos (Khalifaoui et al., 2003) (Sing, et al., 1982).

As isotérmicas do tipo III são convexas ao longo de todo o domínio e supõe-se que todos os locais recetores estão ocupados por um número infinito de moléculas com a mesma energia de ligação (Khalifaoui et al., 2003). Este tipo de isotérmicas não é muito comum, podendo ser encontrado na adsorção de vapor de água em carbonos puros não-porosos. Nestes casos, as interações adsorvente-adsorvato são fracas comparativamente às interações adsorvato-adsorvato (Sing, et al., 1982).

As isotérmicas do tipo IV caracterizam-se por um ciclo de histerese, associado à condensação capilar nos mesoporos, e por uma adsorção limite numa gama de elevadas pressões relativas, formando um patamar. A parte inicial da curva assemelha-se à curva do tipo II, associada a uma adsorção por mono e multicamada. Este tipo de isotérmicas está associado a adsorventes industriais com mesoporosos (Sing, et al., 1982).

As isotérmicas do tipo V são incomuns. São caracterizadas por uma fraca interação adsorvato-adsorvente comparativamente à interação adsorvato-adsorvato e são obtidas a partir de determinados adsorventes porosos (Ryu et al., 1999) (Sing, et al., 1982).

Por último, as isotérmicas do tipo VI representam a evolução da adsorção multicamada numa superfície uniforme não porosa. A altura do patamar é uma medida da capacidade de adsorção de cada camada adsorvida (Ryu et al., 1999).

1.9.3.2. Métodos de análise de isotérmicas de adsorção

Com o intuito de analisar as isotérmicas de adsorção, têm sido desenvolvidos vários modelos matemáticos, como, por exemplo, os modelos de Langmuir e de Freundlich muito utilizados nos estudos de sorção de contaminantes em solos.

O modelo de Langmuir aplica-se a sorventes com superfícies homogéneas e um número finito de locais de sorção (receptores), nos quais o sorvato forma uma monocamada de cobertura (Tourinho et al., 2019). É um modelo teórico e não linear, ao qual corresponde uma isotérmica do tipo I. A formação da monocamada de moléculas de adsorvente corresponde à capacidade máxima de adsorção, podendo ser estimada pela Equação 4:

$$q = \frac{K_L \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (4)$$

Em que q é a massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente, C_{eq} é a concentração, em equilíbrio, na fase fluida, b é a capacidade máxima de adsorção e K_L é uma constante relacionada com a energia de ligação do adsorvato ao adsorvente (constante de Langmuir). A linearização da Equação 4 e a sua representação gráfica permitem obter os coeficientes K_L e b (Carvalho, 2014).

O modelo de Freundlich descreve a sorção em superfícies heterogéneas, em que ocorre a ocupação de locais de adsorção de elevada energia, seguida pela ocupação dos locais de menor energia (Tourinho et al., 2019). É um modelo empírico e corresponde a uma distribuição exponencial da adsorção, em que a quantidade adsorvida tende para infinito (Carvalho, 2014). Neste modelo, a capacidade máxima de adsorção é estimada através da Equação 5:

$$q = K_F \cdot C_{eq}^n \quad (5)$$

Em que q é a massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente, C_{eq} é a concentração de adsorvato em equilíbrio na fase fluida, K_F é uma constante relacionada com a capacidade do adsorvente reter o adsorvato (constante de Freundlich) e n é uma constante relacionada com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

A representação gráfica desta função permite determinar os parâmetros K_F e n . K_F é um parâmetro representativo da capacidade de adsorção do adsorvente. Por sua vez, n reflete o grau de heterogeneidade da superfície. Quando $n > 1$, a isotérmica é favorável; ao invés, quando $n < 1$, a isotérmica é desfavorável à adsorção (Carvalho, 2014).

De acordo com estudos realizados por Chiou e Shoup (1985), em solos secos, as isotérmicas de adsorção de contaminantes orgânicos voláteis são não lineares; nos sistemas aquosos e na matéria orgânica do solo são tendencialmente lineares. O trabalho desenvolvido por Lion (1991), Peterson (1998) e Farrel e Reinhard (1994) indica que a adsorção linear pode também ser aplicada na adsorção de gases a baixas concentrações e em superfícies minerais com muitos locais de adsorção (Carvalho, 2014).

(página propositadamente em branco)

Capítulo II

Materiais e Métodos

(página propositadamente em branco)

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

2.1.1. Solo

O solo utilizado foi um solo residual granítico recolhido em 2010, no distrito do Porto, lugar de Leça do Balio (41°12'37.4"N; 8°37'46.8"W), a uma profundidade entre 2,0 e 3,0 m. Trata-se de uma amostra remexida, obtida numa escavação com retroescavadora. De acordo com Carvalho (2014), após a sua obtenção, o solo foi seco ao ar e depois armazenado à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Na Figura 15 é apresentada uma fotografia do solo utilizado. Este solo já foi previamente caracterizado na tese de doutoramento de Carvalho (2014) e na tese de mestrado de Matos (2018), sendo aqui apresentado um resumo das suas principais características.



Figura 15 - Solo.

O solo foi recolhido numa zona que se insere na unidade geológica “Granito do Porto”, pelo que se trata de um solo residual de granito alcalino de duas micas (moscovite e biotite) de grão médio, por vezes fino (Carvalho, 2014). A Figura 16 representa um extrato da carta geológica de Portugal relativo à zona da colheita.

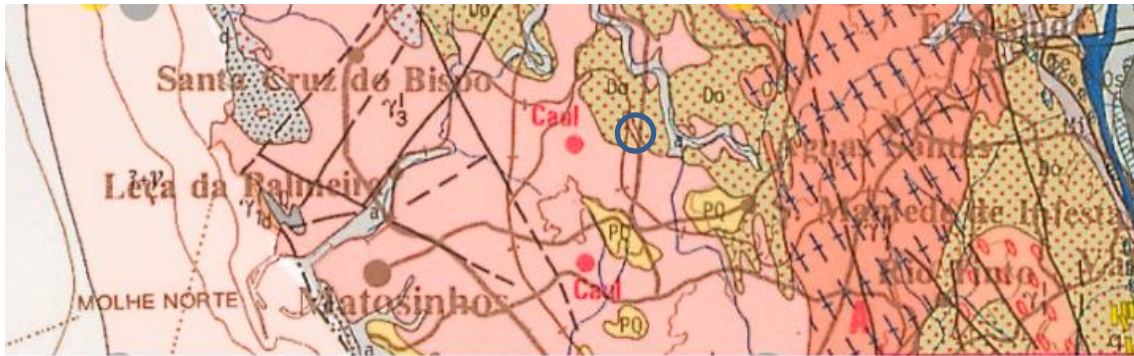


Figura 16 - Localização da amostragem de solo residual granítico num excerto da Carta Geológica de Portugal à escala 1/200000 (Fonte: <http://geoportal.ineg.pt/geoportal/mapas/index.html?lg=pt>).

A determinação da composição mineralógica realizada por Carvalho (2014) permitiu determinar que o solo é maioritariamente constituído por caulinite, apresentando frações representativas de moscovite, montmorilonite e quartzo, possuindo, ainda, uma pequena quantidade de hematite e feldspato potássico, como se verifica na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição mineralógica do solo residual granítico utilizado (Carvalho, 2014).

Solo residual granítico					
Caulinite	Moscovite	Montmorilonite	Quartzo	Feldspato potássico	Hematite
69 a 75%	12 a 17%	11%	6 a 16%	1%	5%

Os solos residuais graníticos são formados através da meteorização de rocha granítica pré-existente. A meteorização compreende, não só a desintegração física, mas também, e neste caso principalmente, a decomposição química. A fração de caulinite presente no solo residual utilizado é muito elevada, pois resulta da alteração química plurifásica dos feldspatos constituintes da rocha-mãe.

Encontrou-se também disponível uma caracterização química do solo, que compreendeu a quantificação dos compostos inorgânicos maioritários presentes no solo, Tabela 8, e a determinação dos conteúdos em carbono total (TC), carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico (TOC), da condutividade e do pH, apresentados na Tabela 9.

Tabela 8 – Análise de compostos inorgânicos maioritários do solo residual granítico (Carvalho, 2014).

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe (%)	MnO (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)
50,72	23,64	7,02	0,08	0,10	2,29	< 0,2	2,33	1,50	0,21

Tabela 9 – Caracterização química do solo (Carvalho, 2014).

TC (%)	IC (%)	TOC (%)	Condutividade (mS/cm)	pH
0,396	Não detetável	0,396	0,115	5,827

Tal como seria de esperar, o teor em carbono orgânico (TOC) é muito baixo, devido ao tipo de solo e ao facto de a amostra ter sido colhida numa escavação fresca, alguns metros abaixo da superfície do terreno. A análise granulométrica realizada, da qual se obteve a curva granulométrica apresentada na Figura 17, permite verificar que o solo possui granulometria extensa e é predominantemente arenoso (60% de areia), com 28% de silte, 7% de argilas e 5% de seixo (Carvalho, 2014). Estes são resultados expectáveis para um solo residual granítico, que visualmente se identifica como uma mistura silto-arenosa.

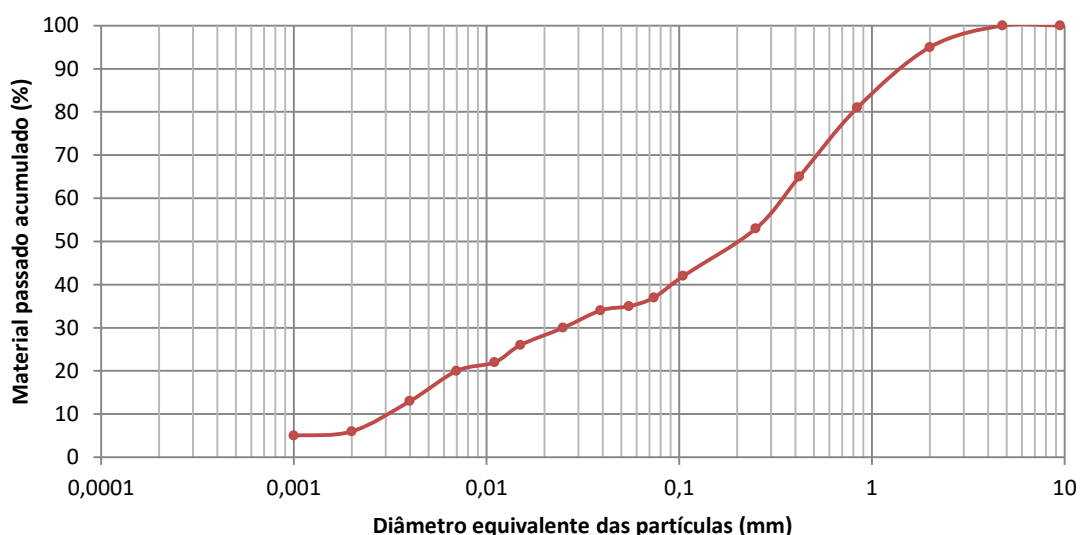


Figura 17 - Curva granulométrica do solo.

Na Tabela 10 é apresentada uma síntese da caracterização geotécnica realizada com base na análise granulométrica do solo.

Tabela 10 - Caracterização geotécnica do solo [adaptado de (Carvalho, 2014)].

Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	Seixo (%)	
7	28	60	5	
Coefficiente de Uniformidade	Coefficiente de Curvatura	Atividade das argilas		
113,3	0,6	1		
Passados #200 (%)	Passados #10 (%)	Passados #4 (%)		
37	94	100		
D₁₀ (mm)	D₃₀ (mm)	D₅₀ (mm)	D₆₀ (mm)	D_{máx} (mm)
0,003	0,025	0,2	0,34	4,76
Limite de liquidez (%)	Limite de plasticidade (%)	Índice de plasticidade (%)		
30	23	7		

Quanto à caracterização física do solo, apresenta-se na Tabela 11 um resumo que compreende a densidade das partículas (G), a massa volúmica (ρ), a porosidade (η) do solo seco, o coeficiente de permeabilidade (k) e o teor em água de saturação dos solos: teórico (W_{St}) e experimental (W_{Se}).

Tabela 11 - Caracterização física do solo [adaptado de (Carvalho, 2014)].

G	ρ (Kg/m ³)	η (%)	k (m/s)	W_{St} (%)	W_{Se} (%)
2,68	1060	60	$7,91 \times 10^{-6}$	45,7	46,5

2.1.2. Reagentes

Na Tabela 12 são apresentados os reagentes utilizados no trabalho experimental. O benzeno, de qualidade *pró-análise*, foi utilizado para realizar a contaminação das amostras de solo. Por sua vez, o cloreto de cálcio, o cloreto de sódio e o cloreto de potássio foram utilizados na preparação da solução salina utilizada na salinização dos solos.

Tabela 12 - Reagentes.

Reagente	Características
Benzeno	Marca Riedel-de Haën, qualidade <i>pró-análise</i>
Cloreto de cálcio, CaCl ₂ .2H ₂ O	Marca Merck, qualidade <i>pró-análise</i>
Cloreto de sódio, NaCl	Marca Fisher Scientific, 99,0%, qualidade <i>pró-análise</i>
Cloreto de potássio, KCl ₂	Marca VWR Prolabo Chemicals, 99,8%, qualidade <i>pró-análise</i>

2.1.3. Equipamentos, reatores e materiais de laboratório

Os equipamentos utilizados no trabalho experimental encontram-se listados na Tabela 13.

Os frascos Erlenmeyer de 250 mL foram utilizados como reatores de ensaio; estes frascos apresentam um volume total (com a rolha colocada) de 303 mL. Os mesmos frascos foram utilizados para a preparação dos padrões utilizados na curva de calibração para quantificação do benzeno na fase gasosa.

Tabela 13 - Materiais e equipamentos utilizados.

Equipamento/ Material	Marca	Modelo
Balança semi-analítica	Kern	EW1500-2M
Repartidor de amostras de solo	n.a.	n.a.
Seringa de líquidos, de 10 µL	Hamilton	n.a.
Seringa de gases, de 250 µL	ILS	n.a.
Frascos esterilizados de 120 mL	n.a.	n.a.
Frascos de Erlenmeyer de 250 mL (volume total de 303 mL)	Schott Duran	n.a.
Válvulas de teflon	Mininert	n.a.
Balão volumétrico de 2000 mL	Schott Duran	n.a.
Medidor de pH	Hanna	HI 4522
Condutivímetro	Hanna	HI 4522
Estufa	Venticell	LSIS-B2V/VC 55
Autoclave	AJC	Uniclave 88
Câmara termostática	Lovibond	ET618-4
Cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama	Shimadzu	GC-2010
Coluna capilar (60m x 0,25mm I.D, 0,20µm)	Agilent J&W	CP-Sil 88

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação do solo

Inicialmente, foi tomada por quarteamento, uma amostra de solo com a massa aproximada de 6 Kg. Com o intuito de remover a humidade, a amostra foi seca na estufa a 105°C durante 24 horas.

Recorrendo ao repartidor de amostras (Figura 18), a amostra inicial de solo (6 kg) foi dividida em oito frações aproximadamente iguais. Seis dessas frações foram utilizadas para constituir os seis lotes de solo a utilizar nos ensaios e as restantes duas frações foram reservadas para a eventualidade de serem necessárias. Cada lote de solo foi pesado, colocado num tabuleiro e, de seguida, procedeu-se à sua desagregação e homogeneização manual. Os valores das pesagens obtidas foram registados e encontram-se sintetizadas na Tabela 14.

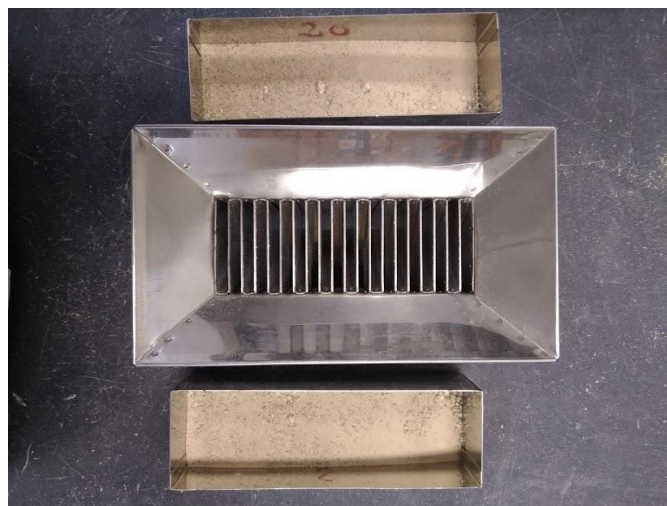


Figura 18 - Repartidor de amostras.

