

# **Tecnologias de Tratamento de Solos Contaminados com Hidrocarbonetos Totais de Petróleo**

**Gabriela Caetano**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em:

**Engenharia Química**

Orientadores: Professora Doutora Isabel Maria Delgado Jana Marrucho Ferreira  
Doutor Remígio de Matos Machado

**Júri**

Presidente: Professor Doutor Henrique Anibal Santos de Matos

Orientador: Professora Doutora Isabel Maria Delgado Jana Marrucho Ferreira

Vogais: Professora Doutora Maria Tereza Angelino Reis

**Outubro 2021**

# Agradecimentos

Durante estes últimos meses foram várias as pessoas que me incentivaram e me apoiaram na realização deste projeto.

Começo por agradecer à minha orientadora Professora Doutora Isabel Marrucho pela dedicação e conhecimentos prestados ao longo deste percurso, para além da sua compreensão e amizade.

Quero agradecer ao Doutor Remígio Machado pela grande ajuda prestada em laboratório, pela sua visão pragmática, conhecimento, disponibilidade, amizade e boa disposição.

Agradeço aos colaboradores do Laboratório de Análises Químicas do IST pela amabilidade de realizar os ensaios de CQO das soluções de lavagem.

Quero também agradecer à Professora Doutora Joana Neiva pelos conselhos oportunos e pela presença e interesse em todo o trabalho desenvolvido e ao Professor Doutor Henrique Matos pelo interesse da temática do projeto.

Agradeço aos colegas de laboratório pela simpatia e auxílio prestado, em especial à aluna de doutoramento Bruna Soares.

Agradeço à Professora Doutora Rosinda Ismael e à Professora Doutora Teresa Reis pela cedência do espaço 'Laboratory of Bench Scale Studies and Analysis' onde realizei a maior parte das experiências.

Quero também agradecer a todos os professores do DEQ, aos quais devo a minha formação científica e técnica.

Agradeço à minha família, em particular aos meus pais e à minha irmã por terem sempre acreditado em mim e pelo apoio incondicional, carinho e compreensão.

## Resumo

Esta dissertação teve como principal objetivo o tratamento e valorização de um solo contaminado com hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) através da simulação de lavagem *ex situ*, designada por *soil washing* de um solo contaminado em laboratório com óleo queimado (5% m/m). Para a solução de lavagem foram utilizados dois surfactantes, um aniônico, dodecil sulfato de sódio (SDS) e um não iônico, monooleato de polioxietileno sorbitano (Tween 80). De seguida, estudou-se e avaliou-se a eficiência de remoção de HTP obtida a partir das duas soluções aquosas de surfactante e otimizaram-se as condições de lavagem alterando vários parâmetros experimentais, como a velocidade de agitação, razão líquido-sólido, número de andares de lavagem, tempo de lavagem e concentração de surfactante. A percentagem de remoção de HTP foi determinada por gravimetria, com auxílio de uma mufla. Além das soluções aquosas de surfactantes também se estudou a eficiência nas lavagens de microespumas compostas pelos mesmos surfactantes e a sua estabilidade. Após a lavagem dos solos, decantou-se e centrifugou-se a solução de lavagem e avaliou-se a possibilidade da sua reutilização em lavagens posteriores. Por outro lado, também se avaliou a eficiência do tratamento dos efluentes com carvão ativado, de modo a averiguar se estes se encontravam em conformidade com os valores limite de emissão das águas residuais industriais com base em testes de CQO.

**Palavras-chave:** Hidrocarbonetos totais de petróleo; lavagem de solo; surfactantes; microespumas; reutilização e reciclagem.

## Abstract

The main objective of this thesis was the treatment and valorization of a contaminated soil with total petroleum hydrocarbons (TPH) through ex-situ soil washing of soil contaminated in the laboratory with burnt oil (5% m/m). For the wash solution, two surfactants were used, one anionic, sodium dodecyl sulfate (SDS) and the other nonionic one, polyoxyethylene sorbitan monooleate (Tween 80). The TPH removal efficiency obtained using two aqueous solutions of the two above mentioned surfactants was studied, proceeding to an optimization of the washing conditions by changing several experimental conditions such as the stirring speed, liquid-solid ratio, number of washing stages, washing time and surfactant concentration. The TPH removal was determined using gravimetry, with the aid of a muffle. In addition to the aqueous solutions of surfactants, the use of microfoams produced using the same surfactants and their efficiency in washing were also studied, considering the stability of the foams. Envisaging the reuse of the washing solution, fresh contaminated soil was contacted with the decanted and centrifuged washing solutions from the previous cycle. On the other hand, the efficiency of activated carbon in the treatment of effluents was also evaluated to verify if they are complying with industrial wastewater legislation.

Keywords: Total petroleum hydrocarbons; soil washing; surfactants; microfoams; reuse and recycling.

# Índice

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Solo.....	3
2.2. Contaminação do solo.....	5
2.3. Metodologia de avaliação e de remediação do solo.....	8
2.4. Técnicas de remediação de solos.....	11
2.4.1. Processos de biorremediação.....	12
2.4.2. Fitorremediação.....	13
2.4.3. Processos Físico-químicos.....	14
2.4.4. Processos Térmicos.....	18
2.4.5 Seleção dos métodos de remediação.....	19
2.5. Tratamento de efluentes.....	21
2.6. Surfactantes.....	22
2.6.1. Concentração micelar crítica.....	23
2.6.2. Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (HLB).....	24
2.6.3. Mecanismos de remoção de hidrocarbonetos.....	25
2.6.4. Critérios de seleção de surfactantes.....	26
2.6.5. Aplicação dos surfactantes na remediação de solos.....	27
2.6.6. Desempenho dos surfactantes.....	31
2.6.7. Espumas e microespumas de surfactantes.....	32
3. Materiais e Métodos.....	36
3.1. Metodologias.....	36
3.2. Caracterização do Solo.....	38
3.2.1. Recolha do solo.....	38
3.2.2. Preparação do solo.....	38
3.2.3. Granulometria.....	38
3.2.4. Porosidade do solo.....	38
3.2.5. Teor de humidade.....	39
3.2.6. Teor de matéria orgânica.....	39
3.2.7. Condutividade elétrica e pH.....	40

3.3. Contaminação do solo .....	40
3.4. Surfactantes .....	40
3.5. Lavagem do solo .....	41
3.6. Formação de espumas e de microespumas de surfactantes .....	42
3.7. Quantificação dos contaminantes removidos .....	43
3.7.1. Tratamento de dados .....	44
3.8. Reutilização da solução de lavagem .....	46
3.9. Tratamento dos efluentes .....	46
4. Resultados e Discussão .....	47
4.1. Caracterização do solo .....	47
4.2. Caracterização dos surfactantes utilizados .....	48
4.3. Espumas e microespumas .....	48
4.4. Lavagem do solo .....	50
4.4.1. Lavagem do solo de Monsanto .....	50
4.4.2. Lavagem do solo de Leiria .....	51
4.5. Reutilização da solução de lavagem .....	68
4.6. Descarga da solução de lavagem .....	69
5. Conclusões .....	71
6. Sugestões para trabalhos futuros .....	73
7. Referências .....	74
Anexo A .....	I
Anexo B .....	II

## Índice de Figuras

Figura 1- Diagrama de Textura do Solo [33, 34].	5
Figura 2- As principais fontes de contaminação registadas na Europa. Traduzido [35].	6
Figura 3- Contaminantes que afetam a matriz do solo da Europa. Traduzido [35].	6
Figura 4- Esquema da metodologia de avaliação e de remediação do solo.	9
Figura 5- Ilustração do processo de funcionamento de bioventing [194].	13
Figura 6- Representação do processo de biosparging. Adaptado [197].	13
Figura 7- Evolução do processo de remediação por pump-and-treat. Adaptado [187].	14
Figura 8- Cobertura de um aterro sanitário com um sistema de multicamadas, adaptado [65].	15
Figura 9- Processo de funcionamento da EVS. Adaptado [198].	15
Figura 10- Sistema de funcionamento do Air sparging [199].	15
Figura 11- Representação esquemática da lavagem de solo on site. Adaptado [71].	17
Figura 12- Tensão superficial, tensão interfacial e solubilidade em função da concentração de surfactante [111].	23
Figura 13- Estrutura das microemulsões A/O e O/A [179].	24
Figura 14- Escala de Griffin [180].	24
Figura 15 - Comportamento do sistema água-surfactante-NAPL [26].	26
Figura 16- Processo de remoção num aquífero contaminado [32].	26
Figura 17- Evolução da morfologia das espumas ao longo do tempo [195].	33
Figura 18- Estruturas da microespuma e da espuma convencional [141].	34
Figura 19- Mapa da área do antigo areeiro de J. Caetano.	36
Figura 20- Mapa da área onde foi retirada a amostra de solo do Parque Florestal de Monsanto junto ao campo de basquetebol.	37
Figura 21- Mapa da área onde foi retirada a amostra de solo do concelho de Leiria.	37
Figura 22- Variação dos valores das variáveis através da representação de um cubo.	45
Figura 23- Condutividade elétrica em função da concentração de SDS em mmol/L.	48
Figura 24- Eficiências de remoção de HTP no solo de Monsanto com soluções de lavagem de Tween 80 (100xCMC) a 150rpm e L/S de 10 em função do tempo.	50
Figura 25- Eficiências de remoção de HTP com água milli-Q e com soluções de lavagem de Tween 80 e SDS em função do tempo.	52
Figura 26- Eficiências de remoção de HTP com soluções de lavagem de Tween 80 e SDS em diferentes concentrações em função do tempo.	53
Figura 27- Eficiências de remoção de HTP com Tween 80 a 100, 150 e 200 rpm em função do tempo.	55
Figura 28- Eficiências de remoção de HTP com SDS a 100, 150 e 200 rpm em função do tempo.	55
Figura 29- Eficiências de remoção de HTP com Tween 80 com L/S de 5, 10 e 15 com alteração da quantidade de líquido em função do tempo.	57
Figura 30 Eficiências de remoção de HTP com SDS com L/S de 5, 10 e 15 com alteração da quantidade de líquido em função do tempo.	57

Figura 31- Eficiências de remoção de HTP com Tween 80 com L/S de 5, 10 e 15 com alteração da quantidade de sólido em função do tempo.....	58
Figura 32- Eficiências de remoção de HTP com SDS com L/S de 5, 10 e 15 com alteração da quantidade de sólido em função do tempo. ....	59
Figura 33- Eficiência de remoção de HTP para lavagens de Tween 80 de 5 horas e de SDS de 2 horas com combinações de L/S de 10 e 15 e de velocidades de agitação de 150 e 200 rpm. ....	60
Figura 34- Valores previstos versus valores observados para a remoção de HTP na lavagem com Tween 80. ....	61
Figura 35- Gráficos de superfície para as eficiências de remoção de HTP a partir de soluções de lavagem de Tween 80 a diferentes velocidades de agitação, razões líquido-sólido e tempos. ....	62
Figura 36- Perfis dos valores otimizados para as experiências de lavagem com Tween 80. ....	63
Figura 37- Valores previstos versus valores observados para a remoção de HTP na lavagem com SDS. ....	64
Figura 38- Gráficos de superfície para as eficiências de remoção de HTP a partir de soluções de lavagem de SDS a diferentes velocidades de agitação, razões líquido-sólido e tempos. ....	65
Figura 39- Perfis dos valores otimizados para as experiências de lavagem com SDS.....	65
Figura 40- Eficiências de remoção de HTP com Tween 80 e SDS a 150 rpm e L/S de 10 e de lavagens sucessivas de 2 horas cada em função do tempo.....	66
Figura 41- Eficiências de remoção de HTP com soluções aquosas e microespumas de Tween 80 e de SDS em função do tempo.....	67
Figura 42- Ilustração das lavagens com microespumas de SDS (à esquerda) e de Tween 80 (à direita) ao fim de 30 minutos de lavagem. ....	68
Figura 43- Eficiências de remoção de HTP do branco, pela reutilização da solução de lavagem com e sem reposição total de Tween 80 e de uma solução de lavagem fresca de Tween 80 ao fim de 24 horas de lavagem. ....	68
Figura 44- Eficiências de remoção de HTP do branco, pela reutilização da solução de lavagem com e sem reposição total de SDS e de uma solução de lavagem fresca de SDS ao fim de 24 horas de lavagem. ....	69
Figura 45- Linearização dos valores de concentração de Tween 80 e de SDS de acordo com a equação pseudo-segunda ordem. ....	II
Figura 46- Linearização dos valores de velocidade de agitação de Tween 80 e de SDS de acordo com a equação pseudo-segunda ordem. ....	II
Figura 47- - Linearização dos valores das razões líquido-sólido de Tween 80 e de SDS de acordo com a equação pseudo-segunda ordem. ....	III



## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Classificação dos solos de acordo com a granulometria [26, 29].	4
Tabela 2- Valores de referência para solos em locais ambientalmente sensíveis ou situados a menos de 30 m de uma massa de água superficial [45].	9
Tabela 3- Valores de referência para solos pouco profundos ou para uma remediação não estratificada do solo [47].	10
Tabela 4- Valores de referência para uma remediação estratificada do solo [47].	10
Tabela 5-Técnicas de remediação da zona insaturada e saturada do solo.	11
Tabela 6- Condições de operação e fases formadas das tecnologias de pirólise, gaseificação e incineração.	19
Tabela 7- Valores limite de emissão (VLE) dos parâmetros de CQO na descarga de águas residuais industriais no sistema público de águas residuais em alguns municípios de Portugal [100, 101, 102, 103].	22
Tabela 8- Tipos de microemulsões formados pela mistura água, óleo e surfactantes.	25
Tabela 9- Propriedades dos surfactantes mais utilizados. Adaptado [108]	29
Tabela 10- Remediação de solos contaminados com óleos através de diferentes soluções de surfactantes.	30
Tabela 11- Remediação de solos contaminados com óleos através de diferentes espumas e microespumas de surfactantes.	35
Tabela 12- Propriedades dos surfactantes utilizados neste trabalho. Adaptado [113].	41
Tabela 13- Variáveis de estudo na eficiência das lavagens de solos.	42
Tabela 14- Caracterização do solo virgem proveniente do Parque Florestal de Monsanto e de Leiria.	47
Tabela 15 - Tempo de meia vida e volume de ar aprisionado nas microespumas de Tween 80 e de SDS.	49
Tabela 16- Valores dos parâmetros da equação de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para os resultados experimentais a diferentes concentrações.	53
Tabela 17- Valores dos parâmetros da equação de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para os resultados experimentais a diferentes velocidades de agitação.	56
Tabela 18- Valores dos parâmetros da equação de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para os resultados experimentais a diferentes razões líquido-sólido, com alteração de volume de líquido.	58
Tabela 19- Valores dos parâmetros da equação de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para os resultados experimentais a diferentes razões líquido-sólido, com alteração da quantidade de sólido.	59
Tabela 20- Estimativa dos efeitos e coeficientes para as experiências de lavagem com Tween 80.	61
Tabela 21- Análise de variância (ANOVA) para as experiências de lavagem com Tween 80.	62
Tabela 22- Estimativa dos efeitos e coeficientes para as experiências de lavagem com SDS.	63
Tabela 23- Análise de variância (ANOVA) para as experiências de lavagem com SDS.	64
Tabela 24- Valores de CQO nas soluções de lavagem de Tween 80 e SDS antes e após o tratamento com carvão ativado.	70