Tabela 14 - Massa de solo seco de cada lote.

Lote	Massa de solo seco (g)
S0	789,00
S1	681,20
S2	719,90
S3	740,90
S4	826,80
S6	759,50

2.2.2. Salinização artificial do solo

De forma a obter referências relativamente à salinização dos solos e da água do mar do litoral do distrito do Porto, foram recolhidas amostras de água do mar e de areia saturada e seca em três praias do distrito do Porto: Foz, Matosinhos e Leça da Palmeira. As amostras assim obtidas foram caracterizadas quanto à sua condutividade elétrica, pH e temperatura, de acordo com a metodologia que será apresentada em 2.2.3.

Com o objetivo de induzir diferentes níveis de salinização ao solo residual granítico, foi preparada uma solução salina, tendo como referência a solução preparada por Matos (2018); a composição utilizada foi a seguinte: 0.4 g/L de CaCl_2 , 0.4 g/l de KCl_2 e 10 g/l de NaCl . Na sua preparação foi utilizada água destilada e desmineralizada.

De forma a controlar as salinizações subsequentemente induzidas, foi avaliada a salinização natural das amostras de solo residual granítico, preparando-se uma pasta de solo e água destilada na proporção de 1:1, de acordo com a metodologia que será apresentada em 2.2.3.

Com o objetivo de obter amostras de solo com diferentes níveis de salinização, cada lote de solo foi sujeito a um determinado número de ciclos de salinização. Assim: a amostra S0, que constituiu o branco, que não foi sujeita a qualquer ciclo de salinização; a amostra S1 foi sujeita a um ciclo de salinização; a amostra S2 a 2 ciclos de salinização; a amostra S3 a 3 ciclos de salinização; a amostra S4 a 4 ciclos de salinização e a amostra S6 a 6 ciclos de salinização. Em cada ciclo de salinização foi adicionado ao solo solução salina na proporção de 1 L por cada 3,675 kg de solo seco. Na Tabela 15 são apresentados a massa de solo seco de cada provete, os volumes de solução salina adicionados em cada ciclo e, para cada lote, os volumes totais de solução salina adicionada ao solo. Na Tabela 16 indicam-se as massas totais dos diferentes sais adicionados a cada lote de solo.

Tabela 15 - Volumes de solução salina a adicionar em cada fase.

Lote	Massa de solo seco (g)	Volume de solução salina a adicionar (mL)							Volume total de solução salina adicionada (mL)
		03 abril	05 abril	08 abril	15 abril	17 abril	23 abril	26 abril	
S0	789,00	-	-	-	-	-	-	-	0
S1	681,20	-	-	-	185	-	-	-	185
S2	719,90	-	-	-	196	196	-	-	392
S3	740,90	202	202	202	-	-	-	-	606
S4	826,80	225	225	225	-	225	-	-	900
S6	759,50	207	207	207	-	103,5	207	310,5	1 242

Tabela 16 - Massa total de sais nos lotes.

Lote	Massa de solo seco (g)	Massa total de CaCl ₂ (g)	Massa total de KCl ₂ (g)	Massa total de NaCl (g)
S0	789,00	0	0	0
S1	681,20	0,074	0,074	1,85
S2	719,90	0,156	0,156	3,92
S3	740,90	0,243	0,243	6,06
S4	826,80	0,360	0,360	9,000
S6	759,50	0,498	0,498	12,420

Após cada adição de solução salina, os tabuleiros com as amostras de solo foram colocados na estufa, onde ficaram a secar a 50°C durante, pelo menos, 48 horas. Após arrefecimento, o solo de cada lote foi novamente homogeneizado e foi avaliada a condutividade elétrica, o que permitiu definir o número de ciclos de salinização a utilizar para obter amostras de solo com diferentes níveis de salinização.

Por questões de otimização do trabalho analítico, nomeadamente o tempo necessário à cromatografia gasosa e considerando os resultados obtidos nesta fase, foi decidido prescindir do lote S3, tomando os restantes cinco lotes para utilização nas fases seguintes do estudo.

2.2.3. Determinação do pH e condutividade elétrica dos solos e da água do mar

Com recurso a um equipamento munido de sensores de condutividade, temperatura e pH, foram medidos a condutividade elétrica, a temperatura e o pH do solo residual granítico e das amostras de areia e de água do mar recolhidas nas praias de Matosinhos, Foz e Leça da Palmeira.

Os parâmetros relativos à água do mar, foram lidos diretamente, colocando um pouco da amostra de água recolhida num frasco esterilizado (o suficiente para mergulhar o sensor) e colocando diretamente os sensores nesse recipiente.

As amostras de solo residual e as amostras de areia foram, de acordo com as recomendações metodológicas do manual de Jones (2001), analisadas nos frascos esterilizados numa pasta 1:1 de solo e água desmineralizada. Após adição da água ao solo, a pasta foi bem mexida e deixada a repousar durante 15 minutos. Terminado esse tempo, os sensores de condutividade, pH e temperatura foram introduzidos no frasco e foram registados os valores lidos pelo equipamento.

2.2.4. Preparação dos reatores para ensaio

Os ensaios foram realizados em duplicata, isto é, cada lote de solo, correspondendo a um nível de salinização, foi ensaiado em dois reatores, resultando para os cinco níveis de salinização em estudo, num total de dez reatores. Por exemplo, o lote S0 foi representado pelos reatores S01 e S02; o lote S1 foi representado pelos reatores S11 e S12; e assim por diante.

A preparação dos reatores envolveu as seguintes tarefas:

- i. **Determinação do volume total do reator** (com rolha colocada) – o volume dos reatores foi calculado a partir da pesagem da massa de água destilada e desmineralizada necessária ao seu enchimento;
- ii. **Determinação da massa necessária de solo**, com base no volume dos reatores utilizados e tendo como referência os trabalhos de Carvalho (2014) e Matos (2018) foi utilizada uma massa de 155g de solo seco em cada reator;
- iii. **Repartição de cada lote** de solo em duas frações aproximadamente iguais, com recurso ao repartidor de amostras;

-
- iv. **Pesagem da quantidade de solo necessário para cada reator** – cada lote de solo salinizado foi subdividido, com a ajuda do repartidor, em provetes com 155g, de forma a obter a massa necessária para cada um dos reatores;
 - v. **Determinação da quantidade de água necessária**, tendo como objetivo obter um teor de água de 20%, adicionou-se 40 mL de água destilada a cada 155 g de solo seco, o que corresponde a cerca de metade do teor em água de saturação do solo;
 - vi. **Preenchimento dos reatores com o solo húmido** – cada reator foi preenchido com 195 g de solo húmido;
 - vii. **Fecho dos reatores com válvulas Mininert** – as válvulas foram previamente lubrificadas com silicone e, após colocação nos frascos, os bocais dos frascos foram envoltos em parafilme;
 - viii. **Esterilização do solo** – os solos foram submetidos a três ciclos de esterilização, realizados em autoclave a 121°C durante 15 minutos, estes ciclos foram executados em dias consecutivos, tendo ocorrido arrefecimento após cada ciclo de esterilização. No final do processo de esterilização, os solos foram novamente homogeneizados, desta feita, por agitação vigorosa do solo no interior do reator;
 - ix. **Colocação dos reatores a temperatura constante de 25 °C** - a fim de garantir temperatura de ensaio constante, os reatores foram conservados na câmara termostática a 25°C durante todo o tempo de ensaio.

A Figura 19 ilustra os reatores após preparação.

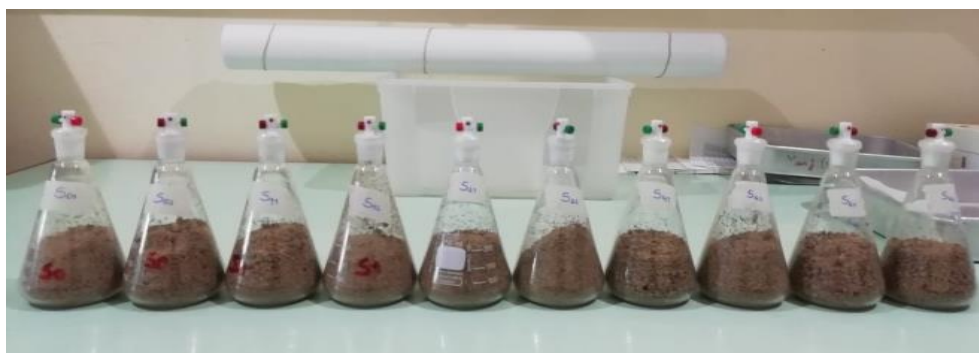


Figura 19 - Reatores de ensaio.

2.2.5. Quantificação do benzeno na fase gasosa

A quantificação de benzeno na fase gasosa foi realizada através do método de cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama (FID). Na Figura 20 apresenta-se uma fotografia do equipamento utilizado.



Figura 20 - Cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama (GC-FID).

Os gases utilizados foram hidrogénio (caudal de 40mL/min) e ar reconstituído (caudal de 400 mL/min) como gases de chama, e hélio (caudal de 30 mL/min) como gás de transporte. Os ensaios foram executados em modo isotérmico, com coluna a 200°C, em Split com *Split Ratio* de 10, detetor a 260°C e injetor a 260°C. Nas Figura 21, Figura 22 e Figura 23 apresenta-se, respetivamente, as configurações do injetor, da coluna e do detetor.

As amostras foram obtidas a partir do *headspace* dos reatores, com seringa de gases e o volume de ar injetado manualmente foi de 50 µL por cada leitura, as leituras foram sempre realizadas em duplicado.

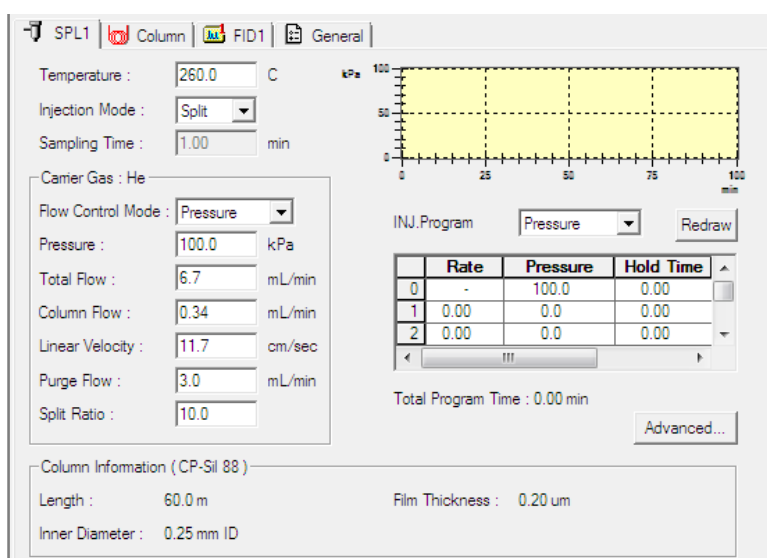


Figura 21 - Configuração do injetor.

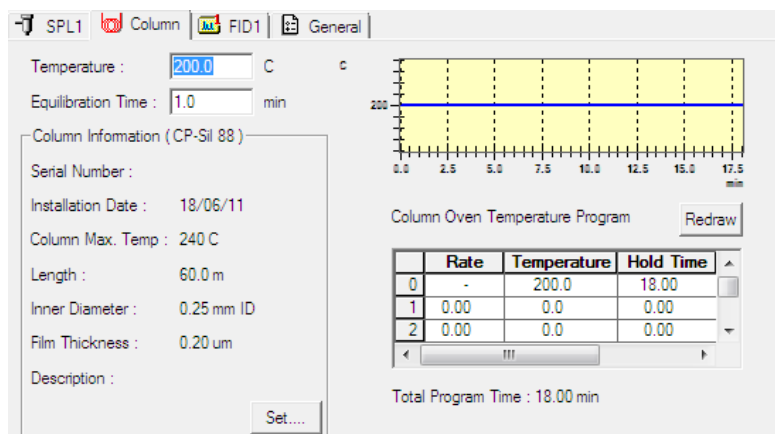


Figura 22 - Configuração da coluna.

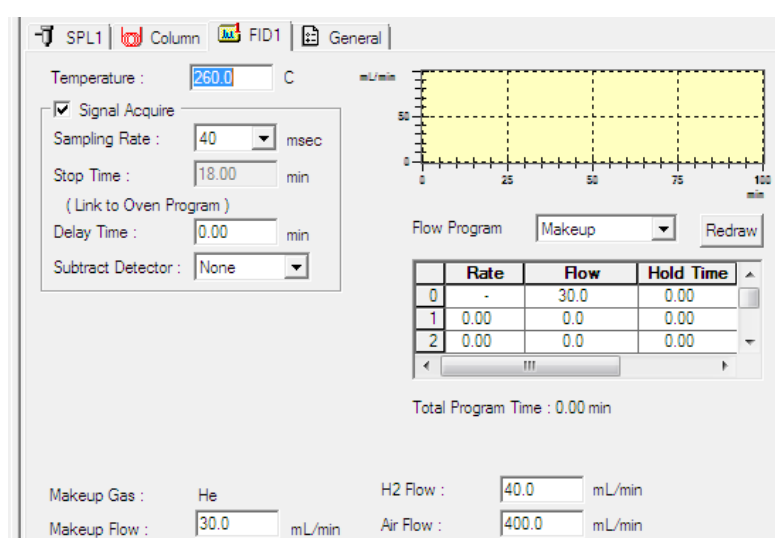


Figura 23 - Configuração do detector.

Antes de iniciar os ensaios de sorção de benzeno, foi construída a curva de calibração, de forma a abranger as gamas de concentração que se previam obter durante o estudo.

Os padrões da calibração foram preparados em frascos Erlenmeyer de 250 mL (volume total de 303 mL) fechados com válvula Mininert, injetando nos frascos um volume rigoroso de benzeno, medido com uma seringa de líquidos de 10 μ L. Seguidamente, os frascos foram deixados em repouso durante alguns minutos, de forma a garantir a integral volatilização do benzeno. Com recurso a uma seringa de gases, foram retirados volumes de 50 μ L do interior do reator e procedeu-se à sua injeção manual no cromatógrafo. Para cada padrão foram realizadas, pelo menos, três leituras, tendo o cuidado de apenas aceitar resultados que apresentassem o desvio padrão relativo (RSD) inferior a 10%. Foram utilizados um total de 12 padrões, com concentrações compreendidas entre 0,58 e 434,16 mg/L.

A reta de calibração foi construída relacionando a área do pico do benzeno com a concentração do respetivo padrão (C_p).

A concentração de contaminante nos padrões (C_p) foi calculada utilizando a Equação 6:

$$C_p = \frac{V_c \times \rho_c}{V_r} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que C_p é a concentração de contaminante nos padrões (mg/L), V_c é o volume de contaminante (μL), (ρ_c) é a massa volúmica do contaminante (mg/ μL) e V_r é o volume do frasco utilizado (L).

2.2.6. Estudo da distribuição dos contaminantes – ensaios de sorção

As amostras de solo foram expostas a 11 níveis crescentes de contaminação, como se evidencia na Tabela 17, onde se indica a quantidade de benzeno adicionada em cada frasco. O nível de contaminação seguinte só era induzido, após a estabilização e quantificação do nível anterior. O sistema foi considerado estabilizado quando a variação de contaminante na fase gasosa foi inferior a 10% em dois dias consecutivos. Foi previamente estabelecido, para cada patamar de contaminação, um período de estabilização de 6 dias; durante esse período os reatores ficaram em repouso na câmara termostática a uma temperatura constante de 25°C.

Tabela 17 - Níveis de contaminação.

Nível	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Volume de benzeno (μL)	1	4	8	16	32	48	64	80	96	128	160
Massa de benzeno (mg)	0.9	3.5	7.0	14.0	28.1	42.1	56.1	70.2	84.2	112.3	140.3

Considerando os solos, sistemas complexos constituídos por partículas minerais, água e ar, é usual ser considerado neste tipo de estudos sistemas trifásicos. Contudo, quando o solo se encontra longe do ponto de saturação, é possível que a água adicionada se encontre ligada às partículas do solo, não se comportando em fase livre, nestes casos poderá ser muito difícil o estudo da repartição entre as fases sólida e líquida. Assim, neste trabalho, a metodologia adotada vai no sentido da existência de um sistema bifásico, em que o contaminante será repartido entre o solo húmido (solo + água) e o ar constituinte da fase gasosa.

Foram construídas as isotérmicas de equilíbrio para o benzeno, a 25°C, em solo residual granítico com 20% de teor em água, representando a concentração de benzeno na fase gasosa (C_{gas}) em função da concentração de benzeno no solo húmido ($C_{\text{solo húmido}}$). As concentrações de contaminante nas fases gasosa e sólida relacionam-se entre si de acordo com as Equações 7 a 9.

$$M_{gas} = C_{gas} \times V_{gas} \quad (7)$$

$$M_{aq+soil} = M_t - M_{gas} \quad (8)$$

$$C_{solo\ húmido} = \frac{M_{aq+soil}}{M_{solo\ húmido}} \quad (9)$$

Em que C_{gas} é a concentração de contaminante na fase gasosa (mg/L), $C_{solo\ húmido}$ é a concentração de contaminante no solo húmido (mg/kg), M_{gas} é a massa de contaminante na fase gasosa (mg), $M_{aq+soil}$ é a massa de contaminante no solo húmido (mg), M_t é a massa total de contaminante (mg), $M_{solo\ húmido}$ é a massa total de solo húmido (kg) e V_{gas} é o volume da fase gasosa (L).

Por fim, os modelos de Langmuir (Equação 10) e Freundlich (Equação 11) foram ajustados aos dados experimentais, com o objetivo de melhor compreender a fenomenologia em estudo.

$$C_{solo\ húmido} = b \cdot \frac{K_L \cdot C_{gas}}{1 + K_L \cdot C_{gas}} \quad (10)$$

$$C_{solo\ húmido} = K_F \cdot C_{gas}^n \quad (11)$$

Em que $C_{solo\ húmido}$ é a concentração de contaminante no solo húmido (mg/kg), C_{gas} é a concentração de contaminante na fase gasosa (mg/L), b é a capacidade máxima de adsorção do ajuste de Langmuir, K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir, K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich e n é a potência do ajuste de Freundlich.

(página propositadamente em branco)

Capítulo III

Resultados

(página propositadamente em branco)

3. RESULTADOS

3.1. Determinação do grau de salinização das amostras de água do mar

Na Tabela 18 apresentam-se os resultados da medição da condutividade elétrica (EC), pH e temperatura das amostras de água do mar recolhidas nas praias de Matosinhos, Foz e Leça da Palmeira.

Tabela 18 - Análise das amostras de água do mar.

Amostra de água	EC (mS/cm)	pH	Temperatura (°C)
Praia de Matosinhos	50,13	8,818	21,1
Foz	52,22	8,890	20,7
Leça da Palmeira	51,75	8,415	20,9

Verifica-se que a água do mar apresenta uma condutividade elétrica média da ordem dos 51 mS/cm. Este valor indicativo vai de encontro ao estudo realizado por Greene (2016), relativamente à salinização de solos e aquíferos em que o autor estabelece as classes de salinização e os tipos de água em função da sua condutividade elétrica (Tabela 3), apontando o valor de 51,5 mS/cm para a água do mar.

Relativamente ao pH, constata-se que é ligeiramente alcalino, situando-se entre 8,4 e 8,9.

3.2. Determinação do grau de salinização das amostras de areia saturada

Os resultados de condutividade elétrica (EC), pH e temperatura das amostras de areia saturada recolhidas nas praias e obtidos de acordo com a metodologia previamente apresentada, resumem-se na Tabela 19. Nesta tabela é também apresentada a classificação dos solos quanto à sua salinidade de acordo com (Jones, 2001).

Tabela 19 - Análise das amostras de areia saturada.

Amostra de areia saturada	EC (mS/cm)	pH	Temperatura (°C)	Classificação (Jones, 2001)
Praia de Matosinhos	9,811	7,773	20,5	Muito fortemente salina
Foz	2,693	8,467	20,6	Moderadamente salina
Leça da Palmeira	9,933	8,064	20,6	Muito fortemente salina

A amostra de areia saturada da Foz apresenta uma condutividade elétrica bastante inferior às restantes duas amostras, o que provavelmente se deve ao facto de, uma vez que a areia é mais grosseira, a sua superfície específica é menor, havendo menos sais retidos na sua

superfície. As areias de Matosinhos e Leça da Palmeira são mais finas e semelhantes, apresentando idênticos valores de condutividade elétrica, na ordem dos 10 mS/cm. Comparando a condutividade elétrica da areia saturada com a da água do mar, a primeira é bastante inferior, o que era expectável, uma vez que os sais apenas ficam retidos na superfície das partículas de areia através do contacto com a frente salina.

De acordo com a classificação apresentada na Tabela 2 do Capítulo I, que expressa a relação entre a condutividade elétrica e o grau de salinização, e tratando-se de amostras de areia grossa a fina, verifica-se que as amostras de areia saturada de Matosinhos e de Leça da Palmeira são classificadas como muito fortemente salinas ($> 9,0$ mS/cm) e a amostra da Foz é classificada como moderadamente salina ($2,5$ mS/cm $< EC < 4,4$ mS/cm).

Relativamente ao pH, verifica-se que a areia saturada tem um pH um pouco inferior à respetiva água do mar, encontrando-se entre 7,7 e 8,5.

3.3. Determinação do grau de salinização das amostras de areia seca

As amostras de areia seca recolhidas na zona intermédia do areal, foram tratadas da mesma forma que as amostras de areia saturada, segundo a metodologia anteriormente descrita, apresentando-se os resultados da sua análise na Tabela 20.

Tabela 20 - Análise das amostras de areia saturada.

Amostra de areia seca	EC (mS/cm)	pH	Temperatura (°C)	Classificação (Jones, 2011)
Praia de Matosinhos	0,2675	9,235	20,5	Não salina
Foz	0,6491	8,942	20,8	
Leça da Palmeira	0,2195	9,513	20,8	

Constata-se que a condutividade elétrica da areia seca recolhida na zona intermédia do areal, entre 0,21 e 0,65 mS/cm, é bastante inferior à condutividade elétrica da areia saturada recolhida junto da zona de rebentação, uma vez que ao estarem menos expostas à frente salina possuem menos sais. Analisando a Tabela 2 do Capítulo I, verifica-se que estas amostras são classificadas como não salinas (0 mS/cm $< EC < 1,1$ mS/cm).

O pH da areia seca é ligeiramente superior ao pH da areia saturada e da água do mar, situando-se entre 8,9 e 9,5.

3.4. Determinação do grau de salinização do solo residual granítico

Na Tabela 21 apresenta-se a condutividade elétrica (EC) final dos vários lotes de solo residual granítico preparados para os estudos de sorção, após os respetivos ciclos de salinização, bem como a respetiva classificação quanto ao grau de salinização de acordo com Jones (2001).

Tabela 21 - Condutividade elétrica final de cada lote e a respetiva classificação quanto à salinidade.

Lote	EC (mS/cm)	pH	Temperatura (°C)	Classe de salinização (Jones, 2001)
S0	0,115	5,827	21,1	Não salino
S1	2,519	5,079	21,5	Moderadamente salino (limite inferior)
S2	4,655	4,676	21,5	Moderadamente salino (limite superior)
S3	6,814	4,952	20,5	Fortemente salino
S4	7,781	4,657	20,9	Fortemente salino
S6	13,06	4,812	21,0	Muito fortemente salino

A análise dos dados apresentados na Tabela 21 permite verificar que, excluindo o residual original (S0) que não foi sujeito a ciclos de salinização e se revelou não salino, os ciclos de salinização implementados nas restantes amostras permitiram obter dois lotes de solo moderadamente salinos (nos extremos inferior e superior desta classe de salinização), dois lotes de solo fortemente salinos e um lote de solo muito fortemente salino. Uma vez que os lotes S3 e S4, correspondentes a solos fortemente salinos, apresentaram valores de condutividade elétrica próximos, com o intuito de otimizar o trabalho laboratorial, optou-se por não prosseguir para os estudos de sorção com ambos os lotes, tendo-se excluído o lote S3 por ser o menos contrastante com S2.

3.5. Quantificação do benzeno na fase gasosa com recurso a GC-FID

Tal como referido na metodologia, a quantificação do benzeno na fase gasosa foi realizada por cromatografia gasosa. Na Tabela 22 é apresentado, para cada padrão de benzeno em ar, o resultado das leituras da área do pico do cromatograma, o valor médio das três leituras realizadas em cada padrão, o desvio-padrão (SD) e o erro associado (RSD). Com base nos valores da concentração de benzeno no ar e nas respetivas áreas dos cromatogramas, foi construída a reta de calibração apresentada na Figura 24.

Tabela 22 - Padrões utilizados na calibração e resultados obtidos.

V(Bz) (μ L)	C _(Bz) (mg/L)	Áreas GC			Média	SD	RSD (%)
0,2	0,58	27205	29800	28924	28643	1320	4,6
0,5	1,45	60076	61401	61722	61066	872	4,4
1,0	2,89	114021	126275	127418	122571	7427	6,1
2,0	5,79	221212	234071	236076	230453	8065	3,5
4,5	13,03	499204	566257	541734	535731	33927	6,3
7,0	20,26	751722	829816	801852	794463	39568	5,0
10,0	28,94	1172809	1222616	1208743	1201389	25705	2,1
14,0	40,52	1623277	1600708	1635428	1619804	17619	1,1
30,0	86,83	4661644	4480982	4006273	4382966	338501	7,7
60,0	173,66	6588179	7081328	7257569	6975692	346972	5,0
90,0	260,50	9910492	10425521	11001441	10445818	545758	5,2
120,0	347,33	14226080	14194409	15178380	14532956	559178	3,9
150,0	434,16	16096556	16661353	17742027	16833312	836105	5,0
$V_{(reator)} = 303 \text{ mL} ; d_{(Bz)} = 0,877$							

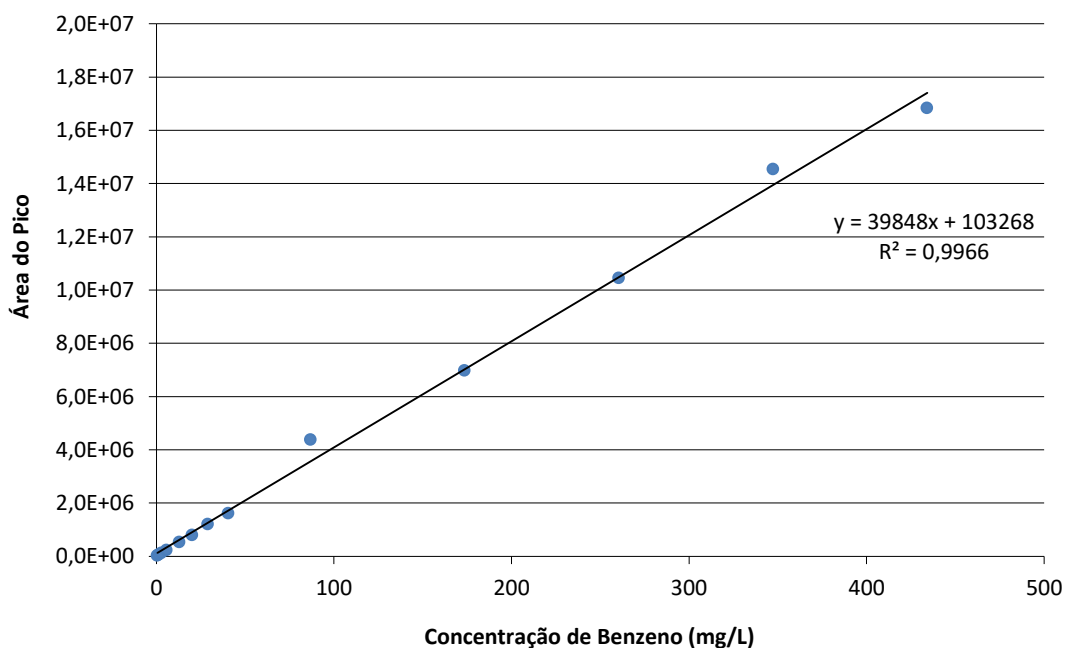


Figura 24 – Reta de calibração.

Verifica-se que a área do pico do cromatograma aumenta linearmente com o aumento da concentração de benzeno no reator. O coeficiente de determinação é elevado, de valor 0.9966, o que demonstra uma boa relação de linearidade entre as duas variáveis.

3.6. Distribuição dos contaminantes no solo

No Anexo são apresentados todos os dados experimentais obtidos durante a realização deste trabalho e os cálculos com eles realizados. Estes valores são a base das representações gráficas que seguidamente se apresentam.

Na Figura 25 são apresentados os gráficos da evolução da distribuição de benzeno na fase gasosa do solo, em função da massa de benzeno adicionada ao sistema. São apresentados os resultados de cada reator e os valores médios dos reatores que representam o mesmo nível de salinização. A análise destes resultados permite verificar que:

- A concentração de benzeno na fase gasosa é proporcional ao nível de contaminação, aumentando a cada adição de contaminante;
- Os solos dos frascos S01 e S02, correspondentes ao solo não salino, têm um comportamento muito semelhante na fase inicial, até que começam a divergir ligeiramente a partir de uma massa de contaminante de 28 mg. A partir dos 70 mg de contaminante adicionado ao sistema, verifica-se uma maior diferença entre o comportamento dos frascos S01 e S02. No frasco S01, entre os 42 e os 56 mg de benzeno adicionados ao sistema, constatou-se um decréscimo na taxa de acumulação de contaminante na fase gasosa, havendo de seguida um novo aumento. Em ambos os frascos, S01 e S02, após a adição de 112 mg de contaminante, o sistema parece ter alcançado um patamar de equilíbrio, a partir do qual a concentração de contaminante na fase gasosa se manteve praticamente constante;
- Os solos dos frascos S11 e S12, solos moderadamente salinos sujeitos a um ciclo de salinização, apresentam um comportamento muito semelhante ao longo de todo o ensaio, notando-se apenas uma mudança no seu comportamento a partir da adição de 112 mg ao sistema, em que a taxa de acumulação na fase gasosa do frasco S11 diminui ligeiramente, enquanto no frasco S12 aumenta muito ligeiramente;
- Em relação aos frascos S2, correspondentes a solos moderadamente salinos sujeitos a dois ciclos de salinização, logo desde o início do ensaio, se verificou que a concentração de benzeno na fase gasosa no frasco S22 é inferior à do frasco S21, com um aumento significativo dessa diferença ao longo de todo o ensaio. A taxa de acumulação de contaminante na fase gasosa, para cada frasco, parece manter-se aproximadamente constante, até atingir uma massa de contaminante de 112 mg, a partir da qual diminui muito ligeiramente;
- Os frascos S41 e S42, correspondentes a solos fortemente salinos, apresentam um comportamento muito semelhante ao longo de todo o ensaio. A concentração de

contaminante na fase gasosa do frasco S41 é ligeiramente inferior à do S42 ao logo de todo o ensaio. As taxas de acumulação em S41 e S42 são praticamente iguais, notando-se apenas um pequeno aumento entre a adição de 70 e 84 mg de contaminante;

- Quanto aos solos muito fortemente salinos (S61 e S62), verifica-se que, praticamente desde o início, o frasco S61 apresenta maior concentração de benzeno na fase gasosa do que o S62, apesar de o seu comportamento ser semelhante. Numa fase inicial, até aos 28 mg de contaminante introduzido no sistema, a evolução dos resultados é idêntica, sendo que, a partir deste valor, começa a fazer-se sentir uma diferença no comportamento dos dois frascos, S61 e S62. As taxas de acumulação de contaminante na fase gasosa em S61 e S62 são semelhantes, à exceção de um troço, entre a massa de contaminante de 42 e 70 mg, em que ocorreu um decréscimo da taxa em S62;
- Os solos S1 e S4 apresentam um comportamento muito semelhante entre si;
- Os solos S2 e S6 apresentam evoluções semelhantes, embora a concentração de benzeno na fase gasosa seja sempre mais elevada em S2;
- Os frascos S0 apresentam inicialmente uma evolução da concentração de benzeno na fase gasosa, em média semelhante a S1, S2 e S4 mas, para valores mais elevados de contaminação há diferenças, uma vez que atingiram um patamar, em que a concentração de contaminante na fase gasosa estabilizou. Tal não sucedeu com os restantes frascos.