## Lista de Abreviaturas

ACE – Acetona  
AF – Ácidos Fúlvicos  
AH – Ácidos Húmicos  
APA – Agência Portuguesa do Ambiente  
APG – *Alkyl Poly Glucoside*  
AQSS – Solução aquosa de surfactante (*Aqueous surfactant solution*)  
BR – *Brij*  
BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e orto, para e beta xileno  
CMC – Concentração micelar crítica  
COV – Compostos orgânicos voláteis  
CQO – Consumo químico de oxigénio  
CSS – Solo contaminado do local (*Contaminated site soil*)  
CTAB – *Cetrimonium bromide*  
DCB – Diclorobenzeno (*Dichlorobenzene*)  
DNAPL – *Dense Non-Aqueous Phase Liquid*  
EEA – *Environmental European Agency*  
EPA – *Environmental Protection Agency*  
EVS – Extração de vapor do solo  
FR – *Flow rate*  
HEX – Hexano  
HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos  
HTP – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo  
HTTD – *High temperature thermal desorption*  
HUM – Humina  
IP- Ponto Isoelétrico (*Isoelectric Point*)  
IS – Sais inorgânicos (*Inorganic Salts*)  
LNAPL – *Light Non-Aqueous Phase Liquid*  
LTTD – *Low temperature thermal desorption*  
MA – Agitador mecânico (*Mechanical Stirring*)  
MO – Matéria orgânica  
MS – Agitação mecânica (*Mechanical Agitator*)  
NAPL – *Non-Aqueous Phase Liquid*  
PCBs – Policlorobifenilos  
PHE – Fenantreno (*Phenanthrene*)  
PS – Tamanho de partícula (*Particle size*)  
RML – Ramnolípídeos  
RS – Agitador rotativo (*Rotary Shaker*)  
RT – Temperatura ambiente (*Room Temperature*)

SAP– Saponinas

SDBS – *Sodium Dodecylbenzene Sulfonate*

SDS – *Sodium Dodecyl Sulfate*

SH – Substâncias Húmicas

SPEL – Sociedade Portuguesa de Explosivos Lda

TW – Tween

USEPA – Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (U.S. Environmental Protection Agency)

$\epsilon$  - Porosidade.

# 1. Introdução

O crescimento da atividade industrial motivada pelo crescimento demográfico provocou um aumento da exploração e extração de petróleo de forma a suprir as necessidades da população [1]. Assim, começaram a surgir com mais frequência contaminações de petróleo e de seus derivados, decorrentes da atividade antropogénica inadvertida ou deliberada e não controlada destes poluentes, especialmente com proveniência de derrames que ocorrem, durante a extração, transporte, armazenamento e abastecimento e no seu uso e descarga inapropriados [2, 3].

Segundo a JRC Technical reports '*Status of local soil contamination in Europe*' estima a ocorrência de cerca de 2,8 milhões de locais potencialmente contaminados na Europa, com mais de 650 mil locais contaminados já registados nos inventários nacionais e regionais e com cerca de 5000 a ser atualmente remediados [4, 5]. Atualmente já foram remediados mais de 65500 locais na Europa, sendo que mais de 8500 foram remediados nos últimos 5 anos [4].

Em Portugal, a Agência Portuguesa do Ambiente (APA) já identificou 1593 potenciais fontes de contaminação e referenciou 181 locais contaminados com 83 já remediados [5]. Dos locais remediados, destaca-se o Parque das Nações em Lisboa, que outrora era um lugar caracterizado pela degradação, poluição e contaminação generalizada de 340 hectares de terreno e de águas provenientes de uma antiga refinaria de petróleo e de parques para o armazenamento de combustível, de uma unidade de cracking, de uma fábrica de ácido sulfúrico e de um aterro sanitário [6, 7]. No distrito de Aveiro, no Complexo Químico de Estarreja, foi construída uma estrutura de confinamento para os solos contaminados, decorrentes de mais de 50 anos de atividade industrial, que anteriormente se encontravam depositados sobre um solo arenoso, a céu aberto [8]. Em 2015, procedeu-se ao tratamento da vala hidráulica de S. Filipe, que era utilizada para a descarga de efluentes do mesmo complexo [5, 9].

Em Sines, existem atualmente células compostas por mais de 250 mil toneladas de resíduos provenientes da refinação de petróleo, que possuem uma impermeabilização com um metro de argila e tela plástica [9]. Nesta área industrial, pretende-se ainda avançar com projetos de valorização das lamas oleosas que se encontram depositadas em 12 bacias próximas ao complexo [9]. Em Alcanena, no distrito de Santarém, onde se encontram várias empresas relacionadas com a indústria de curtumes, foi instalado um sistema de tratamento de águas residuais e um aterro para lamas inertizadas [9]. No entanto, já existem projetos com o intuito de construir um aterro destinado à descarga de lamas não inertizadas com elevado teor em crómio [9].

No distrito de Setúbal, já foram considerados os terrenos da Quimiparque como um passivo ambiental de intervenção prioritária, tal como os territórios ocupados pela antiga indústria de Siderurgia Nacional [5, 9]. Ainda são referenciadas três zonas do Seixal, nomeadamente os antigos areeiros de J. Caetano e Fernando Branco, a antiga fábrica da SPEL e mais próximo do rio Tejo, o Poço do Talaminho [10].

Em relação aos antigos areeiros de J. Caetano, que motivaram a realização da presente dissertação sobre o tratamento e valorização de solos contaminados, a APA referencia estes antigos areeiros como um passivo ambiental de potencial risco. Este local apresenta uma severa contaminação tanto ao nível do solo como das águas superficiais e do aquífero superior com possibilidade de atingir o aquífero profundo, responsável por abastecer todos os concelhos da península de Setúbal (Almada, Seixal, Sesimbra, Barreiro, Moita, Palmela, Setúbal, Montijo e Alcochete) afetando diretamente mais de um milhão de pessoas [10].

Estas fontes de contaminação criam desequilíbrios ao meio ambiente, afetando a fertilidade do solo, as espécies autóctones e gerando um impacto negativo ao nível económico e social, desvalorizando o local [11, 12]. Por outro lado, a infiltração dos contaminantes nos solos pode atingir os aquíferos utilizados como fontes de abastecimento à população, uma das consequências iminentes da contaminação dos solos dos antigos areeiros de J. Caetano, como descrita acima [12].

A maior parte das remediações de solos em Portugal têm sido realizadas através do confinamento do material contaminado pela construção de aterros sanitários [5]. No entanto, o crescente aparecimento de passivos ambientais nos últimos anos tem fomentado o desenvolvimento de diversas técnicas de remediação biológicas, químicas, físicas e térmicas [3]. Nas técnicas de remediação biológicas inserem-se a biorremediação, que envolve a degradação de poluentes por meio da atividade microbiana e a fitorremediação, que consiste na introdução de plantas nos terrenos afetados com o intuito de remover/reduzir e imobilizar os poluentes orgânicos e inorgânicos [12, 13]. Nos processos físicos-químicos enquadram-se técnicas de extração, oxidação e de lavagem, enquanto nos processos térmicos envolvem o aquecimento do solo a diferentes temperaturas e rácios de oxigénio [14].

No final, o objetivo pretendido é a redução do número de passivos ambientais existentes, escolhendo as técnicas de remediação mais adequadas para cada local, tendo em consideração o tipo de solo e de contaminantes presentes e evitar a formação de novos passivos através da implementação de novas normas.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Solo

Esta secção será dedicada ao solo, no que respeita à sua importância para a vida na Terra, propriedades e características, que são determinantes na forma de atuar perante situações de contaminação.

Em primeiro lugar, pode-se definir solo como um meio poroso, biologicamente ativo, que se desenvolveu na camada superior da crosta terrestre por meio de processos impulsionados por influências biológicas, climáticas, geológicas e topográficas [15].

O solo cumpre funções vitais para a vida na Terra, servindo como meio de produção de biomassa, pela agricultura e florestas, de armazenagem, filtração e transformação de nutrientes, substâncias e água, reservatório de carbono e da biodiversidade, como habitats, espécies e genes [15]. Além disso, o solo também apresenta funções de caráter técnico-industriais, socioeconómicas e culturais, uma vez que é a base de infraestruturas, a fonte de matérias-primas para a construção e energia e como património geológico e cultural, fazendo parte da paisagem e protegendo tesouros arqueológicos e paleontológicos [16].

De acordo com Mateus (2008) a formação do solo é resultado da ação de cinco fatores: clima, organismos, rocha mãe, relevo e tempo de formação. As ações combinadas destes fatores de formação dão origem aos diferentes tipos de solos que podem ser caracterizados através da sua constituição, cor, textura, estrutura, porosidade e consistência [17]. Ao conhecer as características do solo torna-se possível determinar o seu potencial de utilização [17].

### Propriedades do Solo

#### Composição

A constituição do solo é de aproximadamente 50% de uma fração sólida, composta por matéria mineral (45%) e matéria orgânica (5%), 25% de uma fração líquida e a restante por uma fração gasosa [18].

Na fração sólida, a componente mineral predominante são os silicatos,  $\text{SiO}_2$  constituindo aproximadamente 90% da crosta terrestre [19]. Neste grupo destacam-se os silicatos de argila, essencialmente constituídos por aluminossilicatos hidratados, responsáveis pelas principais propriedades do solo [20, 21, 22]. Os aluminossilicatos resultam de uma substituição parcial de átomos de silício,  $\text{Si}^{4+}$ , do  $\text{SiO}_2$ , por  $\text{Al}^{3+}$  na sua estrutura tetraédrica, provocando um défice de cargas por cada substituição [19]. Esta estrutura electrostaticamente desequilibrada conduz à capacidade de adsorção de catiões, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , que são fundamentais, por exemplo, para a nutrição das plantas, evitando dessa forma a sua perda por lixiviação, para além de reter água [20, 22, 23]. Por outro lado, esta parte do solo é responsável pela retenção de contaminantes como metais pesados [20, 22, 23].

A fração de matéria orgânica (MO) é resultante de restos de plantas e de outros organismos em diferentes estágios de decomposição, bem como de substâncias húmicas resultantes de reações de síntese secundárias efetuadas geralmente pelos microrganismos [24, 25]. As substâncias húmicas são divididas, segundo a sua solubilidade no meio, em ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina (HUM) [25]. Os AF são solúveis tanto em meio alcalino como em meio ácido e representam a maior parte da MO. Os AH são solúveis em meio alcalino, mas insolúveis em meio ácido [25]. Estas duas frações apresentam grupos carboxílicos que permitem uma forte interação eletrostática com as argilas complexadas com catiões, permitindo a estabilização da MO e responsáveis pelas propriedades físico-químicas e fertilidade do solo [25]. A fração de HUM é insolúvel tanto em meio alcalino como em meio ácido, possuindo baixa capacidade de reação, porém a sua elevada hidrofobicidade possibilita uma forte associação com a matéria inorgânica. Estas frações da matéria orgânica são formadas por polissacarídeos, aminoácidos e lípidos, em proporções variadas, servindo como fonte energética para microrganismos alojados no solo.

A fração líquida do solo é uma solução aquosa constituída por substâncias orgânicas e inorgânicas. É de salientar que a presença de iões  $H^+$  e  $OH^-$  na fase aquosa vão afetar diretamente o pH do solo e conseqüentemente a disponibilidade de nutrientes [26].

A fração gasosa apresenta uma composição variável, de acordo com os gases produzidos e consumidos pelas raízes das plantas, animais e de microrganismos, sendo predominantemente constituída por  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  e vapor de água [27].

### Classificação do solo

Em relação à textura do solo, esta pode ser classificada consoante o teor de argila, silte e areia presentes [28]. Estas frações texturais são identificadas de acordo com as dimensões dos grãos do solo como se apresenta na Tabela 1, segundo a escala de Atterberg [26, 29].

Tabela 1 - Classificação dos solos de acordo com a granulometria [26, 29].

Classificação do Solo	Diâmetro dos grãos (mm)
<b>Cascalho</b>	> 2,0
<b>Areia Grossa</b>	0,2 - 2,0
<b>Areia Fina</b>	0,04 - 0,2
<b>Silte</b>	0,002 - 0,04
<b>Argila</b>	< 0,002

A fração fina do solo é constituída pelo conjunto silte e argila, enquanto a fração mais grosseira é composta pelo cascalho e areia [30]. De acordo com a literatura, quando um solo é composto por uma porção inferior ou igual a 15% de fração fina é classificado como arenoso, entre 15% a 35% é classificado com textura intermédia, entre 35-60% como solo argiloso e

quando o teor de argila é superior a 60% é classificado como um solo de textura muito argilosa [31].

As propriedades de transporte de massa e de retenção de água são determinadas pela textura solo [28]. Ao comparar um solo argiloso com um arenoso, verifica-se que o primeiro apresenta um elevado volume de poros, apresentando conseqüentemente uma maior porosidade, com predomínio de microporos e de partículas de menores dimensões do que o solo arenoso, o que faz aumentar a sua capacidade de retenção de água e diminuir a sua permeabilidade [29, 32].

A classificação do solo pode ser efetuada ainda com recurso ao diagrama representado pela Figura 1, que separa as várias classes de solos por linhas definidas, embora as suas propriedades não se alterem de forma brusca nessas fronteiras [28].

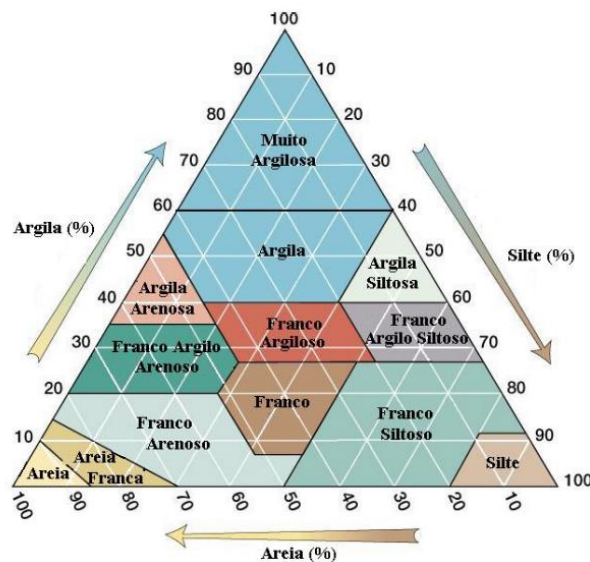


Figura 1- Diagrama de Textura do Solo [33, 34].

## 2.2. Contaminação do solo

Nesta secção começa-se por abordar as principais proveniências e os tipos de contaminantes mais frequentemente encontrados em passivos ambientais. De seguida, faz-se referência aos mecanismos que ocorrem durante a migração dos contaminantes de HTP ao longo das camadas do solo.