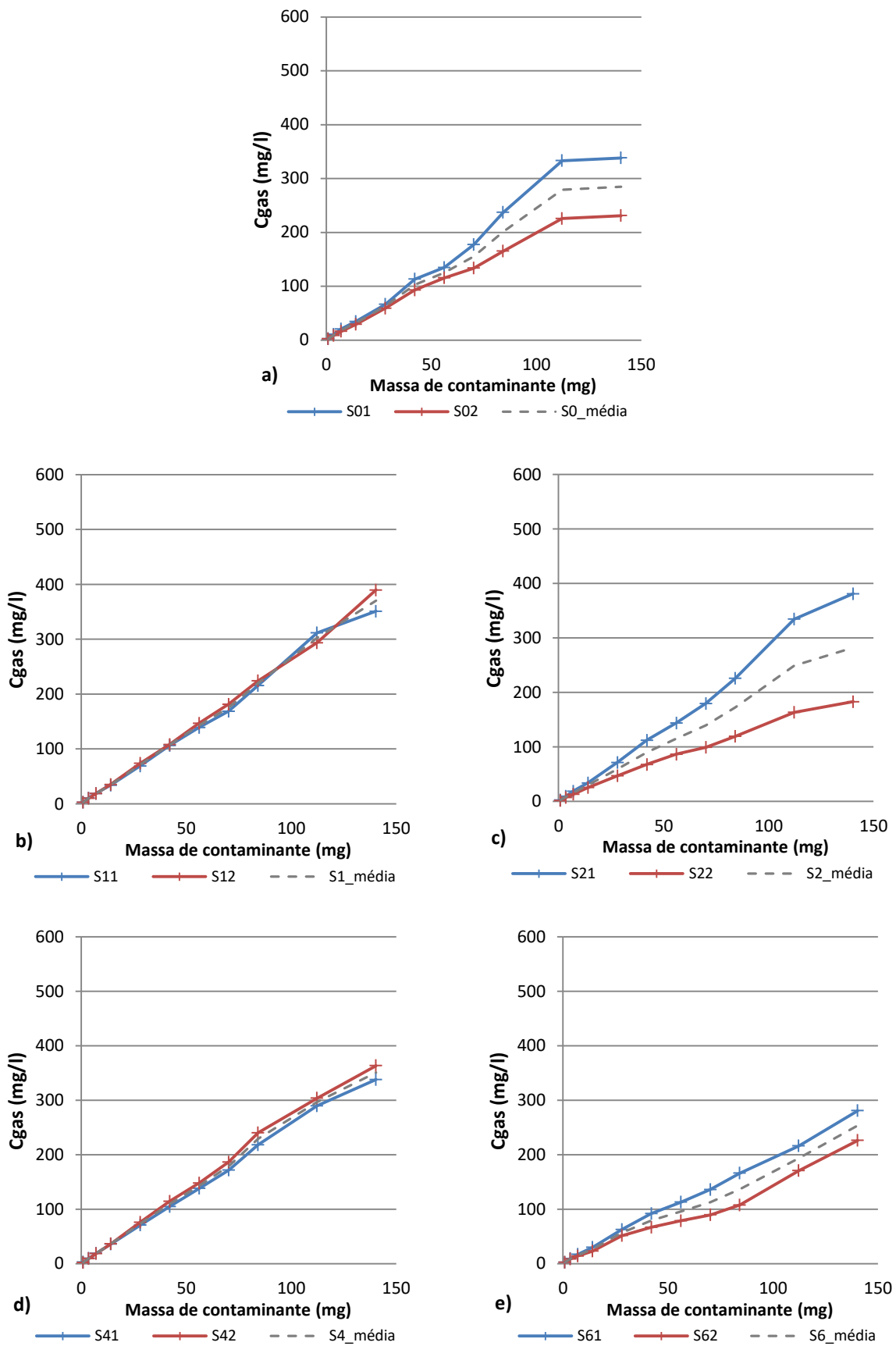


Figura 25 - Evolução da concentração de benzeno na fase gasosa em função da massa de contaminante adicionada; a) Solo com 0 ciclos de salinização; b) Solo com 1 ciclo de salinização; c) Solo com 2 ciclos de salinização; d) Solo com 4 ciclos de salinização; e) Solo com 6 ciclos de salinização.

Na Figura 26 é apresentada uma visão conjunta da evolução da concentração de benzeno na fase gasosa em todos os reatores ensaiados.

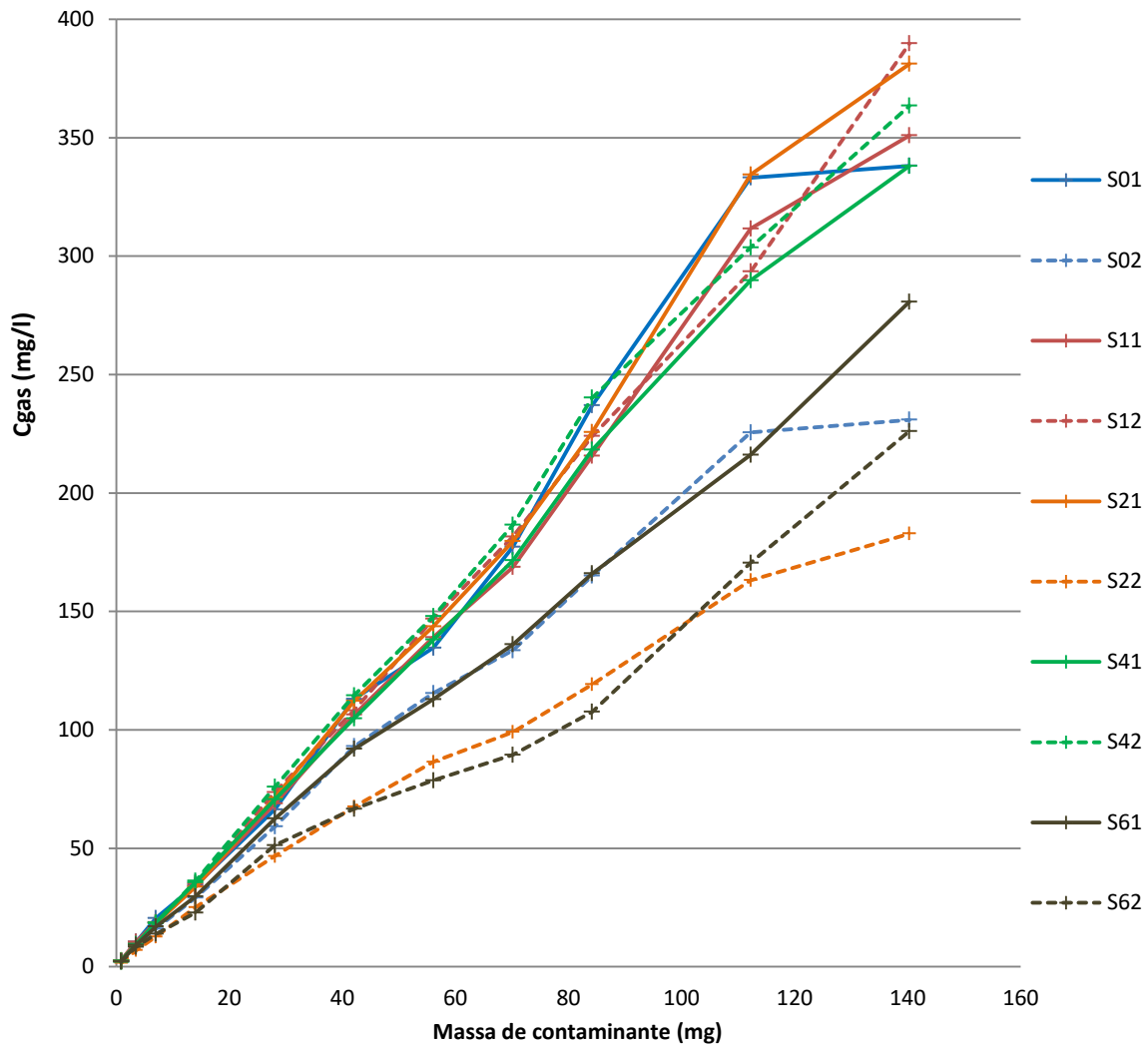


Figura 26 - Evolução da concentração de benzeno na fase gasosa em função da massa de contaminante adicionada, todos os reatores estudados.

A análise dos resultados apresentados na Figura 26 permite verificar que:

- O frasco S22 apresenta um comportamento completamente diferente do seu par (S21), não se verificando repetibilidade. Também o frasco S02 apresenta um comportamento muito distinto do seu par (S01);
- À exceção do frasco S22, os frascos S61 e S62, correspondentes ao solo muito fortemente salino, são os que apresentam menor concentração de benzeno na fase gasosa ao longo de todo o ensaio;
- Os frascos S11, S21, S41 e S42 apresentam uma evolução na concentração de benzeno na fase gasosa muito parecida;

- Os valores da concentração de contaminante na fase gasosa dos frascos S11, S12, S21, S41 e S42 são semelhantes aos valores obtidos para o branco S01, embora, no geral, ligeiramente inferiores.

Numa tentativa de simplificar a interpretação dos resultados, apresenta-se seguidamente a Figura 27, na qual se representam as médias de concentração de contaminante na fase gasosa para os pares de frascos S0, S1, S4 e S6, optando-se por, no caso dos solos com dois ciclos de salinização, se incluir unicamente o frasco S21 por se pensar que o comportamento anómalo do frasco S22 possa estar relacionado com alguma falha nos procedimentos laboratoriais.

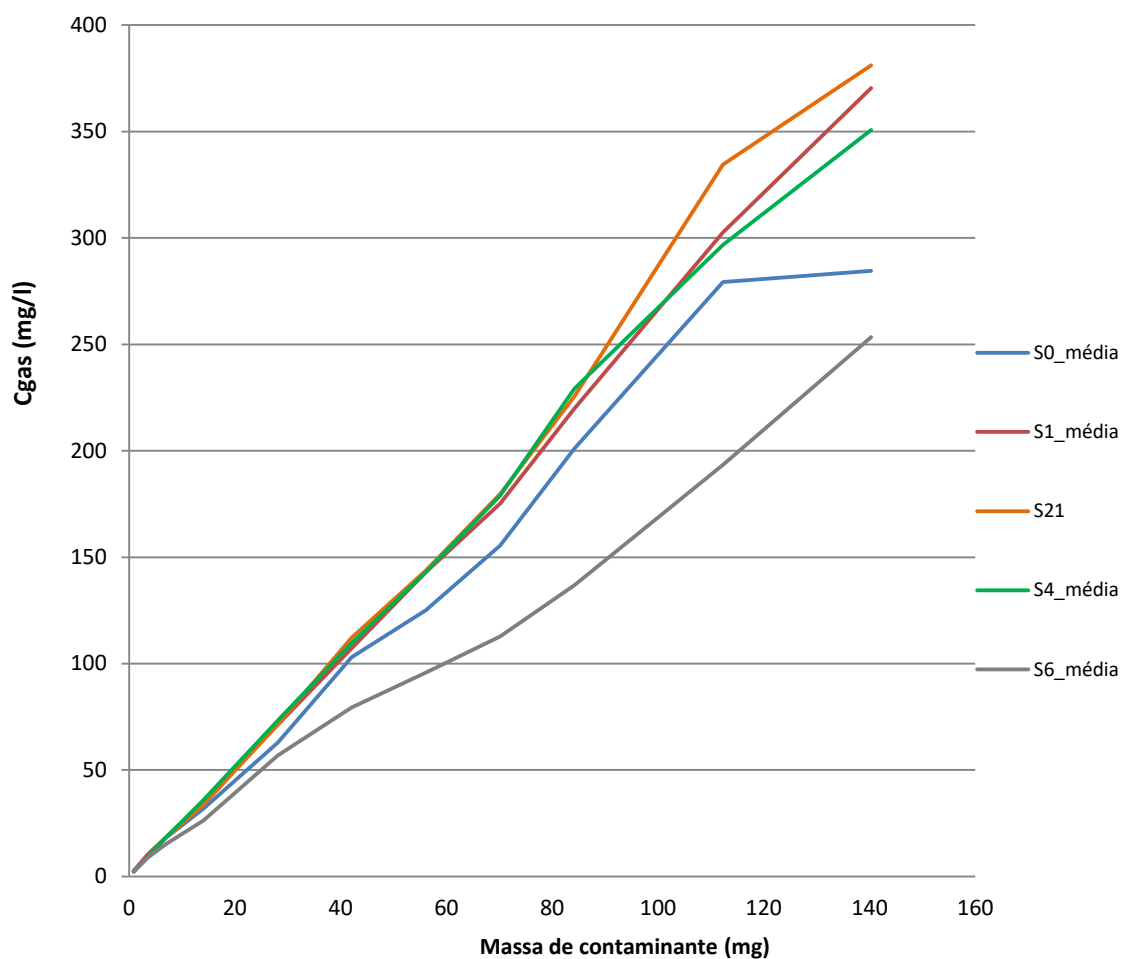


Figura 27 – Valores médios da concentração de benzeno na fase gasosa em função da massa de contaminante adicionada, todos os níveis de salinização estudados.

A análise da Figura 27 permite verificar que, à exceção dos frascos S6, todos os restantes apresentam, ao longo de todo o ensaio, concentrações de benzeno na fase gasosa superiores à média dos frascos S0, utilizados como “brancos”. Os valores da concentração de benzeno na fase gasosa dos frascos S1, S21 e S4 são próximos entre si. Pelo contrário, o comportamento médio

dos solos com salinidade muito forte (S6) é díspar dos restantes, apresentando ao longo de todo o ensaio concentrações de benzeno na fase gasosa inferiores aos restantes.

Na Figura 28 são apresentados os gráficos da evolução da distribuição de benzeno na fase sólida constituída por solo húmido, em função da massa de contaminante adicionada ao sistema. À semelhança do exposto relativamente à Figura 25, são apresentados os resultados de cada reator e os valores médios dos reatores com o mesmo nível de salinização.

A análise dos gráficos da Figura 28 permite verificar que:

- A concentração de benzeno no solo é proporcional ao nível de contaminação, aumentando a cada adição de contaminante;
- Os reatores que apresentavam menor concentração de benzeno na fase gasosa (Figura 25), apresentam uma maior concentração no solo;
- Os solos não salinos, nos frascos S01 e S02, têm um comportamento muito semelhante na fase inicial, mas a partir de uma massa de contaminante de 28 mg começam a divergir ligeiramente. Até aos 56 mg de benzeno adicionados ao sistema, a taxa de sorção é aproximadamente igual nos dois frascos, mas a partir desse valor existe um decréscimo da taxa de sorção do frasco S01. Contudo, a partir dos 112 mg de benzeno no sistema, as taxas de sorção voltam a ser semelhantes nos dois frascos, verificando-se que a capacidade de sorção do frasco S02 é superior à do frasco S01 e a sua evolução é mais constante;
- Os solos de salinidade moderada sujeitos a um só ciclo de salinização, frascos S11 e S12, apresentam um comportamento muito semelhante ao longo de todo o ensaio, notando-se apenas mudança de comportamento no final de ensaio, a partir da adição de 112 mg, onde a capacidade de sorção do frasco S11 aumentou ligeiramente e a do frasco S12 diminuiu;
- Em relação aos frascos S2, verifica-se, logo desde o início, que a concentração de contaminante no solo em S22 é superior à de S21, com um aumento significativo dessa diferença ao longo de todo o ensaio. A taxa de sorção do frasco S22 mantém-se aproximadamente constante, enquanto a taxa de sorção em S21 sofre diminuição entre os 82 e os 112 mg de massa de contaminante, voltando de seguida à evolução inicial;
- Os solos fortemente salinos, S41 e S42, apresentam um comportamento muito semelhante ao longo de todo o ensaio. A concentração de benzeno na fase sólida do frasco S41 é um pouco superior à do S42, embora a diferença seja muito pequena. As

taxas de sorção de benzeno nos solos em S41 e S42 são praticamente iguais, notando-se apenas um pequeno decréscimo entre as adições de 70 e 84 mg de contaminante;

- No caso dos solos com salinidade muito forte verificou-se que, praticamente desde o início, S62 apresenta maior capacidade de sorção do que o S61, apesar de o seu comportamento ser semelhante. Numa fase inicial, até aos 28 mg de contaminante no sistema, a evolução da sorção no solo é idêntica, sendo que a partir deste valor os resultados de S61 e S62 começam a divergir.
- À semelhança do que se verificou na análise da concentração de benzeno na fase gasosa, os solos S1 e S4 têm um comportamento semelhante entre si. Do mesmo modo, o comportamento dos solos S2 e S6 apresentam, tendencialmente, evolução semelhante.