Segundo a Agência Europeia do Ambiente (EEA) [35], a contaminação do solo tem origem predominantemente da eliminação inadequada de resíduos (38,1%) e de processos industriais e comerciais, como de extração mineira e de produção de petróleo (34,0%). Em percentagens inferiores têm-se o armazenamento inadequado de óleos e de produtos químicos obsoletos (10,7%), uma fração designada como 'outros', que inclui contaminações de fontes diversas (campos de tiro), atividade agrícola e ETAR's (8,1%) e uma fração de 7,9% de derrames



provenientes do transporte de combustíveis e de outras matérias perigosas, como está representada através da Figura 2 [35].

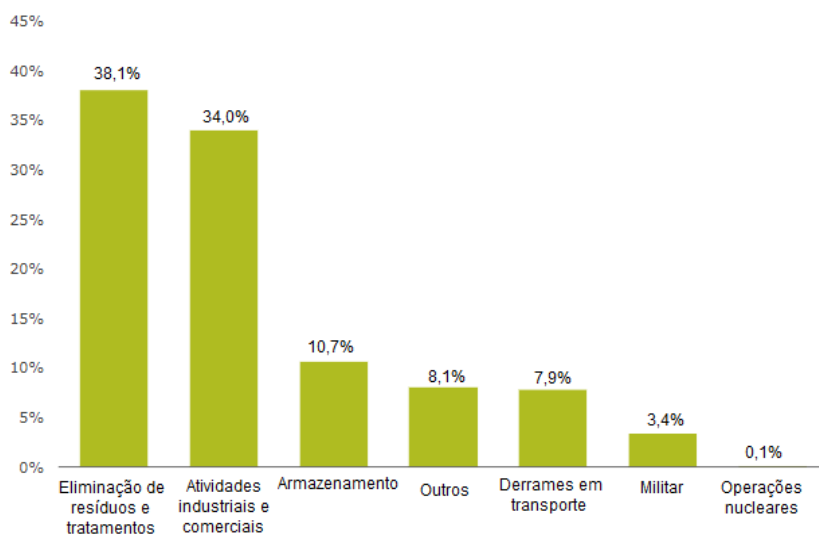


Figura 2- As principais fontes de contaminação registadas na Europa. Traduzido [35].

De acordo com a EEA, a partir das fontes de contaminação, os solos da Europa são maioritariamente atingidos por metais pesados e por óleos minerais como representado na Figura 3, para além de outras frações menos significativas como fenóis e cianetos [35].

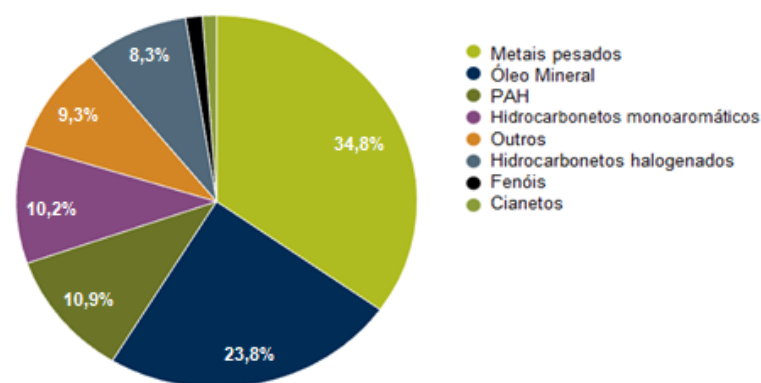


Figura 3- Contaminantes que afetam a matriz do solo da Europa. Traduzido [35].

A Figura 3 permite também concluir que a fração referente aos contaminantes de HTP é a mais representativa, visto que engloba os óleos minerais (23,8%), também designados por hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos cicloalifáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (10,9%) e hidrocarbonetos monoaromáticos (10,2%), que incluem benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) [3]. Para além destes, o grupo de HTP também inclui os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos halogenados (8,3%) e o grupo dos fenóis (1,4%), pertencente aos asfaltenos. Desta forma, a contaminação por HTP representa mais de metade das contaminações identificadas na Europa [35].

Dada a dimensão da contaminação de solos provocados pelos hidrocarbonetos totais de petróleo, é relevante analisar como estes processos ocorrem para se entender à posteriori como remediar estes locais.

Numa situação de contaminação, os hidrocarbonetos sofrem um conjunto de processos de transferência e de degradação que afetam a sua mobilidade e destino [36]. Os processos de transferência envolvem a transposição do contaminante sem alteração da sua estrutura química, abrangendo fenómenos como a volatilização, absorção, adsorção, lixiviação e solubilização [12, 36, 37]. Enquanto os processos de degradação cingem-se na alteração da estrutura do contaminante por processos de ação microbiana, químicos e de metabolismo [12]. A representatividade de cada um destes processos durante a contaminação vai depender da natureza dos contaminantes e das características do solo.

Em termos das propriedades dos contaminantes de HTP, geralmente, os compostos com cadeias de carbono mais curtas são mais voláteis, como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) com pontos de ebulição entre 80-140°C. Em contrapartida, compostos com cadeias mais longas, como os óleos lubrificantes, apresentam pontos de ebulição na faixa de 400 a 510°C [38]. O elevado número de carbonos deste grupo de compostos confere um elevado peso molecular e uma elevada densidade que se reflete no aumento da viscosidade, dificultando a sua solubilidade e mobilidade na matriz do solo.

Numa contaminação do solo com hidrocarbonetos, independentemente da fonte, estes começam por se infiltrar na matriz do solo devido às forças de gravidade e capilaridade. Numa primeira camada do solo, acima da zona capilar, os hidrocarbonetos alifáticos de menor massa molecular tendem a ser volatilizados formando a fase de vapor que ocupa os poros e interstícios do solo [39]. A restante fração dos contaminantes pode ser dissolvida na água, ocupando parcialmente os poros do solo, podendo ser posteriormente evaporada, absorvida pela vegetação ou pelos microrganismos, adsorvida pelas partículas do solo ou fazer parte da fração livre de hidrocarbonetos, continuando a sua trajetória por infiltração e percolação, derivada da sua imiscibilidade com a água formando o líquido de fase não aquosa (NAPL) [3, 39, 40].

A fração dos contaminantes adsorvidos pelas partículas do solo aumenta com o teor de MO e de minerais de argila do solo e com o caráter hidrofóbico dos contaminantes [3, 26]. Contudo, visto que a adsorção é geralmente um fenómeno reversível é possível a dessorção do contaminante do meio poroso [41].

A fração livre de hidrocarbonetos, NAPL, pode ser subdividida de acordo com a sua densidade [26, 39, 42]. A fração de hidrocarbonetos que apresentam uma densidade inferior à da água são designados de Fase Líquida Não-Aquosa Leve (LNAPL), e caso apresentem uma densidade superior são chamados de Fase Líquida Não-Aquosa Densa (DNAPL) [3, 26, 39, 42]. O primeiro grupo engloba a maior parte dos hidrocarbonetos totais de petróleo, como diesel e óleos lubrificantes [42, 43]. O segundo abrange maioritariamente compostos halogenados como o percloroetileno e clorofórmio [43].

Na zona insaturada do solo, o aumento do teor de humidade reduz o transporte dos contaminantes presentes na fase de vapor e a retenção dos hidrocarbonetos nas partículas e interstícios do solo [36]. Segundo Fine e Graber, a água é fortemente retida na matriz do solo, reduzindo a sua porosidade efetiva, com conseqüente diminuição do aprisionamento físico da fase NAPL nos poros e nas partículas do solo [36]. Portanto, solos com menor humidade favorecem o transporte da NAPL, aumentando a área abrangida pela contaminação [36].

Caso a contaminação chegue ao nível freático, os contaminantes apresentam diferentes comportamentos dependendo das suas características. Os LNAPL, por serem menos densos do que a água tendem a posicionar-se na parte superior do aquífero enquanto os DNAPL tendem a acumular-se no fundo do aquífero [42].

Quando os DNAPL's chegam à zona saturada de solo, cujos poros se encontram totalmente preenchidos por água, eles precisam de superar a pressão de entrada derivada da tensão interfacial DNAPL-água [26]. Esta pressão é amplificada em solos argilosos, que apresentam um tamanho de partícula menor. Portanto, quando o contaminante se depara com uma camada de partículas mais finas tende-se a deslocar horizontalmente, acumulando-se até que a camada de DNAPL seja suficientemente volumosa para que vença a pressão de entrada [26].

Em todas as contaminações por hidrocarbonetos de petróleo são produzidos efeitos tóxicos para os seres humanos e animais, causando problemas de saúde, podendo ser letais consoante a natureza dos poluentes e de acordo com o modo, grau e tempo de exposição [3].

### 2.3. Metodologia de avaliação e de remediação do solo

Dado os problemas gerados pela contaminação de HTP, torna-se necessário prevenir o aparecimento de novos passivos ambientais, criando leis que regulem as concentrações de contaminantes nos efluentes e nos resíduos perigosos descartados pelo setor industrial e comercial, assim como estipular medidas de segurança para garantir um adequado armazenamento e transporte de substâncias perigosas, evitando derrames acidentais. Para os locais já afetados deve-se proceder à sua remediação de forma a não causar prejuízos.

Antes de iniciar qualquer processo de remediação de solos, existem um conjunto de procedimentos à priori que são fundamentais para garantir o sucesso da operação. A primeira fase corresponde a uma avaliação preliminar do risco da contaminação do solo, em que se procede ao preenchimento de um formulário da entidade reguladora do país em questão, neste caso a APA, que irá emitir uma declaração que classifica qualitativamente o risco, como potencial baixo, médio ou elevado. A classificação será feita inicialmente com base em dados históricos do local, como a sua atividade industrial e comercial, relatórios e mapas que caracterizem a zona, e se necessário, deslocação ao local para a recolha de mais informação, de forma visual e com recurso a equipamentos e métodos geofísicos [5, 44].

Para situações identificadas de risco potencial médio ou elevado é elaborado um estudo de avaliação exploratória da qualidade do solo para confirmação da existência do risco inaceitável para o ambiente e/ou para a saúde humana. Esta fase envolve a recolha de amostras de solo em pontos estratégicos do terreno para a sua caracterização e para identificar, quantificar e localizar os contaminantes, quer em extensão como em profundidade através de uma modelação matemática. [45]. Na fase de investigação detalhada são determinadas as principais fontes de contaminação, os tipos de contaminantes e a trajetória, recetores e vias de exposição atingidos [45]. Além disso, os valores das concentrações dos contaminantes obtidos através da análise quantitativa do solo são comparados com os valores de referência, permitindo conhecer o risco real para a saúde humana e para o ambiente [45]. Na Figura 4 é apresentado um resumo esquemático da metodologia geral de atuação.

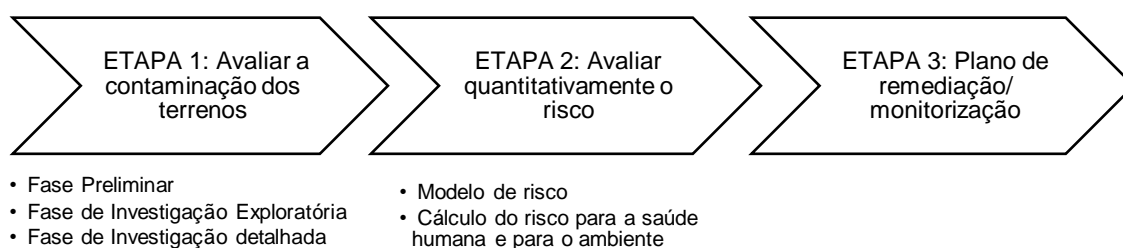


Figura 4- Esquema da metodologia de avaliação e de remediação do solo.

Nos últimos anos, a APA tem se baseado nos valores de referência das Normas de Ontário “*Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario*”, para avaliar a necessidade de intervenção dos terrenos nacionais [46, 47]. Os valores de referência para os teores de hidrocarbonetos de petróleo variam consoante o tipo e utilização do terreno e se há recurso ou não de águas subterrâneas, como se encontra nas Tabelas 2, 3 e 4.

Tabela 2- Valores de referência para solos em locais ambientalmente sensíveis ou situados a menos de 30 m de uma massa de água superficial [45].

Contaminante	Valores de referência (mg/kg peso seco)		
	Com utilização de água subterrânea		Sem utilização de água subterrânea
	Uso agrícola	Uso urbano/ industrial/ comercial	Uso urbano/ industrial/ comercial
Hidrocarbonetos de petróleo C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> <sup>a</sup>	17	25	25
Hidrocarbonetos de petróleo C <sub>11</sub> -C <sub>16</sub>	10	10	10
Hidrocarbonetos de petróleo C <sub>17</sub> -C <sub>34</sub>	240	240	240
Hidrocarbonetos de petróleo C <sub>35</sub> -C <sub>50</sub>	120	120	120

<sup>a</sup> A fração C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> não inclui os compostos BTEX

Tabela 3- Valores de referência para solos pouco profundos ou para uma remediação não estratificada do solo [47].

Contaminante	Valores de referência (mg/kg peso seco)			
	Com utilização de água subterrânea		Sem utilização de água subterrânea	
	Uso agrícola/ urbano	Uso industrial/ comercial	Uso urbano	Uso industrial/ comercial
<b>Hidrocarbonetos de petróleo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub></b>	(65) <sup>b</sup> 55	(65) 55	(65) 55	(65) 55
<b>Hidrocarbonetos de petróleo C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub></b>	(150) 98	(250) 230	(150) 98	(250) 230
<b>Hidrocarbonetos de petróleo C<sub>17</sub>-C<sub>34</sub></b>	(1300) 300	(2500) 1700	(1300) 300	(2500) 1700
<b>Hidrocarbonetos de petróleo C<sub>35</sub>-C<sub>50</sub></b>	(5600) 2800	(6600) 3300	(5600) 2800	(6600) 3300

Tabela 4- Valores de referência para uma remediação estratificada do solo [47].

Contaminante	Valores de referência (mg/kg peso seco)			
	Com ou Sem utilização de água subterrânea			
	Uso urbano		Uso industrial/ comercial	
	Solo superficial	solo subsuperficial	Solo superficial	solo subsuperficial
<b>Hidrocarbonetos de petróleo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub></b>	(65) 55	(65) 55	(65) 55	(65) 55
<b>Hidrocarbonetos de petróleo C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub></b>	(150) 98	(150) 98	(250) 230	(250) 230
<b>Hidrocarbonetos de petróleo C<sub>17</sub>-C<sub>34</sub></b>	(1300) 300	(7200) 5800	(2500) 1700	(7200) 5800
<b>Hidrocarbonetos de petróleo C<sub>35</sub>-C<sub>50</sub></b>	(5600) 2800	(8000) 6900	(6600) 3300	(8000) 6900

Ao comparar os valores de referência para o teor das diferentes gamas de hidrocarbonetos, observa-se uma menor tolerância para os locais ambientalmente sensíveis, ou seja, que se insiram a menos de 30 metros do limite de uma área classificada como 'área protegida' no Sistema Nacional de Áreas Classificadas (SNAC) ou solos que tenham um pH inferior a 5 ou superior a 11, e locais situados a menos de 30 metros de uma massa de água superficial (Tabela 2) [47]. Para solos pouco profundos, isto é, solos em que mais de um terço do terreno apresenta um conjunto de camadas de solo igual ou inferior a 2 metros acima da rocha mãe, excluindo a camada superficial, verifica-se uma maior tolerância das concentrações de hidrocarbonetos, principalmente quando o solo se destina para o uso industrial e comercial (Tabela 3) [47]. Contudo, para situações cuja contaminação se tenha propagado verticalmente a uma profundidade superior a 1,5 metros, a remediação do solo pode ser realizada em toda a sua profundidade ou de forma estratificada, distinguindo o solo superficial ( $\leq 1,5$  metros de profundidade) de solo subsuperficial ( $> 1,5$  metros de profundidade), como evidenciado na Tabela 4 [47].

<sup>b</sup> Os valores dentro de parêntesis fazem referência a solos de textura média e fina. Os valores para os solos de textura grosseira estão sem parêntesis. Quando não existem parêntesis, os valores referem-se a todos os tipos de solo.

## 2.4. Técnicas de remediação de solos

Ao seguir a metodologia de avaliação presente na secção anterior, e se concluir que um dado terreno apresenta uma contaminação que coloca em risco a saúde humana e/ou o ambiente, é criado um sistema de suporte à decisão (SSD) que analisa as possíveis alternativas de remediação [5, 44]. Este sistema de suporte tem em consideração o impacto que a atuação da(s) técnica(s) de remediação escolhida(s) terão na redução do risco no recetor, os recursos que serão necessários, como energia, água e espaço despendidos e o tempo e custos requeridos pelas diversas fases que compõem o(s) processo(s) escolhidos, de preparação, operação e manutenção [3, 44].

As técnicas de remediação podem ser classificadas segundo os processos tecnológicos utilizados: biológicas, físico-químicas e térmicas. Estas técnicas podem ser efetuadas *in situ*, ou seja, o material contaminado é tratado no próprio local, sem recorrer à mobilização e/ou remoção do solo, ou *ex situ*, que envolve a escavação ou a bombeamento de águas subterrâneas com respetivo transporte e tratamento que pode ser *on-site* ou *off-site* [3].

Por outro lado, algumas das técnicas de remediação são adequadas para o tratamento da zona insaturada do solo, isto é, acima do nível freático, enquanto outras para o tratamento da zona saturada do solo, abaixo do nível freático. A distinção da zona de tratamento de cada técnica, como o seu método de atuação, *in situ* ou *ex situ*, encontra-se resumido na Tabela 5.

Tabela 5-Técnicas de remediação da zona insaturada e saturada do solo.

Técnicas de remediação		<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>	Zona insaturada	Zona saturada	
<b>Biológicos</b>	Biorremediação	Landfarming		☑	☑	
		Land treatment	☑		☑	
		Bioventing	☑		☑	
		Biosparging	☑			☑
		Biopilhas		☑	☑	
		Atenuação natural monitorizada	☑		☑	☑
		Fitorremediação	☑	☑	☑	
<b>Físico-Químicos</b>	Pump-and-treat	☑			☑	
	Extração de vapor	☑		☑		
	Air sparging	☑			☑	
	Soil flushing	☑		☑		
	Soil washing		☑	☑		
	Separação eletrocinética	☑		☑	☑	
	Solidificação e estabilização	☑		☑		
<b>Térmicos</b>	Dessorção térmica	☑	☑	☑		
	Incineração		☑	☑		
	Gaseificação		☑	☑		
	Pirólise		☑	☑		

### 2.4.1. Processos de biorremediação

Os processos de biorremediação envolvem a degradação de hidrocarbonetos através da atividade microbiana formando CO<sub>2</sub>, água e outras substâncias geralmente menos tóxicas que as originais [48]. Os processos de biorremediação podem ser fomentados através da bioestimulação, que pode incluir o arejamento do solo e a adição de nutrientes ou de outras substâncias que estimulem a atividade microbiana ou através da bioadição que envolve na adição de microrganismos endógenos ou exógenos no terreno [12].

As técnicas que se enquadram neste processo são: *landfarming*, *land treatment*, *bioventing*, *biosparging*, biopilhas e atenuação natural monitorizada.

#### Landfarming e land treatment

A técnica de *landfarming* consiste na degradação de hidrocarbonetos através da biodegradação auxiliada pela microbiota nativa do solo num ambiente aeróbio favorecido pela escavação do solo, sobre uma tela impermeabilizada com recolha de lixiviados [49, 50].

Esta tecnologia tem a vantagem de permitir o tratamento de um elevado volume de resíduos, porém apenas a baixa profundidade, cerca de 1,5 metros, com eventualidade de emissão de COV's para a atmosfera, para além de exigir áreas extensas para o tratamento.

O *land treatment* é uma técnica *in situ* muito similar à técnica de *landfarming*, com revolvimento periódico do solo até 0,5 metros de profundidade [50, 51]. Porém esta é desprovida da recolha de lixiviados, aumentando o risco da transferência dos contaminantes para as áreas envolventes [51, 52].

#### Biopilhas

As biopilhas são uma variação da técnica de compostagem, mas com menor teor de matéria orgânica, atingindo temperaturas abaixo da faixa termofílica de 50-65°C [28]. Este método envolve a escavação e transporte do solo contaminado para um local previamente equipado com mantas impermeabilizadas, onde serão construídas as pilhas, de 2-3 metros de altura e de 5-10 metros de comprimento, com um sistema de arejamento integrado [28, 53]. Geralmente, as pilhas também são cobertas com um material impermeável para evitar a influência de intempéries naturais e a libertação de COV's para a atmosfera [2].

Esta técnica tem a vantagem de ser simples de implementar, com um risco reduzido da migração de lixiviados e com possibilidade de ser melhorada com adição de nutrientes e corretores químicos. Porém, esta técnica acarreta custos associados à escavação e transporte do solo e necessita do monitoramento da humidade, temperatura, pH e teor de oxigénio das pilhas de solo para um bom controlo do processo [2, 28].

## Bioventing e biosparging

Os processos de *bioventing* e *biosparging* são métodos *in situ* que envolvem a injeção forçada de ar enriquecido com oxigênio e nutrientes na zona insaturada e saturado do solo, respetivamente [11, 54]. As Figuras 5 e 6 representam os dois processos de funcionamento.

Uma das vantagens destas técnicas é de dispensar a extração e tratamento de gases, uma vez que a taxa de ar injetado no solo é apenas a suficiente para estimular a atividade microbiana, sem envolver a mobilização de contaminantes. Contudo, há necessidade de monitorizar a eventual libertação de gases para ajustar a taxa de arejamento. É de referir que este processo não é adequado no tratamento de solos pouco permeáveis ou argilosos.

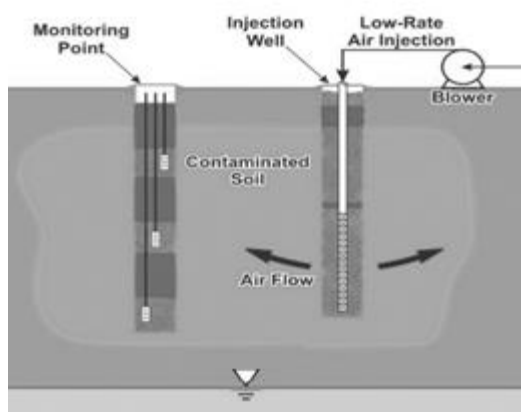


Figura 5-Illustração do processo de funcionamento de bioventing [194].

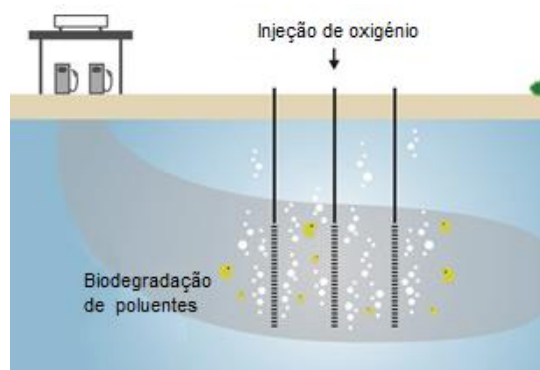


Figura 6-Representação do processo de biosparging. Adaptado [197].

## Atenuação natural monitorizada

A atenuação natural é o termo usado para designar os vários processos que ocorrem no solo de forma natural, como a biodegradação, a volatilização, a dispersão, a diluição e a adsorção [2, 44]. A técnica de atenuação natural monitorizada consiste em monitorizar a atividade resultante destes fenómenos naturais através de amostragens, análises e modelações da evolução da descontaminação do terreno, com adição de fertilizantes à base de nitrogénio e/ou fósforo nos locais críticos [44]. Este processo corresponde a uma remediação passiva do solo, visto que não introduz maquinaria no terreno, devendo ser realizado em paralelo com outras tecnologias de remediação [55].

### 2.4.2. Fitorremediação

A fitorremediação é uma técnica que consiste na introdução de espécies vegetais nos locais afetados. As plantas em conjunto com os microrganismos associados promovem a remoção/ redução e imobilização dos contaminantes tanto em meio sólido, líquido e gasoso [56, 57, 58]. O método também pode ser estendido em *ex situ* havendo a recolha das plantas para uma incineradora [59, 60].



A fitorremediação baseia-se nas capacidades naturais de extração, filtração, estabilização, degradação e volatilização que as plantas possuem para o tratamento de contaminantes orgânicos e de metais pesados presentes no solo [13, 53, 57, 61]. Por outro lado, esta técnica também se apropria das capacidades de estimulação e de degradação que a microbiota associada à espécie vegetal proporciona [62].

A escolha das plantas para o local afetado incidem na sua capacidade de acumulação dos contaminantes pretendidos, na sua taxa de crescimento e de produção de biomassa com alto rendimento [60, 63]. Infelizmente, a maioria das plantas acumuladoras conhecidas são de crescimento lento e de pequeno porte, produzindo uma pequena quantidade biomassa [60].

### 2.4.3. Processos Físico-químicos

Os processos físico-químicos baseiam-se na transferência de contaminantes recorrendo a processos de destruição, transformação ou de extração.

As técnicas que se enquadram neste processo são: *pump-and-treat*, barreira de contenção, extração de vapor, *air sparging*, *soil flushing*, *soil washing*, oxidação/redução, separação eletrocinética e solidificação e estabilização.

#### Pump-and-treat

O *pump-and-treat* é um processo que consiste bombear e extrair as águas contaminadas da zona saturada do solo para a superfície através de poços de extração, sendo de seguida tratada numa unidade instalada no local e posteriormente devolvida ao lençol freático, como representado na Figura 7.

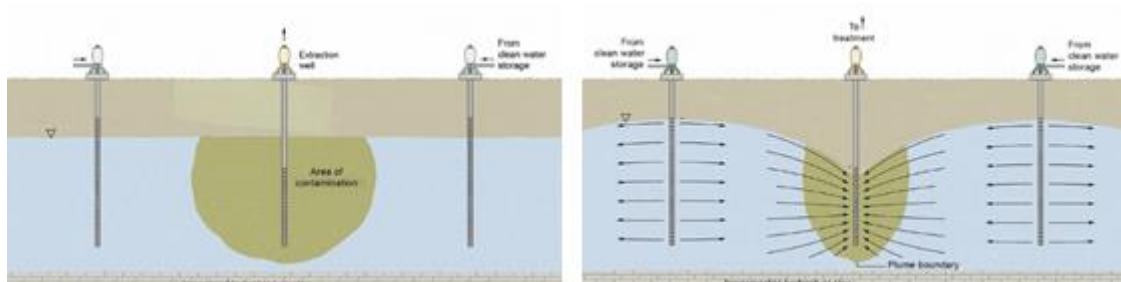


Figura 7- Evolução do processo de remediação por *pump-and-treat*. Adaptado [187].

A principal vantagem deste método é impedir a migração de plumas de contaminação dissolvidas na água subterrânea. No entanto, este método exige a instalação de tanques de tratamento de grandes dimensões à superfície, para receber as águas contaminadas e não é adequado no tratamento de solos com baixa condutividade hidráulica ou com elevada heterogeneidade.

## Barreiras de contenção

As barreiras de contenção, como as *slurry wall* (paredes de lama) e os aterros sanitários são utilizados para imobilizar e isolar o meio contaminado do meio circundante, recorrendo a um material impermeável, como aço, bentonita, cimento ou uma tela impermeabilizadora, de forma a impedir a migração dos poluentes, e de uma cobertura [64]. Na Figura 8 está ilustrada uma possível cobertura para evitar a fuga de gases formados.

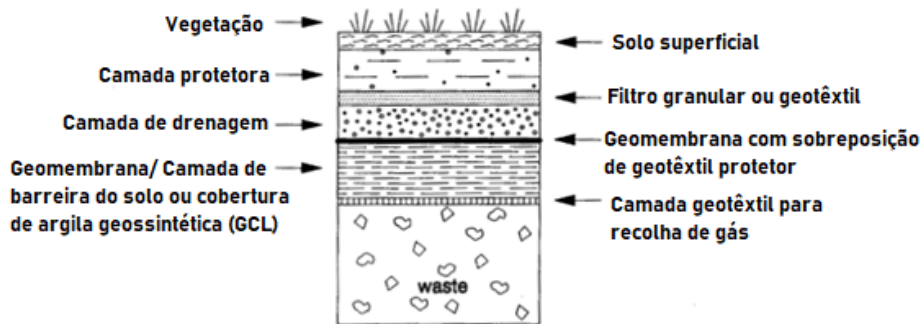


Figura 8- Cobertura de um aterro sanitário com um sistema de multicamadas, adaptado [65].

## Extração de vapor do solo (EVS) e air sparging

As tecnologias de extração de vapor do solo (EVS) e de *air sparging* são utilizados para remover compostos voláteis e semi-voláteis que se encontrem na zona insaturada e saturada do solo, respetivamente, através da injeção forçada de ar [2, 66]. Ao contrário das técnicas de *bioventing* e *biosparging*, nestes processos a injeção de ar é realizada por excesso, permitindo também a biodegradação aeróbia. Porém, para o caso do processo de *air sparging*, o principal objetivo é a dessorção e volatilização dos contaminantes presentes nas águas subterrâneas, mobilizando-os para a zona insaturada do solo. No processo de EVS, há uma indução de fluxo controlado de ar e de fluido no solo, facilitando a saída dos contaminantes da zona insaturada através de um sistema de extração a vácuo [67].