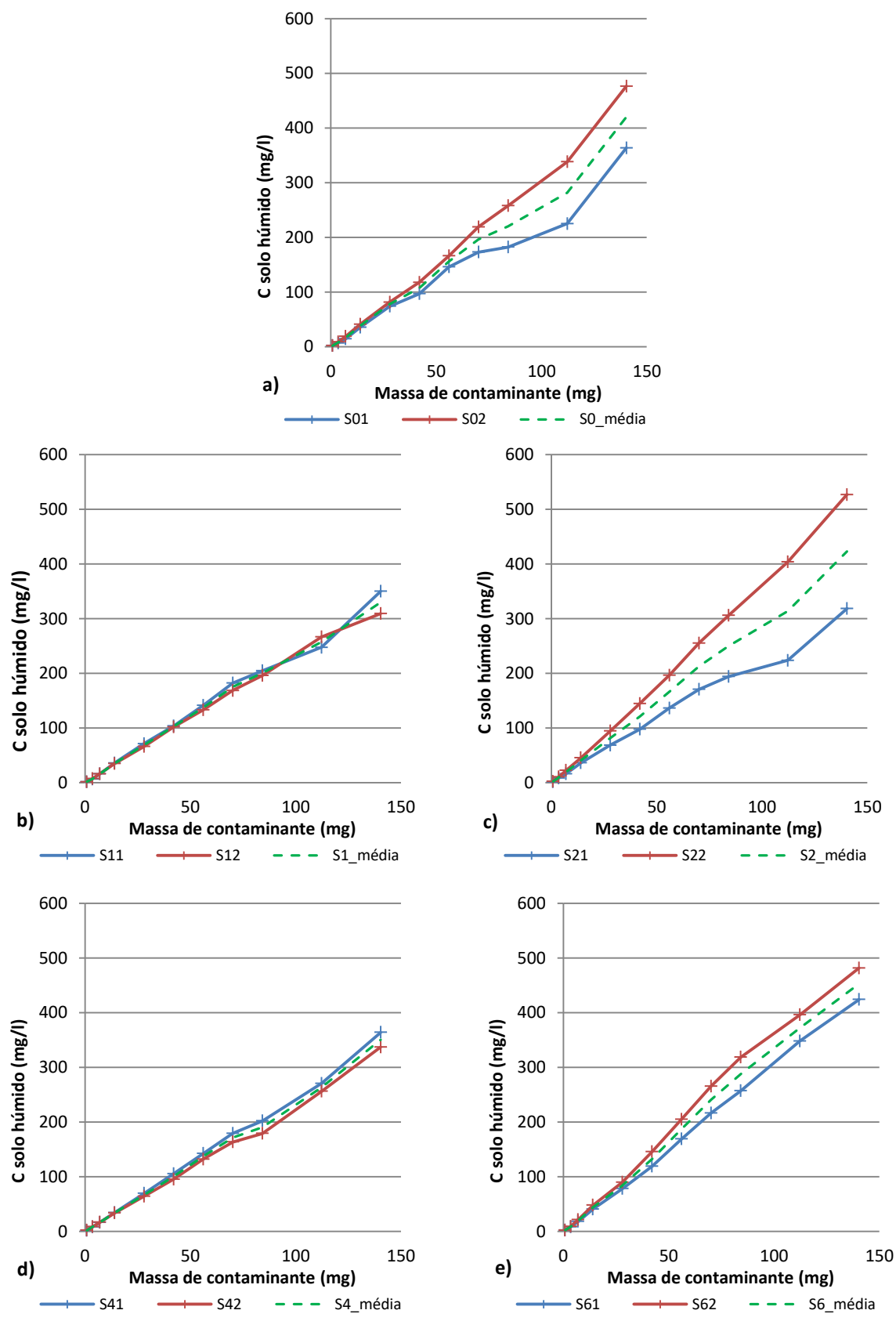


Figura 28 - Evolução da concentração de benzeno na fase de solo húmido em função da massa de contaminante adicionada; a) Solo com 0 ciclos de salinização; b) Solo com 1 ciclo de salinização; c) Solo com 2 ciclos de salinização; d) Solo com 4 ciclos de salinização; e) Solo com 6 ciclos de salinização.

Na Figura 29 é apresentada uma visão conjunta da evolução da concentração de benzeno no solo húmido em todos os reatores ensaiados.

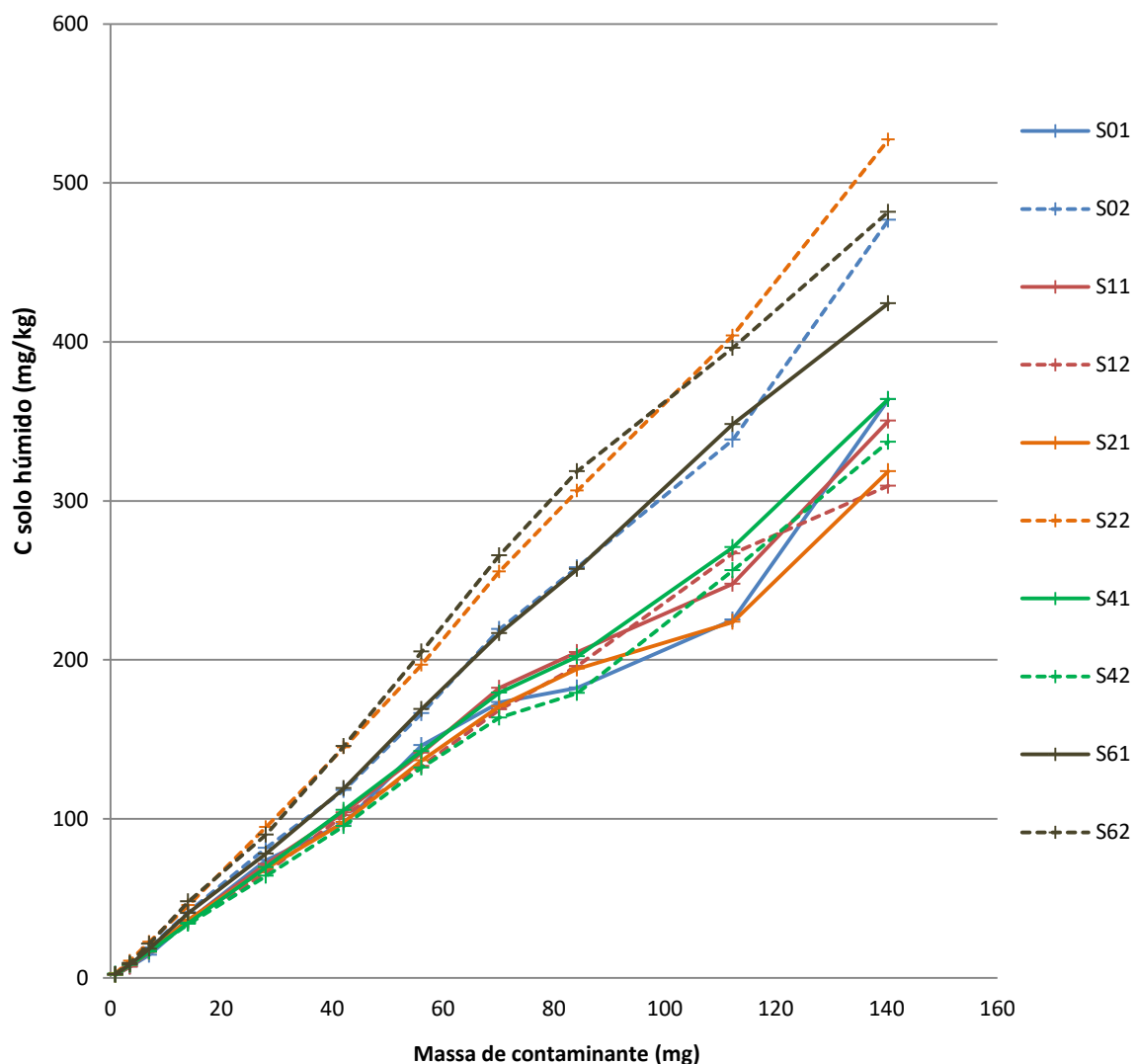


Figura 29 - Evolução da concentração de benzeno na fase de solo húmido em função da massa de contaminante adicionada, todos os reatores estudados.

A análise da Figura 29 permite verificar que:

- Tal como anteriormente referido, para o comportamento na fase sólida, o frasco S22 apresentou um comportamento completamente diferente do seu par (S21), assim como o frasco S02 também apresentou um comportamento muito distinto do seu par (S01);
- Comparando todos os frascos com solos salinizados, à exceção do frasco S22, os solos S6 (S61 e S62), correspondentes a uma salinização muito forte, apresentam a maior capacidade de sorção.

Na Figura 30 apresenta-se o gráfico com os valores médios de concentração de contaminante no solo húmido para os diferentes níveis de salinização (frascos S0, S1, S4 e S6), optando-se por, no caso dos solos com dois ciclos de salinização, se incluir unicamente o frasco S21, uma vez que, tal como já foi previamente mencionado, se considerou que o frasco S22 apresentou comportamento anómalo.

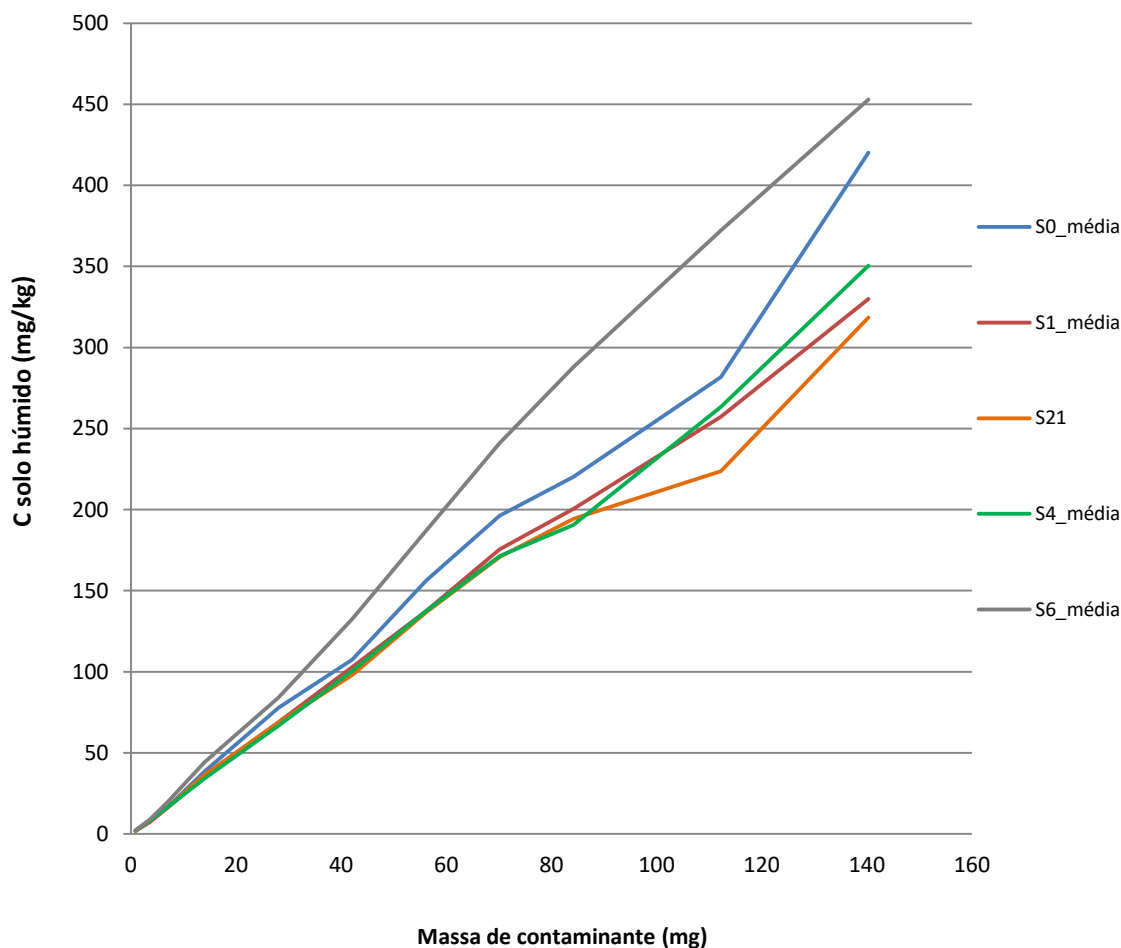


Figura 30 - Valores médios da concentração de benzeno no solo húmido em função da massa de contaminante adicionada, todos os níveis de salinização estudados.

A análise da Figura 30 permite verificar que, o solo com salinização muito forte (S6) apresenta, em média, a maior capacidade de sorção, sendo também superior à dos solos não salinos. Verifica-se ainda, que os solos com grau de salinização forte e moderada (S1, S2 e S4) apresentam comportamento idêntico e capacidade média de sorção inferior à do solo não salino (S0). Deste modo, poderá concluir-se que o grau de salinização tem influência na capacidade de o solo residual granítico adsorver benzeno, uma vez que esta diminui para baixos níveis de salinização e aumenta para elevados níveis de salinização.

Seguidamente, na Figura 31 apresenta-se uma análise comparativa entre a evolução das concentrações na fase gasosa e no solo húmido, função da massa de benzeno adicionada.