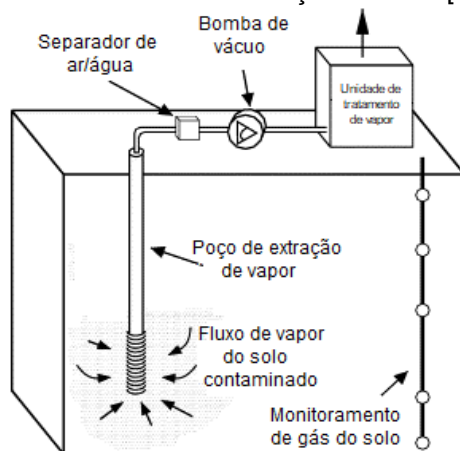


Figura 9- Processo de funcionamento da EVS. Adaptado [198]

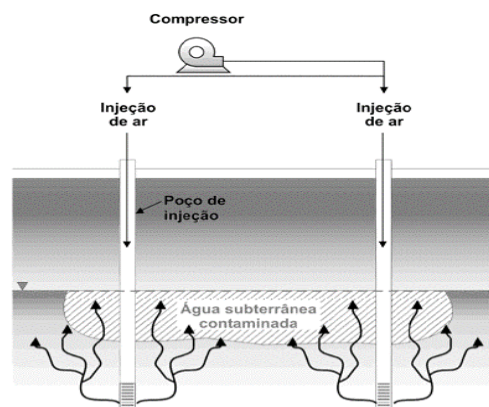


Figura 10- Sistema de funcionamento do *Air sparging* [199].

Por fim, o fluido contaminado segue para uma unidade de tratamento para a remoção dos poluentes antes de serem lançados para a atmosfera como ilustrado na Figura 9. Geralmente, a aplicação conjunta destas duas técnicas *in situ* permitem uma boa eficácia da remoção dos compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, porém com baixa eficiência no tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos de elevado peso molecular ou com metais pesados [2, 67].

### Soil flushing

O *soil flushing* ou também conhecido por lavagem de solo *in situ* é uma técnica de remediação que envolve a injeção ou infiltração de um fluido na zona não saturada do solo de forma a auxiliar a libertação e dissolução dos contaminantes adsorvidos no solo para a solução de lavagem. A solução aquosa pode ser constituída por nutrientes, para favorecer a atividade de bactérias oxidantes, ácidos ou bases para o controlo do pH e para o favorecimento de fenómenos de quelação e/ou de troca catiónica no tratamento de metais pesados e/ou por surfactantes para a remoção dos contaminantes orgânicos [68, 69]. No final, a solução de lavagem contaminada é extraída por um poço de extração e segue para uma unidade de tratamento de forma a evitar novas contaminações [21].

### Soil washing

O método de lavagem de solo *ex situ* é utilizado para a remoção de contaminantes orgânicos voláteis, semi-voláteis e não voláteis, inorgânicos, radioativos e de metais pesados. Esta tecnologia recorre a um pré-tratamento que consiste na separação granulométrica do solo, separando a fração mais fina do solo ( $d < 2\text{mm}$ ), que está associada à maior parte da contaminação para a lavagem, enquanto a fração mais grosseira do solo, que corresponde à porção mais limpa, poderá permanecer no local ou ser encaminhada para outro tipo de tratamento menos refinado [44, 68].

O material de granulometria fina é conduzido para uma estação de tratamento onde é lavado com uma solução aquosa que poderá levar agentes lixivantes básicos, surfactantes, reguladores de pH ou agentes quelantes, consoante o tipo de contaminação presente. No final, os contaminantes são transferidos para a solução de lavagem que é posteriormente tratada. O solo e sedimentos tratados podem ser devolvidos ao local se os critérios ambientais específicos do local forem atendidos [70]. Enquanto o fluido de lavagem contaminado é tratado, podendo ou não ser reutilizado. Na secção 2.5. será abordada os diferentes tipos de tratamento de efluentes industriais. O processo de *soil washing* encontra-se resumido na Figura 11.

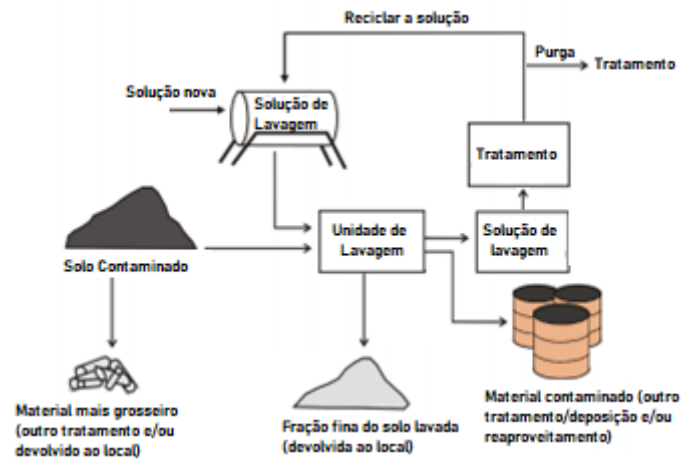


Figura 11- Representação esquemática da lavagem de solo *on site*. Adaptado [71].

## Oxidação química

A oxidação química baseia-se na adição de agentes oxidantes no solo, promovendo a conversão dos contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no solo e nas águas subterrâneas em compostos menos nocivos para o ambiente por via de reações de oxidação-redução [2, 44, 72, 73].

Neste método almeja-se atingir a mineralização, com produtos finais de CO<sub>2</sub>, água e eventualmente algum heteroátomo presente na molécula a degradar [72, 73]. Contudo, o processo de degradação dos poluentes é normalmente uma reação por etapas, o que pode gerar a formação de compostos intermediários mais tóxicos que os originais [72, 73, 74]. Além disso, a oxidação química apresenta outros inconvenientes como a baixa seletividade, dependência da composição e condições do meio (teor de matéria orgânica, pH, temperatura, oxigénio dissolvido) [72].

Nos agentes oxidantes mais utilizados para a remediação, têm-se o peróxido de hidrogénio ou o Fenton (peróxido de hidrogénio catalisado) que permitem boas eficiências através da formação do radical OH<sup>•</sup>. Os permanganatos de potássio/sódio apresentam menores capacidades oxidantes em relação aos primeiros compostos, pela não formação de radicais livres, porém eficazes na degradação de poluentes orgânicos com ligações duplas, grupos aldeído ou de hidróxido [72, 75, 76]. Por último, os persulfatos que são utilizados em conjunto com uma fonte calor, luz ou catalisadores metálicos, formam radicais livres que oxidam os compostos orgânicos [21, 72, 77, 78].

## Remediação eletrocinética

O processo de separação eletrocinética consiste na aplicação de uma corrente elétrica de baixa intensidade através de eléctrodos enterrados diretamente no solo, em cada lado da zona

contaminada, provocando a electro osmose e a migração iónica, promovendo a dessorção e remoção de metais pesados, radionuclídeos e de compostos orgânicos polares [21, 44, 50].

Uma das vantagens deste método é a aplicabilidade em solos poucos permeáveis, como solos argilosos saturados ou parcialmente saturados [21, 50, 79]. Contudo, a aplicação desta técnica exige um estudo geológico prévio, dado que a presença de materiais metálicos ou isolantes enterrados no solo podem induzir a uma variabilidade na condutividade do solo, tornando a técnica inviável [44]. Por outro lado, os elétrodos utilizados devem ser inertes para evitar a introdução de novos tipos de resíduos no solo a tratar [50, 79].

### Solidificação/estabilização

Os processos de solidificação/estabilização incluem, em norma, uma mistura mecânica, onde os contaminantes são envolvidos no seio de uma massa (solidificação) e onde são adicionados agentes estabilizantes que permitem reduzir a mobilidade dos contaminantes (estabilização) [21, 44, 50]. Estes processos podem ser realizados por encapsulamento, absorção ou precipitação [21]. Este método é usualmente aplicado em contaminações de compostos inorgânicos, como o caso dos metais, devido à falta de alternativas no tratamento destes [44].

#### 2.4.4. Processos Térmicos

Os processos térmicos envolvem o aquecimento do solo de forma direta ou indireta, e incluem técnicas como a dessorção térmica, incineração, gaseificação e pirólise.

##### Dessorção térmica

A dessorção térmica é um método *in situ* que consiste em injetar ar aquecido no solo para a remoção de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis [14, 66, 80, 81]. De seguida o ar é extraído e tratado numa unidade de tratamento.

A dessorção térmica pode ser classificada como dessorção térmica de alta temperatura (HTTD) ou de baixa temperatura (LTTD) dependendo da faixa de temperaturas a que o solo é submetido, entre 320-560°C ou 90-320°C, de acordo com os contaminantes orgânicos presentes. Contudo, sempre que possível opta-se pela aplicação de uma LTTD, de forma a não iniciar um processo de combustão [12, 14].

##### Incineração, gaseificação e pirólise

Os métodos de incineração, gaseificação e de pirólise são técnicas *ex situ* que diferem na temperatura e nos rácios de oxigénio que submetem o solo.

A incineração é um processo exotérmico que se baseia na oxidação dos resíduos sólidos a elevadas temperaturas e à pressão atmosférica [64, 82, 83]. No caso da gaseificação, o solo

é submetido a elevadas temperaturas e pressões e baixas concentrações de oxigénio, permitindo uma oxidação parcial dos resíduos [83, 84, 85, 86].

A pirólise, ao contrário dos anteriores, é um processo endotérmico que submete o solo contaminado a temperaturas mais baixas, à pressão atmosfera e a um ambiente inerte [84, 86]. No final, há formação de uma fase líquida composta por óleo pirolítico e água.

As principais vantagens destes métodos são a rapidez do tratamento e a redução do volume de resíduos tóxicos. Contudo, estes métodos são dispendiosos, originam COV's resultantes da combustão incompleta e cinzas de metais tóxicos que têm de ser estabilizadas [87].

Das três tecnologias, a pirólise é a mais limpa, dada a ausência da emissão de alguns gases com efeito de estufa como o metano, para além de apresentar menores custos dada a utilização de temperaturas mais baixas [87]. Por outro lado, o gás de síntese gerado durante a pirólise pode ser reaproveitado, utilizando-o como combustível, substituindo os combustíveis fósseis, contudo, esta tecnologia é a que permite uma menor redução do volume de resíduos [87, 88]. Na Tabela 6 apresenta-se um resumo das condições operatórias e das fases obtidas por cada método.

Tabela 6- Condições de operação e fases formadas das tecnologias de pirólise, gaseificação e incineração.

Método	Pirólise	Gaseificação	Incineração
Temperatura (°C)	250-700	500-1600	800-1450
Pressão (atm)	1	1-45	1
Atmosfera	Inerte	Défice de oxigénio	Ar
Rácio de oxigénio	0	< 1	> 1
Fase gasosa formada	H <sub>2</sub> , CO, Hidrocarbonetos	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O
Fase sólida formada	Cinzas, coque	Escórias, cinzas	Escórias, cinzas
Fase líquida formada	óleos pirolíticos e H <sub>2</sub> O	-	-

#### 2.4.5 Seleção dos métodos de remediação

Alguns dos critérios para a escolha do(s) método(s) de remediação a aplicar, incluem a natureza e concentração dos contaminantes, as características físico-químicas do solo, a profundidade e zona afetada, isto é, se atinge a zona insaturada e/ou saturada do solo, a envolvente do local e a relação de custo-benefício do tratamento implementado [3].

Nas técnicas *in situ*, que inclui técnicas como o *land treatment*, *bioventing*, fitorremediação, extração de vapor, *soil flushing*, entre outras que se encontram na Tabela 5, são geralmente mais económicas do que os métodos *ex situ*, visto que não há escavação nem transporte dos solos [44, 50]. Por outro lado, a combinação de técnicas *in situ* é normalmente mais fácil, permitindo um tratamento paralelo das zonas saturadas e insaturadas do solo. Contudo, nos

processos *ex situ* é conhecida a quantidade de volume de solo descontaminado, sendo por isso mais fácil de mensurar as eficiências obtidas em comparação aos processos *in situ*, que são afetados pelos fatores do meio [50].

Os métodos *in situ* e *ex situ* podem englobar processos biológicos como a biorremediação e a fitorremediação, físico-químicos e térmicos [44].

Os métodos de biorremediação são simples e baratos de implementar, no entanto, exigem longos períodos de tratamento e não são adequados para a remediação de locais com elevadas concentrações de contaminantes ou que apresentem hidrocarbonetos cicloalifáticos e/ou com hidrocarbonetos aromáticos que são de difícil degradação, podendo ser letais para a população de microrganismos [3, 11]. Por outro lado, estes métodos são bastante afetados pelas condições do meio, temperatura, humidade, nutrientes, teor de oxigénio, pH, toxicidade e concentração de contaminantes, sendo necessário proceder a uma monitorização destes parâmetros para além do controle da emissão de gases [2, 44].

A fitorremediação é uma técnica com elevada aceitação por parte da população, devido à redução do impacto ambiental, proporcionando uma melhor paisagem com fornecimento de habitats para a vida animal [57]. Além disso, esta técnica tem um baixo custo e elevada aplicabilidade em diferentes tipos de contaminação, incluindo em solos argilosos e com elevado teor de matéria orgânica que servem de alimento para as plantas e microrganismos associados [57, 62]. Contudo, a fitorremediação apenas permite uma descontaminação superficial do solo, inferior a 5 metros de profundidade, para além de ser um processo de remediação lento que não se ajusta a contaminações muito severas, podendo ser letal para as espécies vegetais implementadas [57, 62, 89].

Em situações de contaminações mais críticas é recomendado fazer uso de métodos físico-químicos e/ou térmicos, que apresentam geralmente melhores eficácias e eficiências, podendo utilizar as técnicas biológicas como um acréscimo ao tratamento ou numa fase de manutenção [89].

Em relação aos métodos físico-químicos, a implementação de aterros é a mais utilizada, devido ao baixo custo e rapidez do processo [2]. Porém, este método permite uma imobilização dos contaminantes, desvalorizando a envolvente onde é realizado, com risco da lixiviação de substâncias tóxicas e sem fazer uso do reaproveitamento dos resíduos [90, 91]. Desta forma, outras alternativas têm sido desenvolvidas para solucionar o problema das contaminações de solos [32].

Os métodos de lavagem como *soil flushing* e *soil washing* têm sido amplamente desenvolvidos nos últimos anos, por possibilitar o tratamento de diversos tipos de contaminações, que incluem metais pesados, materiais radioativos e hidrocarbonetos voláteis, semi-voláteis e não voláteis [50]. Esta capacidade resulta da fácil manipulação da solução de lavagem com adição de compostos como surfactantes, ácidos, bases, agentes quelantes e oxidantes, entre outros aditivos [44, 68].

Por fim, os processos térmicos que possibilitam um tratamento rápido do problema, com redução de volume de resíduos e com elevada eficiência na remoção de poluentes em solos heterogêneos e com elevados teores de hidrocarbonetos [14, 92]. No entanto, estas técnicas consomem uma quantidade elevada de energia, que se reflete no seu elevado custo e emissão de gases com efeito de estufa [2].

Quando a contaminação atinge elevadas profundidades, não são aplicáveis métodos como o *landfarming* ou o *land treatment*, sendo necessário um método que implique a instalação de poços de extração e/ou escavação. No caso de atingir a zona saturada do solo, será necessário aplicar uma técnica como o *biosparging*, *air sparging* ou *pump-and-treat* por exemplo, de acordo com a Tabela 5.

## 2.5. Tratamento de efluentes

Em alguns processos de remediação como as lavagens de solo *in situ* e *ex situ*, há formação de um efluente extremamente contaminado que precisa de ser tratado para poder ser descartado em segurança ou reutilizado.

Segundo a literatura, os efluentes são tratados através de processos separação, que podem ser seguidos, se necessário, de processos de degradação [93].

Numa primeira etapa do tratamento, o efluente contaminado é submetido a um processo de decantação e/ou a um sistema de flotação com ar dissolvido, para remoção de frações oleosas mais leves e de partículas sólidas [94].

Numa segunda etapa pode se recorrer a processos de filtração, com uso de vários materiais como areia e/ou cascas e de agentes coagulantes para remoção de eventuais sólidos suspensos e de óleos, com eficiências relatadas superiores a 90% [94]. De seguida, pode-se recorrer a processos de adsorção com carvão ativado, muito utilizados na indústria, para remover os contaminantes orgânicos e metais pesados dissolvidos, surfactantes, solventes e matéria orgânica que ainda estejam presentes, com consequente redução dos teores de Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) e Carência Química de Oxigénio (CQO) [94]. Na literatura já são encontradas evidências da possibilidade de alterar a seletividade de remoção dos compostos presentes na solução através do ajuste do tamanho dos poros do carvão ativado [93, 95]. No final do tratamento, o carvão ativado é regenerado através de processos térmicos para degradação dos contaminantes [96]. Este pós-tratamento apresenta alguns inconvenientes como, elevada quantidade de energia requerida e encurtamento do tempo de vida do carvão ativado, que reduz a capacidade de adsorção nas próximas utilizações [93, 96].

Existem ainda outros processos como a extração líquido-líquido que envolve a utilização de um solvente orgânico para extrair seletivamente os contaminantes orgânicos voláteis e/ou não voláteis presentes em solução [93, 97]. Contudo, pode ocorrer complicações como a formação de emulsões com outros compostos presentes em solução, como surfactantes [97].



Além disso, a extração requer uma quantidade considerável de solvente orgânico e a sua recuperação realizada por processos de destilação é dispendiosa [93, 97, 98, 99].

Os processos de degradação dos poluentes envolvem geralmente processos biológicos e/ou químicos [93].

O tratamento biológico baseia-se na absorção dos poluentes orgânicos biodegradáveis por microrganismos em condições geralmente aeróbicas [93]. A eficácia deste processo depende fortemente da biodisponibilidade dos poluentes orgânicos e do seu caráter tóxico para os microrganismos.

Nos tratamentos químicos, geralmente são utilizados métodos oxidativos com a formação de espécies oxidantes fortes, como o radical  $\text{OH}^{\bullet}$ , que pode ser gerado através de reações de oxidação, desidrogenação, hidroxilação com adição de uma ligação saturada ou por libertação de um elemento halogéneo [93]. Contudo, estes radicais livres atuam de forma não seletiva, havendo uma competição na oxidação dos poluentes e da matéria orgânica presente [93]. A utilização de radiação UV pode ser adicionada ao processo, para a obtenção de melhores eficiências [93].

No final do tratamento, os efluentes são submetidos a várias análises químicas para certificar uma descarga segura para o meio ambiente.

Em Portugal, os valores de referência para os compostos analisados dos efluentes variam de município para município. A Tabela 7 mostra alguns valores limite de emissão (VLE) obtidos para testes de CQO para algumas regiões do país.

Tabela 7- Valores limite de emissão (VLE) dos parâmetros de CQO na descarga de águas residuais industriais no sistema público de águas residuais em alguns municípios de Portugal [100, 101, 102, 103].

<b>Município</b>	<b>VLE CQO (mg/L O<sub>2</sub>)</b>
<b>Sintra</b>	500
<b>Lisboa</b>	1000
<b>Mafra</b>	1500
<b>Seixal</b>	1000
<b>Leiria</b>	1000
<b>Maia</b>	1000

## 2.6. Surfactantes

Nesta secção faz-se uma abordagem sobre as características dos surfactantes e a forma como eles atuam.

Os surfactantes são moléculas constituídas por uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, capazes de remover contaminantes orgânicos presentes em solução aquosa. Estes podem ser

classificados de acordo com o seu grupo polar em iónico (aniónico ou catiónico), não iónico, zwitteriónico ou anfótero, que influenciará o seu comportamento no meio. [104, 105].

Estes surfactantes quando se encontram em baixas concentrações num dado meio, apresentam-se na forma de monómeros, que circulam livremente e tendem a posicionar a parte hidrofóbica na superfície livre [106, 107, 108]. À medida que a concentração aumenta, a interface vai sendo cada vez mais preenchida, diminuindo a tensão superficial e interfacial, resultado da redução das forças de coesão das moléculas de solvente na interface [108, 109]. Quando a CMC é atingida, a interface está completamente preenchida e os monómeros começam a formar agregados no seio da fase, designados por micelas [105, 107, 110]. Ao aumentar a concentração de surfactante, o número de micelas aumenta, a tensão superficial e interfacial permanecem baixas e a capacidade de solubilização dos surfactantes aumenta como se mostra na Figura 12 [105].

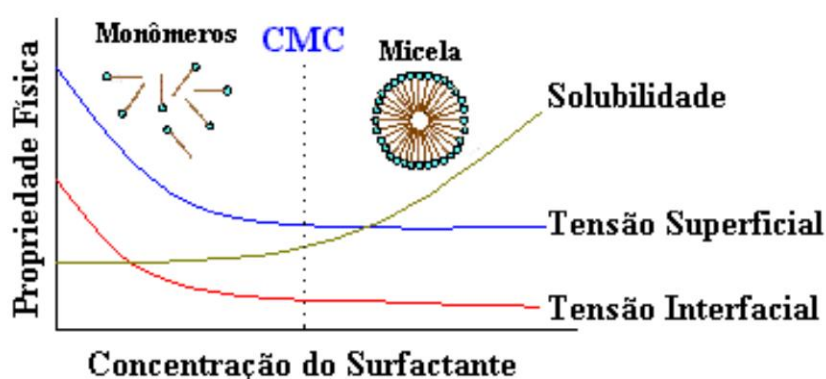


Figura 12- Tensão superficial, tensão interfacial e solubilidade em função da concentração de surfactante [111].

### 2.6.1. Concentração micelar crítica

A concentração necessária para se iniciar o processo de formação de micelas é uma propriedade característica de cada surfactante. Contudo os valores de concentração micelar crítica (CMC) podem variar consoante o meio onde se encontram os surfactantes.

No caso dos surfactantes iónicos, o valor da CMC geralmente é elevado, devido à elevada energia exigida para a formação de ligações iónicas entre o grupo hidrofílico e o meio aquoso e à repulsão existente entre as cargas de cada molécula de surfactante, que dificulta a sua aglomeração [112]. Em relação aos surfactantes não iónicos, estes formam ligações fracas de hidrogénio com o meio aquoso permitindo um valor de CMC mais baixo [108, 113].

Por outro lado, um aumento do grupo hidrofílico, principalmente em surfactantes não iónicos etoxilados, aumenta ligeiramente o valor da CMC devido ao efeito estérico provocado pelos polímeros de óxido de etileno [114]. Porém, surfactantes com longas cadeias hidrofóbicas geralmente apresentam valores de CMC mais baixos.

As variações de temperatura também podem influenciar o valor da CMC. O seu aumento pode aumentar a CMC de surfactantes iônicos através de uma ligeira redução do número de agregação derivada pelo aumento da energia cinética das moléculas. Em surfactantes não iônicos, este fenómeno é atenuado pela presença de grupos etoxilados [26, 114].

A presença de contra-íões na solução reduzem a CMC de surfactantes iônicos devido ao efeito de blindagem das forças repulsivas dos grupos hidrofílicos dos surfactantes, mas sem impacto em surfactantes não iônicos [32, 108, 114].

### 2.6.2. Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (HLB)

O equilíbrio hidrófilo-lipofílico (HLB) permite medir a tendência de partição que um dado surfactante tem entre a fase oleosa e aquosa, isto é, uma eficiência relativa da parte hidrofílica do surfactante com a parte hidrofóbica da mesma molécula [115]. Esta propriedade pode ser medida através da escala de Griffin como ilustra a Figura 14.

Quando um surfactante apresenta valores baixos de HLB (3-6) significa que exibe um caráter mais lipofílico e, portanto, tende a dissolver-se preferencialmente na fase oleosa e formar emulsões de água em óleo (A/O), sendo incapazes de solubilizar contaminantes orgânicos [115].

Na Figura 13 encontra esquematizado a estrutura da microemulsões A/O e O/A.

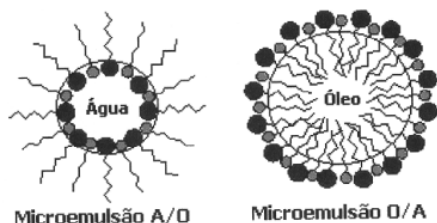


Figura 13- Estrutura das microemulsões A/O e O/A [179].

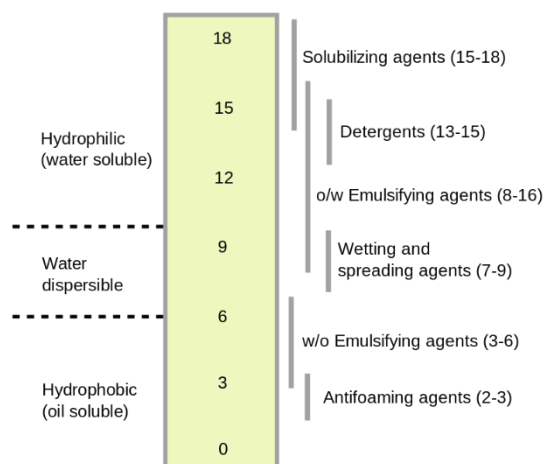


Figura 14- Escala de Griffin [180].

Para valores elevados de HLB (8-18), indicam que o surfactante apresenta um caráter mais hidrofílico e, portanto, tende a dissolver-se na fase aquosa formando emulsões de óleo em água (O/A), solubilizando os compostos orgânicos em água [115].

Os valores de HLB típicos de surfactantes encontram entre 0 e 20, podendo atingir até 50 em surfactantes iônicos [116].

### 2.6.3. Mecanismos de remoção de hidrocarbonetos

De acordo com o tipo de microemulsões que os surfactantes tendem a formar, dependendo do seu valor de HLB, diferentes comportamentos serão adotados pelos surfactantes quando entram em contacto com compostos orgânicos em solução aquosa.

Existem três tipos microemulsões que os surfactantes podem formar, como se mostra na Tabela 8.

Tabela 8- Tipos de microemulsões formados pela mistura água, óleo e surfactantes.

<b>Winsor Tipo I</b>	Ocorre quando a concentração de surfactante está acima da CMC permitindo a formação de micelas que solubilizam a fase oleosa, originando uma microemulsão de óleo em água (O/A).
<b>Winsor Tipo II</b>	Ocorre quando a concentração de surfactante está acima da CMC e há formação de microemulsões de água em óleo (microemulsão invertida) que não permite a solubilização do contaminante.
<b>Winsor Tipo III</b>	Corresponde há coexistência de 3 fases (água, surfactante e óleo) na solução. Este tipo de comportamento ocorre com baixas tensões interfaciais e permite a mobilização do contaminante.

Assim, dependendo do tipo de microemulsão formado, é possível a recuperação dos contaminantes de hidrocarbonetos por dois mecanismos:

- Mobilização: mecanismo que prevalece quando a concentração de surfactante está abaixo da CMC, havendo um comportamento de fase Winsor Tipo III favorecido pela redução da tensão superficial e interfacial como se verifica na Figura 15. Este mecanismo resulta da afinidade que os grupos hidrofóbicos das moléculas de surfactante têm com os contaminantes de hidrocarbonetos e os grupos hidrofílicos com a fase aquosa. Desta forma, o contaminante adsorvido na matriz do solo é rodeado por moléculas de surfactante que favorecem a redução da tensão interfacial permitindo a sua adsorção no surfactante, seguida da sua mobilização, de acordo com a Figura 16 [32, 108, 112].

- Solubilização: mecanismo que ocorre quando a concentração de surfactante se encontra acima da CMC, com formação de micelas do Winsor tipo I como representadas na Figura 15 [32, 116]. Este mecanismo resulta da afinidade dos núcleos hidrofóbicos das micelas pelos contaminantes orgânicos, transferindo-os para o seu interior, de está apresentado na Figura 16. Geralmente a solubilização é mais eficaz com a utilização de surfactantes com caudas hidrofóbicas mais longas e quando os hidrocarbonetos têm um caráter mais apolar, aumentando a afinidade entre ambos [32, 108, 112].

Por norma, o mecanismo de remoção de HTP por mobilização é efetuado de forma mais rápida do que por solubilização, dada a natureza insolúvel destes contaminantes [32].

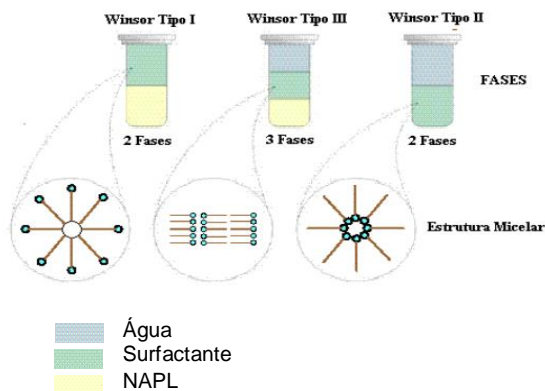


Figura 15 - Comportamento do sistema água-surfactante-NAPL [26].

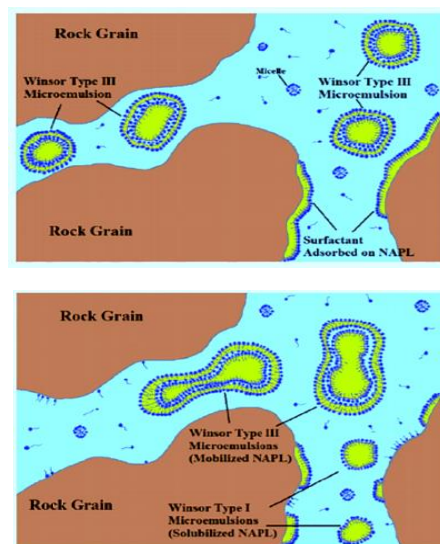


Figura 16- Processo de remoção num aquífero contaminado [32].

#### 2.6.4. Critérios de seleção de surfactantes

Perante uma remediação de solos, é necessário efetuar uma escolha cuidadosa do tipo de surfactante a aplicar tendo em consideração as suas características, as propriedades do solo a remediar e à natureza do contaminante a remover.

Existem algumas características intrínsecas dos surfactantes que são cruciais para o sucesso e eficácia de qualquer remediação de solo, como uma baixa propensão de formação de cristais, géis ou macroemulsões, uma vez que a precipitação de surfactantes reduz a permeabilidade do solo. Contudo, este fenómeno pode ser atenuado com a utilização de surfactantes com caudas hidrofóbicas ramificadas ou com adição de co-solventes que minimizem a formação destas fases [26]. A rápida coalescência do surfactante com o contaminante é outro fator importante para a redução do tempo de remediação [26].