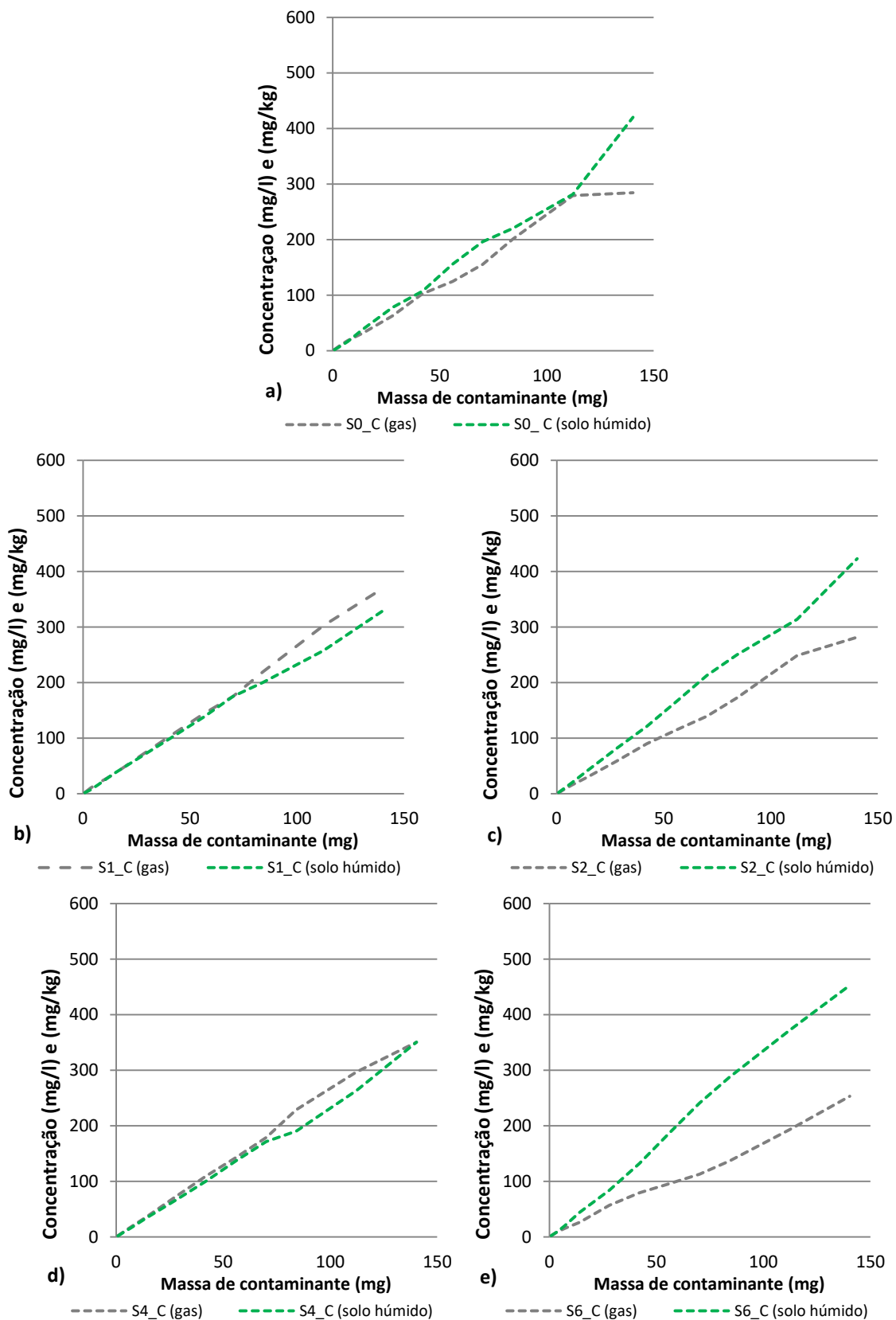


Figura 31 – Evolução da concentração de contaminante na fase gasosa (mg/L) e na fase de solo húmido (mg/kg) em função da massa de contaminante adicionada; a) Solo com 0 ciclos de salinização; b) Solo com 1 ciclo de salinização; c) Solo com 2 ciclos de salinização; d) Solo com 4 ciclos de salinização; e) Solo com 6 ciclos de salinização.

A análise dos resultados expressos na Figura 31 permite verificar que:

- Nos frascos S0, a concentração de contaminante no solo é muito semelhante à concentração na fase gasosa até aos 112 mg de contaminante, mas a partir desse valor verifica-se que a concentração na fase gasosa estabiliza, aumentando a taxa de sorção do contaminante no solo;
- Nos frascos S1, os valores da concentração média de contaminante na fase gasosa e no solo húmido são iguais até aos 70 mg de contaminante adicionado no sistema. A partir desse valor, apesar da taxa de acumulação de contaminante na fase gasosa se manter constante, a taxa de sorção no solo húmido decresceu ligeiramente;
- Nos frascos S2 verifica-se que, praticamente desde o início, a concentração de contaminante no solo húmido é superior à concentração na fase gasosa. Após a adição de 112 mg de benzeno ao sistema, verificou-se o aumento da taxa de sorção no solo húmido e o decréscimo da taxa de acumulação de contaminante na fase gasosa, que tende a estabilizar;
- Nos frascos S4, o comportamento é muito semelhante a S1. Os valores da concentração média de contaminante na fase gasosa e no solo húmido são quase iguais até aos 70 mg de contaminante adicionado ao sistema. A partir desse valor, a taxa de acumulação de contaminante na fase gasosa sofre um ligeiro aumento seguido de um pequeno decréscimo e a taxa de sorção no solo húmido sofre um ligeiro decréscimo seguido de um pequeno aumento, o que faz com que no final as concentrações voltem a convergir;
- Nos frascos S6, praticamente desde o início, a concentração de benzeno no solo húmido é superior à concentração na fase gasosa. A partir dos 42 mg de contaminante adicionado, verifica-se um aumento na taxa de sorção no solo húmido e um pequeno decréscimo da taxa de acumulação na fase gasosa;
- Nos frascos S2 e S6 a concentração de benzeno no solo húmido é sempre superior à concentração na fase gasosa;
- Nos frascos S0, verificou-se um patamar de equilíbrio da concentração de benzeno na fase gasosa e um concomitante aumento da sorção no solo húmido;
- Apenas nos frascos S6, correspondentes a solos com salinização muito forte, se verificou diferença significativa na distribuição dos contaminantes pelas duas fases em estudo.

3.7. Isotérmicas de adsorção

Com o intuito de melhor compreender a distribuição dos contaminantes pelas duas fases em estudo, foram em estudo, foram construídas as isotérmicas de equilíbrio relativas aos ensaios realizados. Por cada nível de cada nível de salinização foram traçadas duas isotérmicas, correspondentes aos duplicados ensaiados. Os ensaiados. Os resultados obtidos estão apresentados na

Figura 32, donde se pode verificar que:

- Os pares que mostraram maior repetibilidade foram os realizados nos solos S1 e S4;
- No caso dos solos S0 e S2, os pares de duplicados apresentaram resultados bastante dispares, o que aponta para baixa repetibilidade e, conseqüentemente, coloca algumas dificuldades na interpretação dos resultados;
- No solo S6, as diferenças obtidas, embora aconteçam, já são menores do que as verificadas em S0 e S2;
- Quanto à sua forma, comparando com os seis tipos de isotérmicas definidos pela IUPAC (Figura 13), é possível verificar que:
 - Os ensaios S01, S02, S11, S21, S41 e S42 sugerem a ocorrência de isotérmicas tipo II, apresentam concavidade para baixo e a possível existência de adsorção multicamada;
 - O ensaio S12 sugere a ocorrência de isotérmica tipo I, com aumento rápido da concentração na fase sólida e, na fase final do ensaio, estabilização num patamar de saturação. Não é, no entanto, totalmente nítida a existência deste patamar;
 - No caso dos ensaios S22, S61 e S62, as isotérmicas traçadas não apresentam forma facilmente identificável com nenhum dos seis tipos definidos pela IUPAC, o que dificulta a compreensão dos fenômenos envolvidos na sorção;
- Os resultados obtidos para os solos S1 e S4 são, genericamente, muito semelhantes, tanto na forma das isotérmicas como nos valores;
- As isotérmicas dos solos S01 e S21 são muito semelhantes, quer em forma, quer em valores, só divergindo na fase final de ensaio. Situação idêntica ocorre com as isotérmicas S22 e S62.

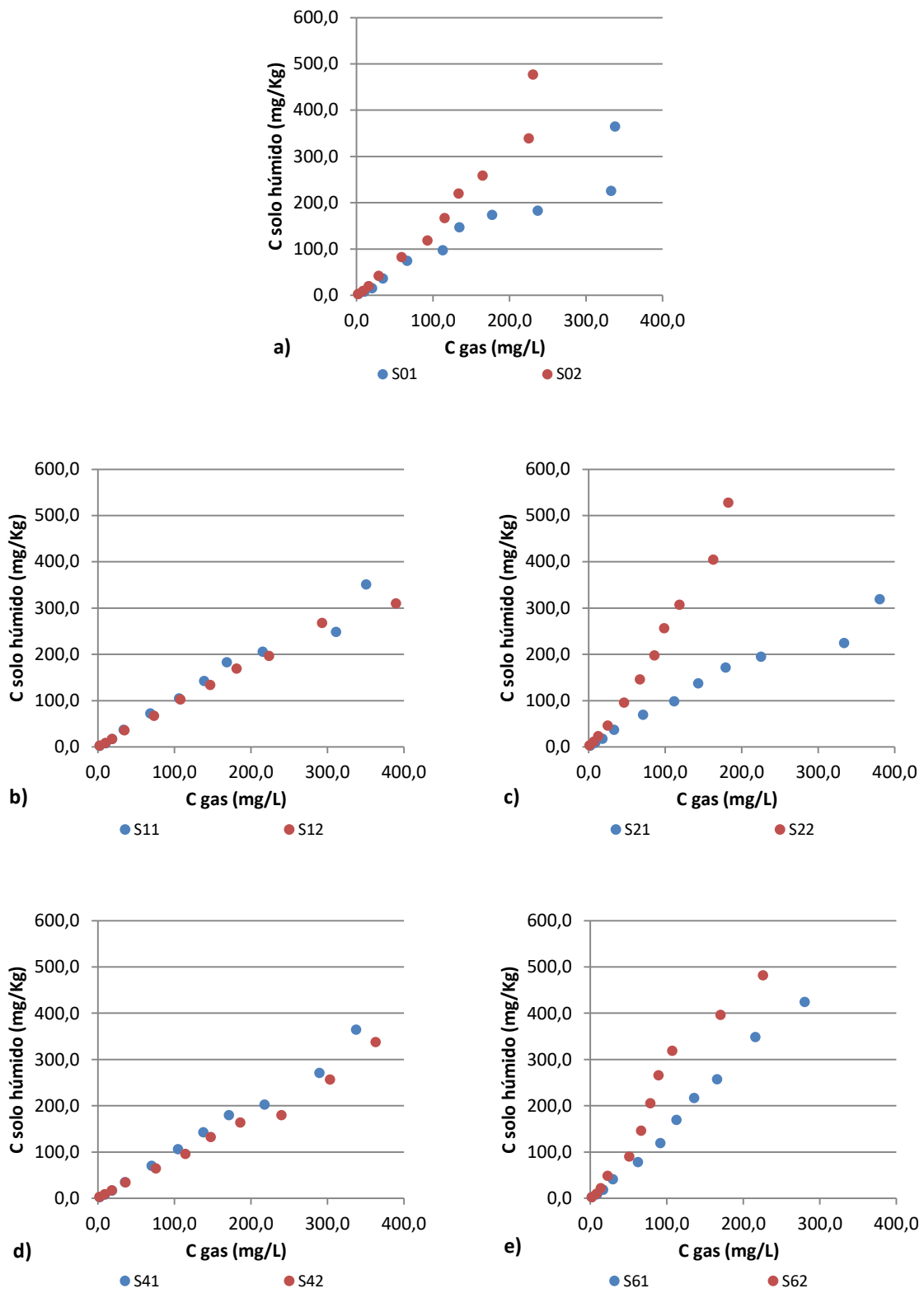


Figura 32 - Isotérmicas de adsorção a 25 °C.

Após a construção das isotérmicas, foram ajustados os modelos de Langmuir e Freundlich às coleções de dados experimentais; os resultados obtidos nos ajustes dos modelos estão sintetizados na Tabela 23, onde se apresentam, para todos os níveis de salinização estudados, o coeficiente de determinação (R^2), a constante de equilíbrio do modelo de Langmuir (K_L), a capacidade máxima de adsorção do ajuste de Langmuir (b), a constante de equilíbrio do modelo de Freundlich (K_F) e a potência de ajuste de Freundlich (n). No caso do modelo de Langmuir foi aplicada uma regressão não linear de mínimos quadrados a cada conjunto de dados experimentais, o que obrigou à escolha de valores iniciais para os parâmetros, que posteriormente são refinados interactivamente por incrementos. Para cada nível de salinização, para além dos duplicados, foi analisado o valor médio de cada par de duplicados.

Tabela 23 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich após ajuste dos dados experimentais.

Reator	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	b	K_L	R^2	n	K_F	R^2
S01	677	0,0020	0,899	1,0384	0,7426	0,986
S02	1130	0,0020	0,901	1,1185	0,8673	0,996
S0_média	980	0,0017	0,917	1,0774	0,8011	0,994
S11	720	0,0020	0,961	1,0872	0,6262	0,993
S12	670	0,0020	0,982	1,0312	0,7645	0,997
S1_média	690	0,0020	0,979	1,0593	0,6917	0,999
S21	640	0,0020	0,967	0,9936	0,9051	0,993
S22	1530	0,0022	0,943	1,1110	1,4211	0,996
S2_média	1000	0,0020	0,966	1,0464	1,1259	0,999
S41	680	0,0022	0,947	1,0669	0,7116	0,999
S42	680	0,0019	0,945	0,9487	1,1083	0,998
S4_média	820	0,0016	0,959	1,0063	0,8933	0,999
S61	1100	0,0019	0,964	1,1302	0,7753	0,998
S62	1615	0,0019	0,971	1,2103	0,8999	0,988
S6_média	1330	0,0019	0,976	1,1677	0,8323	0,995

A análise dos resultados expressos na Tabela 23 permite verificar que:

- Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para ambos os modelos estão compreendidos entre 0,899 e 0,999. No caso do modelo de Freundlich é sempre superior a 0,986. Considerando a dimensão das amostras (11 patamares de contaminação), os valores de R^2 obtidos apontam, em todos os casos, para níveis de confiança de 99%;
- No modelo de Langmuir, os ajustes apontam para a possibilidade de ocorrência de um patamar de saturação de benzeno no solo, o qual é expresso pelo parâmetro b , a

valores elevados, compreendidos entre 640 e 1615 mg/kg. Em nenhum dos ensaios realizados foram atingidas no solo estes níveis de concentração, pelo que para avaliar a efetiva ocorrência desse patamar de saturação se deveria experimentar adicionar maior quantidade de contaminante nos reatores;

- Os baixos valores do parâmetro K_L do ajuste do modelo de Langmuir, entre 0,0016 e 0,0022, indicam uma baixa energia de ligação do contaminante às partículas do solo húmido, o que permite antever facilidade nos processos de dessorção e remoção do contaminante do sistema;
- No modelo de Freundlich obtiveram-se constantes de equilíbrio (K_F) compreendidas entre 0,6262 e 1,4211, sendo que se excluirmos o valor obtido para S22 a gama de valores estreita para 0,6262 a 1,1083, o que aponta para variações pouco significativas na capacidade de sorção dos solos com diferentes níveis de salinização;
- Analisando os valores obtidos para a potência do modelo de Freundlich (n), que é uma medida da heterogeneidade da superfície de sorção, verificou-se que se situam entre 0,95 e 1,21, sendo superior a 1 em 50% dos casos, igual a 1 em 40% dos casos e menor do que 1 em 10% dos casos, o que revela isotérmicas lineares ou ligeiramente favoráveis à adsorção;
- O modelo de Freundlich apresenta coeficientes de determinação (R^2) mais elevados do que o modelo de Langmuir, o que sugere que o modelo de Freundlich se adequa melhor ao estudo de sorção de benzeno em solos residuais graníticos salinizados.

Na tentativa de realizar uma análise comparativa mais simplificada, foram representados na Figura 33 e na Figura 34 os gráficos resultantes dos ajustes dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich aos valores médios dos resultados experimentais obtidos para cada par de solos com o mesmo grau de salinização. Tal como já foi referido anteriormente, uma vez que o solo S22 apresentou um comportamento considerado anómalo, muito díspar do seu par S21, considerou-se unicamente os resultados obtidos no ensaio S21.

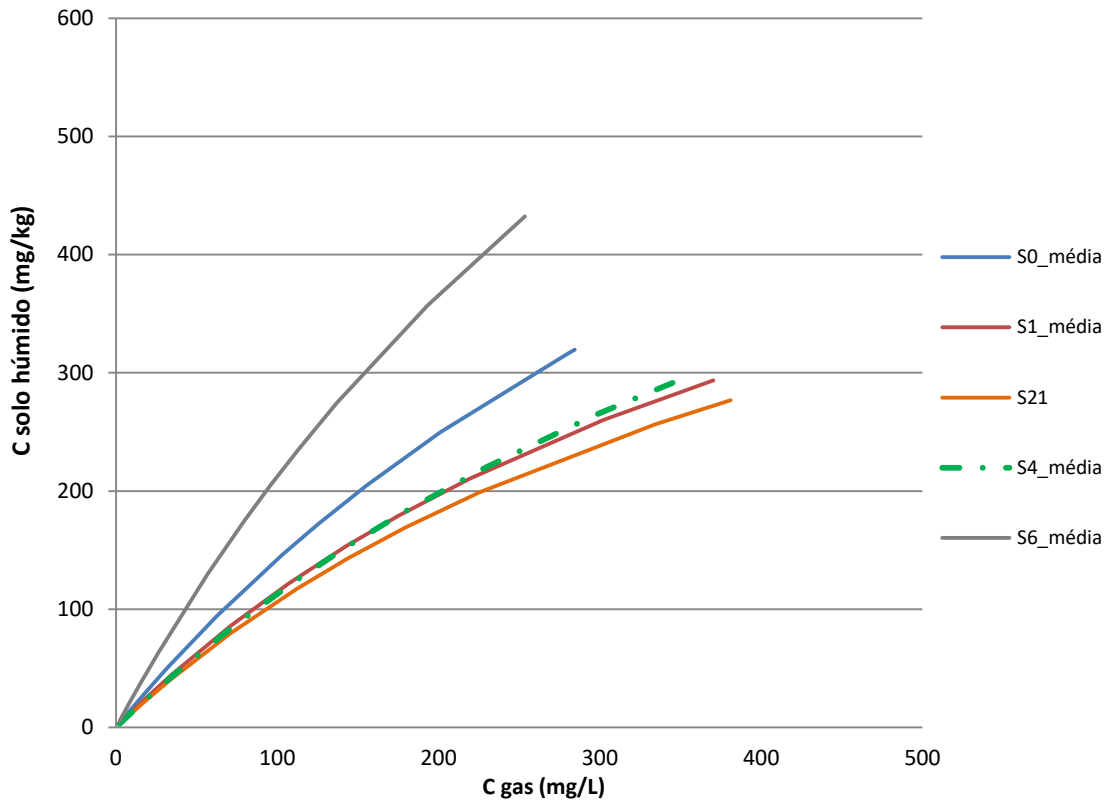


Figura 33 - Ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais do frasco S21 e aos valores experimentais médios de S0, S1, S4 e S6.