A elevada capacidade de solubilização deve ser uma característica do surfactante a utilizar. No caso dos surfactantes não iónicos etoxilados, quanto maior for o grupo de óxidos de etileno no grupo hidrofílico, maior é a sua solubilidade, com um geral aumento do valor HLB do surfactante como se verifica pela Tabela 9. Por outro lado, também é favorável valores de CMC baixos, permitindo uma menor quantidade de surfactante para dar início ao processo de micelização. Na Tabela 9 verifica-se valores de CMC mais baixo nos surfactantes não iónicos, com destaque para o Tween 80 com 13,0mg/L, e valores mais elevados para surfactantes como SDS e SDBS, pelas razões já discutidas na secção da concentração micelar crítica.

A escolha do surfactante deve ter também em consideração os efeitos da sua aplicação no ambiente [32]. Os parâmetros habitualmente utilizados na medição são a toxicidade e a biodegradabilidade [32]. A toxicidade mensura os efeitos adversos que os surfactantes causam no solo enquanto a biodegradabilidade mede a capacidade que os microrganismos presentes no solo têm em degradar os surfactantes aplicados [32]. A partir da Tabela 9 observa-se que os surfactantes não iónicos Tween 80, Triton X-100 e APG apresentam biodegradabilidades iguais

ou superiores a 90% e com toxicidades baixas, principalmente o Tween 80, com um  $EC_{50}$  de 70mg/L. Nos surfactantes iônicos, o SDS e CTAB apresentam biodegradabilidades acima de 96%, contudo com valores de toxicidade muito elevados, mostrando uma tolerância de concentrações muito baixa no solo, com valores de  $EC_{50}$  de 1,0-13,9 e 0,03mg/L, respetivamente. Em relação aos biossurfactantes, verifica-se valores de biodegradabilidade acima de 90%, o que é característico deste grupo de compostos, e toxicidades baixas, principalmente para os ramnolipídeos, com um  $EC_{50}$  de 80mg/L, contudo, o elevado custo destes surfactantes não pode ser desprezado.

Um dos fatores fundamentais para uma boa remediação de solos é a baixa perda dos surfactantes na matriz do solo a tratar. Como já referido, uma parte dos surfactantes pode ser adsorvida pelas partículas do solo, principalmente pelas frações argilosas e de matéria orgânica, reduzindo a permeabilidade do contaminante no solo e quantidade de surfactante disponível para a sua remoção, aumentando os custos. Este processo pode ser atenuado com a utilização de surfactantes aniônicos e não-iônicos, visto que os solos são maioritariamente constituídos por matéria carregada negativamente ao seu pH característico, provocando uma repulsão com surfactantes aniônicos e uma baixa interação com surfactantes não-iônicos.

Por fim, e não menos importante, a possibilidade de reutilizar o surfactante, permitindo a realização de um processo mais sustentável e mais rentável do ponto de vista económico.

### 2.6.5. Aplicação dos surfactantes na remediação de solos

Nos últimos anos, o número de estudos direcionados para a remediação de solos com surfactantes tem vindo a crescer, devido à obtenção de resultados promissores nos processos de lavagem de solos contaminados com hidrocarbonetos. Em diversos artigos de revisão são resumidas as eficiências alcançadas na aplicação de diferentes tipos de soluções de surfactantes [32, 107, 108, 117, 118].

Ao analisar em detalhe as características principais dos surfactantes mais aplicados na remediação presentes na Tabela 9 e os critérios de seleção, foram averiguadas com maior destaque as eficiências obtidas para surfactantes como o Tween 80, que apresenta uma CMC baixa, elevada biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo custo e para o surfactante aniónico SDS, que embora apresente um valor de CMC elevado de 1655 mg/L e elevada toxicidade, este tem uma biodegradabilidade superior a 99%, para além de apresentar uma baixa tendência de perda por adsorção no solo. O SDS também apresenta um elevado HLB, de 51,4, que favorece a formação de emulsões de óleo em água.

De seguida apresentam-se na Tabela 10 alguns dos resultados obtidos em experiências de remoção de contaminantes orgânicos, presentes na literatura.

Pela Tabela 10, destaca-se a primeira linha com uma eficiência de remoção de PHE ( $C_{14}$ ) de 99% por aplicação de Tween 80 após 72 horas de lavagem a 25°C e a concentrações

relativamente elevadas (720-4000mg/L) em relação à sua CMC (13,0mg/L) num solo arenoso. Nas restantes experiências com Tween 80 verifica-se uma tendência na redução de eficiência de remoção à medida que o teor de argila no solo é maior. Por outro lado, também se verifica que a maioria das experiências onde se obtêm melhores eficiências, foram aplicadas concentrações de surfactante superiores, como se verifica nas experiências das linhas 1, 2, 5 e 7.

Na experiência da linha 8, com Tween 20, verifica-se apenas uma eficiência de remoção de 55%, porém, trata-se de um solo argiloso com um teor de 60% de argila, e, portanto, mais difícil de remediar. O Brij35 (linhas 9 e 10) apresenta eficiências relativamente baixas para solos arenosos, com 65 e 46,80%, respetivamente. É de notar que as experiências das linhas 2 e 9 são realizadas nas mesmas condições, verificando-se uma eficiência de remoção de 85% com Tween 80, superior à obtida com Brij35.

Nos surfactantes aniónicos, destaca-se a eficiência de 97% alcançada com SDS (linha 11), num solo com o teor de silte muito elevado (94%) e com a aplicação de surfactante abaixo da CMC. Nas linhas 14 e 15 observa-se uma melhor eficiência do SDBS em relação ao SDS, para as mesmas condições operatórias, porém, é de lembrar que a biodegradabilidade do SDBS, de 20%, é bem mais baixa que a do SDS, como se mostra na Tabela 9, podendo acarretar complicações no meio.

Os surfactantes catiónicos são pouco utilizados em remediação, exceto em casos onde o solo apresente uma elevada dureza. As linhas 16 e 17 remetem para eficiências de remoção abaixo de 50% e de 10%, respetivamente. Estes valores são justificados pela elevada tendência de adsorção que este grupo de surfactantes apresenta perante a matéria orgânica e argilas do solo.

Em relação aos biossurfactantes, as experiências das linhas 18 e 19 verificam-se eficiências não muito elevadas, de 44 e 27% para os ramnolipídeos e saponinas para um solo argiloso, respetivamente.

Tabela 9- Propriedades dos surfactantes mais utilizados. *Adaptado [108]*

Modelo	Surfactantes	Nome completo	Fórmula molecular	MW (g·mol <sup>-1</sup> )	CMC (mg·L <sup>-1</sup> )	HLB	Biodegradabilidade (%) [32]	Toxicidade EC <sub>50</sub> (mg·L <sup>-1</sup> ) [32]	Preço (RMB·kg <sup>-1</sup> ) [108]	Ref.
<b>Não iônico</b>	Tween 80	Monooleato de polioxietileno (20) sorbitano	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>20</sub>	1310	13	15,0	96-99	70	10-16	[113]
	Triton X-100	Éter octilfenílico de polietilenoglicol	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>9,5</sub> H	628	142,6	18,7	90	6,9	14-20	[113]
	Brij 35	Éter laurílico de polioxietileno (23)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>23</sub> H	1200	51,4	22,2	-	-	17-30	[113]
	Tween 40	Monopalmitato de polioxietileno (20) sorbitano	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>20</sub>	1282	29	15,6	20	15,6	24-35	[95]
	Brij 30	Éter laurílico de polioxietileno (4)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>4</sub> H	362	7,0-14,0	9,7	70	10,3	12-15	[95]
	Tween 20	Monolaurato de sorbitano de polioxietileno (20)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>20</sub>	1228	60	16,7	20	4,5	30-35	[119]
	APG	n-Dodecil β-D-Maltosídeo	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>11</sub>	511	0,02 <sup>c</sup>	13,4	>90	10,3	9-25	[112]
<b>Aniônico</b>	SDS	Dodecil sulfato de sódio	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S	288	1655,5	51,4	100	1,0-13,9	10-25	[113]
	SDBS	Sulfonato de Dodecilbenzeno de Sódio	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NaO <sub>3</sub> S	348	1000	11	20	28,6	12-50	[113]
<b>Catiônico</b>	CTAB	brometo de cetil trimetil amônio	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	364	335	15,8	96-98	0,03	25-60	[113]
<b>Biossurfactante</b>	JBR 515	ramnolipídeos	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> O <sub>9</sub> e C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> O <sub>13</sub>	504 a 650	10 <sup>-4</sup> e 1,5×10 <sup>-4d</sup>	22,0-24,0	92	80	350-700	[120]
	SAP	Saponinas	C <sub>35</sub> H <sub>56</sub> O <sub>8</sub> a C <sub>50</sub> H <sub>78</sub> O <sub>18</sub>	604 a 966	120	-	93	17,1	90-380	[121]

<sup>c</sup> Unidades em razão de massa (%)<sup>d</sup> Unidades em mol·L<sup>-1</sup> a pH neutro



Tabela 10- Remediação de solos contaminados com óleos através de diferentes soluções de surfactantes.

Nº	Tipo	Surfactante	Solventes / concentrações / condições operacionais	Contaminantes / Solventes / Concentrações	Composição / Características do Solo	Eficiência máxima relatada	Ref.
1		TW80	AQSS / 720-4000 mgL <sup>-1</sup> / MS 72h, 25°C	PHE (C <sub>14</sub> ); 100 mgkg <sup>-1</sup>	Areia-89,7%; Silte - 10%; Argila-0.3% / 0.28 mm	99%	[122]
2		TW80	AQSS / 1020 mgL <sup>-1</sup> / MS 100-250 rpm, RT	HTP (C <sub>6</sub> -C <sub>35</sub> ) / - / 10000-20000 mgkg <sup>-1</sup>	Areia - 75%; Silte - 9%; Argila-16% / -	85%	[123]
3		TW80	AQSS / NaCl / 100-1000 mLs <sup>-1</sup> / MA 24h	HTP (C <sub>6</sub> -C <sub>35</sub> ) / - / 17200 mgkg <sup>-1</sup>	Areia- 21%, Silte- 49%, Argila-30% / ε- 40%	69%	[124]
4		TW80	AQSS / 250-1000 mgL <sup>-1</sup> /MS 200 rpm	Óleo de motor (C <sub>6</sub> -C <sub>35</sub> )/ - / 14705 mgkg <sup>-1</sup>	Areia- 10%, Silte- 30%, Argila-60% / -	45%	[125]
5	Não iônico	TW80	AQSS / 1000 mgL <sup>-1</sup> / FR 0,2 mLs <sup>-1</sup>	Óleo combustível- (C <sub>12</sub> a C <sub>32</sub> ) / HEX, ACE (1:1)/ 100-50000 mgkg <sup>-1</sup>	Areia-60%, Silte- 35%, Argila-5% / -	74%	[126]
6		TW80	AQSS / 150 mgL <sup>-1</sup> /FR 0,027 mLs <sup>-1</sup>	HTP (C <sub>6</sub> -C <sub>35</sub> ) / - / 13000 mgkg <sup>-1</sup>	Areia- 60%, Silte- 29%, Argila-9% / ε- 30%	67,10%	[127]
7		TW80	AQSS / 2000 mgL <sup>-1</sup> /MS 160 rpm 48h	PHE (C <sub>14</sub> )/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 1000 mgL <sup>-1</sup> / 200 mgkg <sup>-1</sup>	Areia-74%, Silte- 22%, Argila- 3,4% / -	72,40%	[95]
8		TW20	AQSS / 250-1000 mgL <sup>-1</sup> /RS 200 rpm	Óleo de motor (C <sub>6</sub> -C <sub>35</sub> ) / - / 14705 mgkg <sup>-1</sup>	Areia- 10%, Silte- 30%, argila-60% / -	55%	[125]
9		BR 35	AQSS / 1020 mgL <sup>-1</sup> /MS 100-250 rpm, RT	HTP (C <sub>6</sub> -C <sub>35</sub> ) / - / 10000-20000 mgkg <sup>-1</sup>	Areia - 75%; Silte - 9%; Clay-16% / -	65%	[123]
10		BR35	AQSS / 0-1600 mgL <sup>-1</sup> /FR 0,16 mLs <sup>-1</sup>	Óleo do motor / 0,1 mgkg <sup>-1</sup>	Areia 90%, Silte 30%, Argila 15% / PS- 0,063-0,420 mm	46,80%	[128]
11		SDS	AQSS / 576 mgL <sup>-1</sup> / FR-0,05 mLs <sup>-1</sup>	Diesel (C <sub>8</sub> -C <sub>30</sub> ) / - / 3450 mgkg <sup>-1</sup>	Areia-2,4%, Silte- 94%, Argila-2,9% / ε- 40%	97%	[129]
12		SDS	AQSS 100 mgL <sup>-1</sup> / 100-1000 mgL <sup>-1</sup> / MA 24h	HTP (C <sub>6</sub> -C <sub>35</sub> ) / - / 17200 mgkg <sup>-1</sup>	Areia- 21%, Fenda- 49%, Argila-30% / ε- 40%	55%	[124]
13	Aniônico	SDS	AQSS / 1000-5000 mgL <sup>-1</sup> /FR-0,005 mLs <sup>-1</sup>	Cresóis (C <sub>7</sub> ) / - / 9000 mgL <sup>-1</sup>	Solo arenoso / ε-40,5%	78,60%	[130]
14		SDS	AQSS / 5000 mgL <sup>-1</sup> / MS 150 rpm 28°C	Diesel (C <sub>6</sub> -C <sub>35</sub> ) / - / 32100 mgkg <sup>-1</sup>	CSS / Areia-67%, Silte-10%, Cascalho-13 / ε- 41,6%	60,13%	[131]
15		SDBS	AQSS / 5000 mgL <sup>-1</sup> / MS 150 rpm 28°C	HTP-diesel (C <sub>6</sub> -C <sub>35</sub> )/ - / 32100 mgkg <sup>-1</sup>	CSS / Areia-67%, Silte-10%, Cascalho-13 / ε- 41,6%	78,51%	[131]
16	Catiônico	CTAB	AQSS / 300 mgL <sup>-1</sup> / MS-160 rpm 3600s	Óleo bruto (C <sub>1</sub> -C <sub>20</sub> ) / CHCl <sub>3</sub> / 20000 mgL <sup>-1</sup>	Argilas-13-24%, Quartzo- 13-15%	<50%	[132]
17		CTAB	AQSS / 2000 mgL <sup>-1</sup> / FR	Diesel (C <sub>8</sub> -C <sub>30</sub> ) / - / 40000 mgkg <sup>-1</sup>	Areia-6,8%, Silte-77%, Argila-16% / ε- 46%	<10%	[133]
18	Biossurfactante	RML	AQSS / 1000 mgL <sup>-1</sup> / MS 3000 rpm	Óleo bruto (C <sub>1</sub> -C <sub>20</sub> ) / - / 87 mgkg <sup>-1</sup>	Areia-6%, Silte-6%, Cascalho-22% / ε- 39%	44%	[134]
19		SAP	AQSS / 1000 mgL <sup>-1</sup> / MS 3000 rpm	Óleo bruto (C <sub>1</sub> -C <sub>20</sub> ) / - / 87 mgkg <sup>-1</sup>	Areia-6%, Silte-6%, Cascalho-22% / ε- 39%	27%	[134]

**ACE** - Acetona; **APG** - Alquil Poliglucosídeo ; **AQSS** - Solução aquosa de surfactante; **BR** - Brij; **CSS** - Solo contaminado do local; **CTAB** - brometo de cetil trimetil amônio; **DCB** - Diclorobenzeno; **FR** - Flow Rate; **HEX** - Hexano; **HTP** - Hidrocarbonetos totais de petróleo; **IS** - Sais Inorgânicos; **MA** - Agitador Mecânico; **MS** - agitação mecânica; **PHE** - fenantreno ; **PS** - tamanho de partícula; **RML** - ramnolipídeos; **RS** - Agitador Rotativo; **RT** - Temperatura ambiente; **SAP** - Saponinas; **SDBS** - Dodecilbenzenossulfonato de sódio; **SDS** - Dodecil Sulfato de Sódio; **TW** - Tween; **ε** - Porosidade.