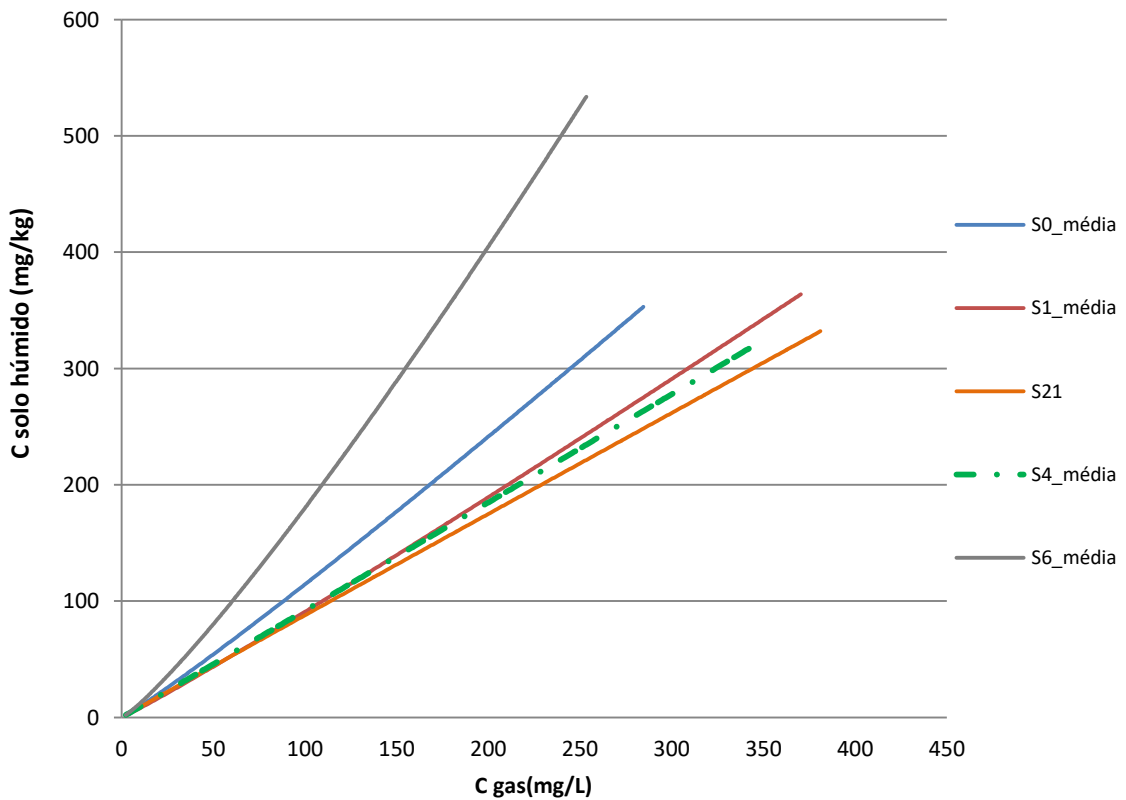


Figura 34 - Ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais do frasco S21 e aos valores experimentais médios de S0, S1, S4 e S6.

Comparando os resultados obtidos para os diferentes graus de salinização estudados, apresentados na Figura 33 e na Figura 34, verifica-se que:

- Os solos S1, S21 e S4 possuem, em média, capacidade de sorção inferior à do solo não salino, S0;
- O solo S6 é o que apresenta comportamento mais favorável à sorção, revelando, em média, capacidade de sorção superior à do solo não salino, S0;
- Os dados sugerem que solos com baixos níveis de salinização possuem baixa capacidade de sorção do benzeno, ainda inferior à capacidade de sorção dos solos não salinos;
- Apenas o solo com um nível mais elevado de salinização, S6, apresentou capacidade de sorção nitidamente superior à dos solos não salinos.

Capítulo IV

Considerações Finais

(página propositadamente em branco)

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram realizados ensaios de determinação das isotérmicas de equilíbrio a 25 °C para o benzeno num solo residual granítico com 20% de teor de humidade e com diferentes níveis de salinização.

A metodologia analítica utilizada para a quantificação da concentração de benzeno na fase gasosa revelou-se adequada e simples.

O estudo da distribuição bifásica do contaminante nos solos com diferentes níveis de salinização permitiu verificar que a concentração de benzeno nas fases gasosa e de solo húmido é proporcional ao nível de contaminação, aumentando a cada adição de contaminante. Os solos com salinização muito forte, correspondentes a seis ciclos de salinização, S6, são os que apresentaram maior capacidade de sorção de benzeno. Esta conclusão é concordante com os resultados obtidos por Ngueleu et al. (2018), em solos costeiros semiáridos e áridos, que também apontam para sorção de benzeno mais elevada nos solos com elevados níveis de salinização.

A forma das isotérmicas traçadas é, na maioria dos casos, relacionável com o Tipo II definido pela IUPAC, o que aponta para sistemas com várias camadas de sorção com energia diferente; este tipo de isotérmicas corresponde, normalmente, a situações de adsorção física em sólidos não porosos (Carvalho, 2014).

Aos resultados experimentais foram ajustados modelos matemáticos, de Langmuir e de Freundlich. Apesar de ambos os modelos apresentarem coeficientes de determinação (R^2) elevados, o modelo de Freundlich apresenta-se como o mais adequado ao fenómeno de sorção estudado, uma vez que apresenta coeficientes de determinação, R^2 , superiores. Os valores da potência n da equação do modelo de Freundlich, que é uma medida da heterogeneidade da superfície e da estabilidade do processo de sorção, aproximam-se muito da unidade, o que sugere que a sorção do benzeno é tendencialmente linear, não se revelando muito favorável.

Comparando as isotérmicas dos solos com diferentes níveis de salinização, verifica-se que baixos níveis de salinização apresentam uma capacidade de sorção de benzeno inferior à capacidade de sorção em solos não salinos. Apenas para o nível de salinização mais elevado se faz notar que a capacidade de sorção é bastante superior à dos solos não salinos.

4.1. Perspetivas futuras

O trabalho desenvolvido revelou novas perspetivas a nível da continuidade dos trabalhos realizados. Neste sentido sugere-se:

- A realização de ensaios para níveis superiores de contaminação;

-
- A realização de ensaios para níveis superiores de salinização;
 - A realização de ensaios utilizando outros tipos de solos, nomeadamente solos naturalmente salinizados;
 - A realização de ensaios com outros contaminantes, nomeadamente os restantes compostos pertencentes ao grupo dos BTEX, mas também pesticidas e fármacos, entre outros;
 - A realização de ensaios em solos com diferentes teores em água, inferiores e superiores ao estudado neste trabalho;
 - Repetir os ensaios dos solos S02 e S22, dado que o comportamento dos seus pares foi muito distinto, pelo que apresentaram baixa repetibilidade;
 - Utilizar mais provetes para cada tipo de solo, no mínimo três provetes para cada tipo de solo e nível de salinização.

Referências Bibliográficas

(página propositadamente em branco)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adipah, S. (2018). Introduction of Petroleum Hydrocarbons Contaminants and its Human Effects. *Journal of Environmental Science and Public Health*, 3(1), 9.
- Almeida, J. M. (2015). *Distribuição de contaminantes orgânicos em solos calcários – Influência dos minerais de argila*. Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto.
- APA. (2019). *Passivos ambientais industriais*. Obtido em 21 de Março de 2019, de Agência Portuguesa do Ambiente:
<https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=1479&sub2ref=1480>
- APA. (2019). *Políticas: Solo*. Obtido de Agência Portuguesa do Ambiente:
<https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=1479>
- ARSC. (2019). *Fichas toxicológicas*. Obtido em 29 de Março de 2019, de Administração Regional de Saúde do Centro - Departamento de Saúde Pública e Planeamento:
http://www.arscentro.min-saude.pt/SaudePublica/Saúde%20Ambiental/Documents/Fichas_toxicológicas_DSPP_ARSC.pdf
- Baek, D. S., Kim, S. B., & Kim, D. J. (2003). Irreversible sorption of benzene in sandy aquifer materials. In *Hidrological Processes* (Vol. 17(6), pp. 1239-1251. <https://doi.org/10.1002/hyp.1181>). Obtido de doi:10.1002/hyp.1181
- Barata-Silva, C., Mitri, S., Pavesi, T., Saggiaro, E., & Moreira, J. C. (2015). Benzeno: reflexos sobre a saúde pública, presença ambiental e indicadores biológicos. *Cadernos de Saúde Coletiva*, 22(4), 14.
- Carvalho, M. M. (2014). *Análise fenomenológica da bio-remediação de solos contaminados com compostos orgânicos - perspectiva multidisciplinar*. (Tese de Doutoramento). Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Daliakopoulos, I. N., Tsanis, I. K., Koutroulis, A., Kourgialas, N. N., Varouchakis, A. E., Karatzas, G. P., & Ritsema, C. J. (2016). The threat of soil salinity: A European scale review. *Science of the Total Environment*, 573, 727-739.

-
- EEA. (21 de Março de 2019). *Progress in management of contaminated sites*. Obtido em 21 de Março de 2019, de European Environmental Agency: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites-3/assessment>
- EEA. (2019). *Soil*. Obtido em 21 de Março de 2019, de European Environment Agency: <https://www.eea.europa.eu/themes/soil/intro>
- EPC. (2017). *Oil Spill Pollution*. Obtido em 25 de Março de 2019, de Environmental Pollution Centers: <https://www.environmentalpollutioncenters.org/oil-spill/>
- EPC. (2017). *What is soil pollution?* Obtido em 25 de Março de 2019, de Environmental Pollution Centers: <https://www.environmentalpollutioncenters.org/soil/>
- ESDAC. (2019). *Soil Contamination*. Obtido em 21 de Março de 2019, de European Soil Data Centre: <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/themes/soil-contamination>
- Ferreira, A. M. (2000). *Dados Geoquímicos de Base de Sedimentos Fluviais de Amostragem de Baixa Densidade de Portugal Continental: Estudo de Factores de Variação Regional*. Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências.
- Fiúza, A. M. (Janeiro/Fevereiro de 2009). Considerações sobre Tecnologias de Reabilitação de Solos Contaminados. *Indústria e Ambiente*, Nº 54, pp. 12-16.
- Galbraith, D., Gross, S. A., & Paustenbach, D. (2010). Benzene and human health: A historical review and appraisal of associations with various diseases. *Critical Reviews in Toxicology*, 40(2), 46.
- Gonçalves, M., Martins, J., & Ramos, T. (2015). A salinização do solo em Portugal. Causas, extensão e soluções. *Revista de Ciências Agrícolas*, 38(4), 574-586. Obtido de <http://dx.doi.org/10.19084/RCA15140>
- Greene, R., Timms, W., Rengasamy, P., Arshad, M., & Cresswell, R. (2016). Soil and Aquifer Salinization: Toward an Integrated Approach for Salinity Management of Groundwater. In C. Simmons, *Integrated Groundwater Management: Concepts, Approaches and Challenges* (pp. 377-412).
- ISO. (2015). *ISO 11074:2015 (EN). Soil quality - vocabulary*. International Organization for Standardization . Obtido de International Organization for Standardization .

-
- Jannes Stolte, M. T. (Novembro de 2015). Soil threats in Europe.
- Jones, J. B. (2001). *Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis*. CRC Press.
- Jorge, C. R. (2001). *Contaminação/ descontaminação de solos com gasolina. Influência das características dos solos. (Tese de Doutorado)*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Khalifaoui, M., Knani, S., Hachicha, M. A., & Lamine, A. B. (2003). New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *ournal of Colloid and Interface Science*, 263(2), 350-356.
- Kim, D.-J., Choi, N.-C., & Kim, S.-B. (2004). Quantification of irreversible benzene sorption in sandy materials. *Hydrological Processes*, 18(17), 3229-3234.
- Martins, C. R., Lopes, W. A., & Andrade, J. B. (2013). Solubilidade das substâncias orgânicas. *Química Nova*, 36(8), 1248-1255.
- Matos Fernandes, M. (2012). *Mecânica dos Solos. Conceitos e Princípios Fundamentais* (3ª ed., Vol. I). Porto: FEUP Edições.
- Matos, T. J. (2018). *Effect of salt impacted soils on the bioremediation of petroleum hydrocarbon compounds*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Mota, G. F. (2015). *Estudo da influência do teor em minerais de argila na distribuição do benzeno pelas diferentes fases de solos graníticos*. Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto.
- Ngueleu, S. K., Rezanezhad, F., Al-Raoush, R. I., & Cappellen, P. V. (2018). Sorption of benzene and naphthalene on (semi)-arid coastal soil as a function of salinity and temperature. *Journal of Contaminant Hydrology*, 219(2018), 61-71.
- Oliveira, L. A., & Lopes, A. G. (2012). *Mecânica dos Fluidos*. Lisboa: Lidel.
- Panagos, P., Liedekerke, M. V., Yigini, Y., & Montanarella, L. (2013). Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. *Journal of Environmental and Public Health*, 2013, 11. Obtido em 19 de Agosto de 2019, de *Journal of Environmental and Public Health*:: <https://www.hindawi.com/journals/jep/2013/158764/>

-
- RECARE. (2018). *Soil Salinization*. Obtido em 23 de Agosto de 2019, de Recare-Hub: <https://www.recare-hub.eu/soil-threats/salinization>
- RECARE. (6 de Agosto de 2019). *Soil Contamination*. Obtido de Recare-Hub: <https://www.recare-hub.eu/>
- Ryu, Z., Zheng, J., Wang, M., & Zhang, B. (1999). Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT. *Carbon*, 37(8), 1257-1264.
- Silva, L. R., & Ferreira, M. M. (2003). Estudo do coeficiente de partição octanol-água de bifenilas policloradas (PCBs) utilizando parâmetros topológicos. *Química Nova*, 26(3), 312-318.
- Sing, K. S., Everett, D. H., Haul, R. A., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniowski, T. (1982). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619. Obtido em 27 de Agosto de 2019, de <http://publications.iupac.org/pac/pdf/1982/pdf/5411x2201.pdf>
- Soil Survey Staff. (2014). *Keys to Soil Taxonomy* (12^a ed.). Washinton, D.C.: USDA - Natural Resources Conservation Service. Obtido em 21 de Março de 2019, de Natural Resources Conservation Service: https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/home/?cid=nrcs142p2_053580
- Sonon, L. S., Saha, U., & Kissel, D. E. (2015). *Soil Salinity. Testing, data interpretation and recommendations*. Obtido de DOI: 10.1002/047147844X.aw1502
- SSSA. (2019). *Glossary of Soil Science Terms*. Obtido em 21 de Março de 2019, de Soil Science Society of America: <https://www.soils.org/publications/soils-glossary#>
- SSSA. (2019). *Soil Contaminants*. Obtido em 21 de Março de 2019, de Soil Science Society of America: <https://www.soils.org/discover-soils/soils-in-the-city/soil-contaminants>
- Tourinho, P. S., Koci, V., Loureiro, S., & Gestel, C. A. (2019). Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environmental Pollution*, 252, 1246-1256.
- Van Loy, M. D., & Nazaroff, W. W. (1996). Gas-phase transport and sorption of benzene in soil. *Environmental Science and Technology*, 30(7), 2178-2186.

Anexo

(página propositadamente em branco)

ANEXO

Resultados Experimentais

Reator S01									
V _{gas} = 205 mL; V _{água} = 40 mL; M _{solo} = 155 g									
M_Bz (mg)	Áreas GC		Média	SD	RSD	C _{gas}	M _{gas}	M _{aq+soil}	C _{solo húmido}
					(%)	(mg/L)	(mg)	(mg)	(mg/kg)
0,9	103433,3	99398,9	101416,1	2852,8	2,8	2,4	0,5	0,4	1,9
3,5	409953,0	441529,6	425741,3	22328,0	5,2	10,5	2,2	1,4	7,0
7,0	935795,8	721968,9	828882,3	151198,5	18,2	20,5	4,2	2,8	14,4
14,0	1421752,7	1356461,1	1389106,9	46168,1	3,3	34,4	7,1	7,0	35,7
28,1	2658412,7	2689694,2	2674053,4	22119,3	0,8	66,4	13,6	14,4	74,1
42,1	4707349,8	4391765,0	4549557,4	223152,2	4,9	113,0	23,2	18,9	96,9
56,1	5219638,5	5614978,9	5417308,7	279547,9	5,2	134,6	27,6	28,5	146,2
70,2	7380118,7	6885957,5	7133038,1	349424,8	4,9	177,3	36,4	33,8	173,3
84,2	8568644,0	10499193,1	9533918,5	1365104,4	14,3	237,0	48,6	35,6	182,4
112,3	13960461,6	12839896,3	13400178,9	792359,4	5,9	333,1	68,3	43,9	225,2
140,3	15406482,3	11795967,1	13601224,7	2553019,8	18,8	338,1	69,4	70,9	363,8

Reator S02									
V _{gas} = 205 mL; V _{água} = 40 mL; M _{solo} = 155 g									
M_Bz (mg)	Áreas GC		Média	SD	RSD	C _{gas}	M _{gas}	M _{aq+soil}	C _{solo húmido}
					(%)	(mg/L)	(mg)	(mg)	(mg/kg)
0,9	94457,7	88936,5	91697,1	3904,1	4,3	2,2	0,4	0,4	2,2
3,5	349887,9	348549,6	349218,8	946,3	0,3	8,6	1,8	1,7	9,0
7,0	706417,8	595563,2	650990,5	78386,1	12,0	16,1	3,3	3,7	19,1
14,0	1192613,1	1158404,2	1175508,6	24189,4	2,1	29,1	6,0	8,1	41,3
28,1	2393061,7	2373487,9	2383274,8	13840,8	0,6	59,2	12,1	15,9	81,7
42,1	3779807,1	3710159,1	3744983,1	49248,6	1,3	93,0	19,1	23,0	118,0
56,1	4727975,3	4569874,6	4648924,9	111794,1	2,4	115,5	23,7	32,4	166,3
70,2	5380696,9	5369804,7	5375250,8	7701,9	0,1	133,6	27,4	42,8	219,3
84,2	6292405,5	6989433,6	6640919,5	492873,3	7,4	165,0	33,9	50,3	258,1
112,3	9572390,7	8576791,5	9074591,1	703994,9	7,8	225,6	46,3	66,0	338,4
140,3	9797135,6	8782861,1	9289998,3	717200,4	7,7	230,9	47,4	92,9	476,6

Reator S11									
V _{gas} = 205 mL; V _{água} = 40 mL; M _{solo} = 155 g									
M_Bz	Áreas GC		Média	SD	RSD	C _{gas}	M _{gas}	M _{aq+soil}	C _{solo húmido}
(mg)					(%)	(mg/L)	(mg)	(mg)	(mg/kg)
0,9	111788,9	113021,7	112405,3	871,7	0,8	2,7	0,6	0,3	1,7
3,5	405179,1	449899,6	427539,3	31622,2	7,4	10,5	2,2	1,3	6,9
7,0	819866,5	695477,4	757671,9	87956,4	11,6	18,7	3,8	3,2	16,3
14,0	1410747,6	1327752,0	1369249,8	58686,8	4,3	34,0	7,0	7,1	36,2
28,1	2756489,7	2788949,2	2772719,4	22952,3	0,8	68,9	14,1	13,9	71,5
42,1	4237877,6	4326403,9	4282140,8	62597,5	1,5	106,4	21,8	20,3	103,9
56,1	5657488,4	5537696,0	5597592,2	84706,0	1,5	139,1	28,5	27,6	141,5
70,2	6839637,6	6736994,1	6788315,8	72579,9	1,1	168,7	34,6	35,5	182,3
84,2	8179804,4	9173333,0	8676568,7	702530,8	8,1	215,7	44,2	39,9	204,9
112,3	13077031,9	11997024,3	12537028,1	763680,7	6,1	311,7	63,9	48,3	247,8
140,3	14879788,2	13356603,9	14118196,0	1077053,9	7,6	351,0	72,0	68,3	350,3

Reator S12									
V _{gas} = 205 mL; V _{água} = 40 mL; M _{solo} = 155 g									
M_Bz	Áreas GC		Média	SD	RSD	C _{gas}	M _{gas}	M _{aq+soil}	C _{solo húmido}
(mg)					(%)	(mg/L)	(mg)	(mg)	(mg/kg)
0,9	106070,9	103712,3	104891,6	1667,8	1,6	2,5	0,5	0,4	1,9
3,5	400073,4	413408,5	406740,9	9429,4	2,3	10,0	2,1	1,5	7,5
7,0	809391,9	696426,6	752909,2	79878,5	10,6	18,6	3,8	3,2	16,4
14,0	1427568,7	1402901,7	1415235,2	17442,2	1,2	35,1	7,2	6,8	35,0
28,1	2947234,4	2987983,5	2967608,9	28813,9	1,0	73,7	15,1	12,9	66,4
42,1	4262027,2	4446786,1	4354406,7	130644,3	3,0	108,2	22,2	19,9	102,1
56,1	6018169,3	5807931,2	5913050,2	148660,8	2,5	146,9	30,1	26,0	133,2
70,2	7317141,9	7296953,1	7307047,5	14275,7	0,2	181,6	37,3	32,9	168,7
84,2	8658638,0	9366485,8	9012561,9	500523,9	5,6	224,0	46,0	38,2	196,1
112,3	10694035,4	12919382,0	11806708,7	1573557,7	13,3	293,5	60,2	52,0	266,9
140,3	16134495,9	15227147,3	15680821,6	641592,3	4,1	389,8	80,0	60,3	309,4

Reator S21									
V _{gas} = 205 mL; V _{água} = 40 mL; M _{solo} = 155 g									
M_Bz (mg)	Áreas GC		Média	SD	RSD	C _{gas}	M _{gas}	M _{aq+soil}	C _{solo húmido}
					(%)	(mg/L)	(mg)	(mg)	(mg/kg)
0,9	100964,6	107881,8	104423,2	4891,2	4,7	2,5	0,5	0,4	1,9
3,5	362736,3	375333,7	369035,0	8907,7	2,4	9,1	1,9	1,6	8,4
7,0	807274,4	681491,3	744382,9	88942,1	11,9	18,4	3,8	3,2	16,6
14,0	1439972,8	1278786,2	1359379,5	113976,1	8,4	33,7	6,9	7,1	36,5
28,1	2959248,7	2789871,2	2874560,0	119768,0	4,2	71,4	14,6	13,4	68,8
42,1	4598782,1	4429796,5	4514289,3	119490,9	2,6	112,2	23,0	19,1	97,9
56,1	5822567,9	5742363,1	5782465,5	56713,4	1,0	143,7	29,5	26,6	136,7
70,2	7257691,1	7199471,6	7228581,4	41167,4	0,6	179,7	36,9	33,3	170,8
84,2	8734014,9	9422322,9	9078168,9	486707,3	5,4	225,6	46,3	37,9	194,3
112,3	14051719,9	12855207,8	13453463,9	846061,8	6,3	334,4	68,6	43,6	223,8
140,3	16124909,7	14538777,7	15331843,7	1121564,7	7,3	381,2	78,2	62,1	318,6

Reator S22									
V _{gas} = 205 mL; V _{água} = 40 mL; M _{solo} = 155 g									
M_Bz (mg)	Áreas GC		Média	SD	RSD	C _{gas}	M _{gas}	M _{aq+soil}	C _{solo húmido}
					(%)	(mg/L)	(mg)	(mg)	(mg/kg)
0,9	66936,0	67113,8	67024,9	125,7	0,2	1,6	0,3	0,6	2,8
3,5	291755,3	275441,2	283598,2	11535,8	4,1	7,0	1,4	2,1	10,7
7,0	558610,0	471391,5	515000,7	61672,8	12,0	12,7	2,6	4,4	22,6
14,0	1042654,2	986265,0	1014459,6	39873,2	3,9	25,1	5,2	8,9	45,5
28,1	1903661,3	1856922,5	1880291,9	33049,3	1,8	46,7	9,6	18,5	94,8
42,1	2878728,4	2558711,2	2718719,8	226286,3	8,3	67,5	13,9	28,2	144,8
56,1	3665865,9	3297956,3	3481911,1	260151,4	7,5	86,5	17,7	38,4	196,8
70,2	4035759,6	3944139,5	3989949,5	64785,2	1,6	99,1	20,3	49,8	255,5
84,2	4541685,0	5054049,2	4797867,1	362296,2	7,6	119,2	24,5	59,7	306,3
112,3	6467900,9	6666000,0	6566950,4	140077,2	2,1	163,2	33,5	78,8	404,0
140,3	7805239,8	6908705,1	7356972,5	633945,8	8,6	182,8	37,5	102,8	527,2

Reator S41									
V _{gas} = 205 mL; V _{água} = 40 mL; M _{solo} = 155 g									
M_Bz (mg)	Áreas GC		Média	SD	RSD	C _{gas}	M _{gas}	M _{aq+soil}	C _{solo húmido}
					(%)	(mg/L)	(mg)	(mg)	(mg/kg)
0,9	106102,5	107292,4	106697,4	841,4	0,8	2,6	0,5	0,4	1,8
3,5	391383,9	384080,6	387732,3	5164,2	1,3	9,5	2,0	1,5	7,9
7,0	808609,6	696981,4	752795,5	78933,1	10,5	18,6	3,8	3,2	16,4
14,0	1468169,1	1405842,0	1437005,5	44072,0	3,1	35,6	7,3	6,7	34,5
28,1	2849618,4	2840323,9	2844971,1	6572,2	0,2	70,6	14,5	13,6	69,6
42,1	4108257,1	4333561,8	4220909,5	159314,5	3,8	104,9	21,5	20,6	105,5
56,1	5789003,7	5326014,3	5557509,0	327383,0	5,9	138,1	28,3	27,8	142,5
70,2	6941016,4	6862270,1	6901643,2	55682,1	0,8	171,5	35,2	35,0	179,3
84,2	8455483,3	9105035,7	8780259,5	459302,9	5,2	218,2	44,8	39,4	202,1
112,3	11883167,8	11432964,1	11658065,9	318342,1	2,7	289,8	59,5	52,8	270,8
140,3	13690400,5	13505662,3	13598031,4	130629,6	1,0	338,0	69,4	71,0	363,9

Reator S42									
V _{gas} = 205 mL; V _{água} = 40 mL; M _{solo} = 155 g									
M_Bz (mg)	Áreas GC		Média	SD	RSD	C _{gas}	M _{gas}	M _{aq+soil}	C _{solo húmido}
					(%)	(mg/L)	(mg)	(mg)	(mg/kg)
0,9	84646,8	85748,0	85197,4	778,7	0,9	2,0	0,4	0,5	2,4
3,5	387978,5	352518,7	370248,6	25073,8	6,8	9,1	1,9	1,6	8,4
7,0	782187,7	700203,7	741195,7	57971,4	7,8	18,3	3,8	3,3	16,7
14,0	1517789,3	1406222,0	1462005,7	78890,0	5,4	36,3	7,4	6,6	33,8
28,1	3040946,9	3068694,2	3054820,5	19620,3	0,6	75,9	15,6	12,5	64,1
42,1	4544633,6	4674591,3	4609612,5	91894,0	2,0	114,5	23,5	18,6	95,4
56,1	6064558,1	5841606,5	5953082,3	157650,6	2,6	147,9	30,4	25,8	132,2
70,2	7329059,5	7677849,2	7503454,3	246631,6	3,3	186,5	38,3	31,9	163,6
84,2	9302288,2	10022181,9	9662235,0	509041,7	5,3	240,2	49,3	34,9	179,1
112,3	12372218,8	12057645,6	12214932,2	222436,9	1,8	303,7	62,3	50,0	256,2
140,3	14253690,1	14991104,0	14622397,0	521430,3	3,6	363,5	74,6	65,7	337,1

Reator S61									
V _{gas} = 205 mL; V _{água} = 40 mL; M _{solo} = 155 g									
M_Bz	Áreas GC		Média	SD	RSD	C _{gas}	M _{gas}	M _{aq+soil}	C _{solo húmido}
(mg)					(%)	(mg/L)	(mg)	(mg)	(mg/kg)
0,9	95388,5	95338,6	95363,6	35,3	0,0	2,3	0,5	0,4	2,1
3,5	398947,7	347622,4	373285,1	36292,5	9,7	9,2	1,9	1,6	8,3
7,0	734440,4	633921,2	684180,8	71077,8	10,4	16,9	3,5	3,5	18,2
14,0	1243054,3	1153539,7	1198297,0	63296,4	5,3	29,7	6,1	7,9	40,7
28,1	2472022,9	2565055,4	2518539,1	65783,9	2,6	62,5	12,8	15,2	78,1
42,1	3693700,0	3709374,9	3701537,5	11083,8	0,3	91,9	18,9	23,2	119,1
56,1	4763682,6	4326704,8	4545193,7	308990,0	6,8	112,9	23,2	33,0	169,0
70,2	5286498,0	5667071,7	5476784,8	269106,2	4,9	136,1	27,9	42,2	216,6
84,2	6424657,6	6937108,9	6680883,2	362357,8	5,4	166,0	34,1	50,1	257,1
112,3	8628010,9	8762935,6	8695473,2	95406,2	1,1	216,1	44,3	67,9	348,3
140,3	11397902,7	11191292,7	11294597,7	146095,3	1,3	280,8	57,6	82,7	424,2

Reator S62									
V _{gas} = 205 mL; V _{água} = 40 mL; M _{solo} = 155 g									
M_Bz	Áreas GC		Média	SD	RSD	C _{gas}	M _{gas}	M _{aq+soil}	C _{solo húmido}
(mg)					(%)	(mg/L)	(mg)	(mg)	(mg/kg)
0,9	89308,7	87882,9	88595,8	1008,2	1,1	2,1	0,4	0,4	2,3
3,5	367280,2	314713,4	340996,8	37170,4	10,9	8,4	1,7	1,8	9,2
7,0	597827,3	521698,0	559762,6	53831,5	9,6	13,8	2,8	4,2	21,4
14,0	949301,2	891955,9	920628,5	40549,3	4,4	22,8	4,7	9,4	48,0
28,1	2052142,0	2077760,6	2064951,3	18115,1	0,9	51,3	10,5	17,5	90,0
42,1	2763401,3	2607525,8	2685463,6	110220,6	4,1	66,7	13,7	28,4	145,7
56,1	3369045,0	2965285,5	3167165,2	285501,1	9,0	78,7	16,1	40,0	205,1
70,2	3557892,1	3642059,4	3599975,7	59515,3	1,7	89,4	18,3	51,8	265,7
84,2	4048064,8	4610847,8	4329456,3	397947,7	9,2	107,6	22,1	62,1	318,6
112,3	6685571,2	7039870,9	6862721,0	250527,8	3,7	170,6	35,0	77,3	396,2
140,3	9277380,5	8914489,9	9095935,2	256602,4	2,8	226,1	46,4	93,9	481,7

(página propositadamente em branco)