## 2.6.6. Desempenho dos surfactantes

Para além dos fatores já mencionados capazes de influenciar a eficiência de uma remediação, como a concentração e quantidade de surfactante, tendência de adsorção dos surfactantes no solo, natureza e concentração de contaminantes, outros fatores como a temperatura, pH e sais inorgânicos também podem afetar o resultado final do processo.

A temperatura provoca uma agitação das moléculas, traduzindo-se na redução da viscosidade e da adesão dos hidrocarbonetos, permitindo uma melhor separação e solubilização dos contaminantes pelos surfactantes [108].

O valor do pH também pode afetar na remediação, consoante o surfactante a aplicar. Surfactantes aniônicos são mais eficientes quando aplicados num meio alcalino, visto que permite o aumento do caráter aniônico e estes são menos adsorvidos pelas partículas do solo, embora a valores extremamente elevados ( $\text{pH} > 11$ ) podem levar a uma excessiva eletronegatividade do solo provocando uma descida na eficiência. Os surfactantes não iónicos são pouco afetados com as variações de pH do meio, enquanto os surfactantes anfóteros são beneficiados em meios alcalinos, uma vez que apresentam um comportamento aniônico neste meio, contudo, quando expostos a meios ácidos apresentam um caráter catiónico.

A adição de sais inorgânicos permite a alteração da força iónica da solução, podendo beneficiar ou prejudicar na remediação, dependendo do surfactante aplicado. Quando são adicionados sais de sódio ( $\text{Na}^+$ ) na forma de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  em soluções de surfactantes aniônicos há uma redução do CMC, uma menor perda do surfactante por adsorção [108]. Estes fenómenos são justificados por o  $\text{Na}^+$  ser capaz de comprimir a dupla camada elétrica de difusão e reduzir a repulsão eletrostática das micelas aniônicas favorecendo a formação de micelas de maiores dimensões que permitem uma maior dissolução dos hidrocarbonetos [135]. Entre os sais mencionados, os que apresentam maiores vantagens são o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  porque ao dissociarem formam  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{SiO}_3^{2-}$ , responsáveis por gerarem um ambiente alcalino que reduz ainda mais a perda de surfactante por adsorção e por precipitação [108, 136]. Por outro lado, a presença dos catiões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  tipicamente gerados pelos compostos  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{CaCl}_2$  propiciam a precipitação dos surfactantes baixando o desempenho dos surfactantes aplicados [136].

Estudos ainda mencionam a influência de parâmetros como a razão líquido-sólido, velocidade de agitação e cinética [137]. Numa experiência de *soil washing* para remoção de HPA através de surfactantes Triton X-100 a  $59 \text{ mgL}^{-1}$  e com Tween 80 a  $156 \text{ mgL}^{-1}$  verificou-se uma tendência de crescimento da eficiência de 100rpm para 250rpm de 60% para 95% e de 50% para 65%, respetivamente [137]. Com a variação da L/S de 1 para 4 e para 15 verificou-se um aumento da eficiência com Triton X-100 de 19%, 55% e 85% e para o Tween 80 de 1%, 40% e 75%, respetivamente [137]. Em relação à cinética de remoção de contaminantes, verificou-se um aumento no valor da eficiência de lavagem de 55% e 45% para 90% e 75% para o Triton X-100 e Tween 80, respetivamente ao fim de 30 e 180 minutos.

### 2.6.7. Espumas e microespumas de surfactantes

Atualmente, os estudos sobre a utilização de soluções aquosas de surfactantes para a remediação de solos têm sido estendidos na sua forma de espumas e microespumas [32, 41]. Nesta secção começa-se por analisar com maior detalhe as estruturas das espumas e de seguida das microespumas, com exemplificação de alguns estudos encontrados na literatura, que envolvem a sua aplicação na remediação de solos.

As espumas gás-líquido são definidas como uma dispersão de gás em líquido, na qual a fase gasosa está envolvida por um filme fino de líquido contínuo [138]. Estas estruturas são termodinamicamente instáveis, visto que a sua formação envolve um aumento da área interfacial entre as duas fases imiscíveis, que contribui positivamente para a energia livre de Gibbs [139]. A sua formação não é passível em líquidos puros, sendo necessário um terceiro elemento, como surfactantes, que sejam capazes de se adsorver na interface líquido-ar, com uma cinética preferencialmente rápida para a estabilização da espuma [140, 141].

As características da espuma dependem fortemente da natureza do surfactante, da concentração utilizada, do método escolhido para a sua formação, o tipo de gás utilizado, temperatura, pressão, sais e aditivos [116, 142].

A produção de espuma é habitualmente efetuada com injeção de gás no seio de uma solução. Nesta técnica mecânica, o tamanho e a distribuição das bolhas de gás são influenciados pelas características do dispositivo que o injeta, que pode incluir um ou mais orifícios com um distanciamento mais ou menos espaçado, para além de outros fatores como o caudal e pressão do gás injetado [139]. A escolha do gás de formação é importante para a estabilização da espuma formada, sendo geralmente escolhidos CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou ar, por se tratar de gases inertes, estáveis, não inflamáveis, de elevada disponibilidade e de baixo custo [143].

Quanto à morfologia, as espumas podem apresentar bolhas com geometrias esféricas e poliédricas. Na fase inicial, a espuma tende a apresentar bolhas de menores dimensões e com uma geometria mais esférica. Numa fase intermédia, as bolhas mais pequenas começam a coalescer formando bolhas maiores. Este fenómeno resulta do facto da pressão interna diminuir com o aumento do raio da bolha, de acordo com a equação de Young-Laplace. Além disso, as interfaces das bolhas começam a apresentar uma geometria mais poliédrica com vista a minimizar a diferença de pressão. Com consequência, o filme de líquido que rodeia as bolhas torna-se mais fino, formando o 'canal de plateau' que corresponde à interseção curvilínea que resulta do encontro de três bolhas, gerando uma zona de baixa pressão. Devido à pressão capilar e à ação da gravidade, o líquido começa a drenar nos canais de Plateau causando a drenagem da espuma, resultando numa composição de bolhas maiores na parte superior da espuma com um filme de líquido mais estreito [144]. Este efeito faz aumentar as interações entre as interfaces que é estabilizada por uma pressão de separação. Esta pressão é resultante de interações eletrostáticas, de Van der Waals e de efeitos estéricos. Enquanto as interações eletrostáticas, encontradas em espumas estabilizadas por surfactantes iónicos, e os efeitos estéricos,

provocados por polímeros, impedem a junção de duas interfaces e consequentemente impedindo o colapso das bolhas, as forças de van der Waals têm um efeito oposto.

Na fase final, a espuma começa a colapsar devido à instabilidade mecânica das bolhas, provocada por vibrações, choques e pela evaporação do líquido que compõe o filme. Na Figura 17 está ilustrada a evolução da morfologia das espumas no decorrer do tempo.

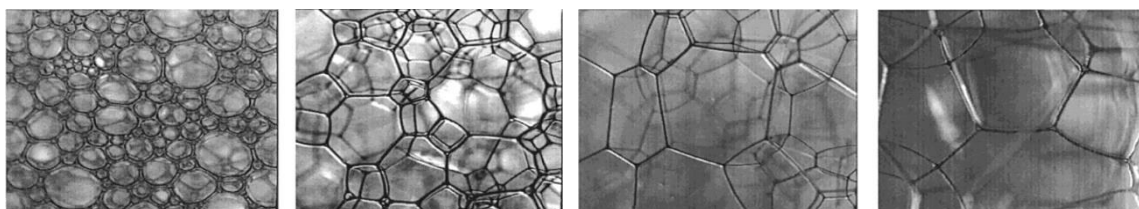


Figura 17- Evolução da morfologia das espumas ao longo do tempo [195].

No contexto da remediação de solos, as espumas podem ser uma alternativa benéfica à utilização de soluções aquosas de surfactantes, visto que a elevada área de contacto favorece a transferência de massa entre os dois sistemas, utilizando uma quantidade significativamente menor de surfactante, com redução de custos e menor geração de efluente a ser tratado [145].

Alguns dos resultados obtidos em experiências de remoção de contaminantes orgânicos no solo a partir de espumas de surfactantes apresentam-se na Tabela 11. A partir desta, verifica-se nas linhas 1, 6 e 7, três experiências realizadas em condições muito semelhantes, mas a primeira com Triton X-100, a segunda com Brij35 e a terceira com SDS com concentrações de  $10\text{-}1000\text{mgL}^{-1}$  geradas por injeção de  $\text{N}_2$  com um caudal de  $0,1\text{ mLs}^{-1}$ , obtendo eficiências de 85%, 66% e de 76% em solos arenosos e ricos em quartzo, respetivamente. Nas linhas 2 e 4 verifica-se condições operatórias semelhantes, através da injeção de ar com um caudal compreendido em  $0,16\text{-}0,6\text{mLs}^{-1}$  para a descontaminação de um solo arenoso contaminado com HPA, diferindo apenas no tipo de surfactante. Em ambos os ensaios são obtidos baixas eficiências, de 12% com Triton X-100 e 14% com Tween 80, porém é de notar que as concentrações utilizadas em ambos os ensaios é de apenas  $0,03\text{mgL}^{-1}$ , muito abaixo dos valores das CMC de ambos os surfactantes, de  $130\text{mgL}^{-1}$  para o Triton X-100 e de  $13\text{mgL}^{-1}$  para o Tween 80. As linhas 5 e 8 destacam-se pelas elevadas eficiências obtidas, no entanto, em condições operatórias semelhantes, através de concentrações muito elevadas de tergitol e SDS, de  $50000\text{mgL}^{-1}$ , com formação de espuma por injeção de  $\text{CO}_2$ .

Embora as espumas regulares apresentem diversas vantagens e apresentem, em norma, boas eficiências de acordo com a Tabela 11, estas apresentam também uma elevada instabilidade, dificuldade no transporte e elevado volume requerido, fazendo com que estas tenham de ser imediatamente utilizadas logo após a sua formação [146]. De forma a usufruir as vantagens das espumas regulares e evitar as suas limitações inerentes, começou-se a substituir as espumas pelas microespumas na remediação de solos [105, 147].

Para formar as microespumas, a solução de surfactante é sujeita a uma agitação mecânica de elevada velocidade, a partir de 5000 rpm [153]. As microespumas são constituídas por microbolhas envolvidas por mais de uma camada de fase líquida como está ilustrado pela Figura 18 [141]. Esta estruturas possuem um teor de gás entre 30 e 60% v/v e são caracterizadas pela elevada estabilidade, propriedades similares à água, com possibilidade de serem bombeadas sem sofrer colapso [153, 154].

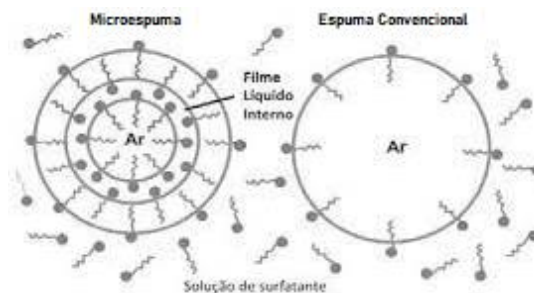


Figura 18- Estruturas da microespuma e da espuma convencional [141].

As propriedades mais relevantes na formulação das espumas regulares e microespumas são as suas capacidades de formação e as suas estabilidades depois de formadas [116, 155].

A estabilidade das microespumas depende de diversos fatores, como o tipo e concentração de surfactante aplicado, velocidade de agitação, temperatura, pressão e adição de sais.

A estabilidade da microespuma pode ser mensurada através da realização de testes de meia vida e a sua capacidade de formação de espuma por análise da fração de gás presente na sua composição. A estabilidade das microbolhas de surfactantes iônicos é favorecida em comparação com a de surfactantes não iônicos, por conta das interações eletrostáticas que ocorrem nas multicamadas de líquido. Por outro lado, as microespumas de surfactantes de cadeias hidrofóbicas mais longas também permanecem mais estáveis [116, 156]. O aumento da temperatura pode dificultar a estabilização das microespumas como das espumas regulares, devido à redução da viscosidade do líquido e da elasticidade do filme formado [143]. Já o aumento de pressão pode facilitar a formação das espumas, mas dificultar na sua estabilidade [143].

De seguida, apresentam-se algumas experiências com microespumas na Tabela 11, onde se pode verificar a partir das linhas 9, 11 e 12 a sua formação através da agitação mecânica de alta velocidade, de 15000 rpm [41]. Nestas experiências, um solo arenoso é contaminado com diesel  $5000\text{mgKg}^{-1}$ , e a lavagem in situ permite as remoções de 63%, 31% e de 22-45% dos poluentes a partir de microespumas de SDS, CTAB e de ramnolípídeos, respetivamente. Nas linhas 3 e 10, verifica-se a formação de espumas com uma estrutura intermédia das espumas regulares e microespumas, uma vez que há agitação mecânica vigorosa, ficando apenas em 3000-4000 rpm, verificando-se na linha 10 uma qualidade de espuma de 65-75%, superior à obtida em microespumas e abaixo das espumas regulares, que é geralmente acima de 95%, como é visível nas linhas 2, 4, 5 e 8.

Tabela 11- Remediação de solos contaminados com óleos através de diferentes espumas e microespumas de surfactantes.

Nº	Tipo	Surfactante	Solventes / concentrações / condições operacionais	Contaminantes / Solventes / Concentrações	Composição / Características do Solo	Eficiência máxima relatada	Ref.
1	Não iônico	TX100	N <sub>2</sub> IG (0,1 mLs <sup>-1</sup> ) / 10–10000 mgL <sup>-1</sup> SS / EE-1260 s	Óleo de transformador (C <sub>12</sub> ) / Hexano / 110 mgkg <sup>-1</sup>	Areia de quartzo / Quartzo- 99% / PS 0,12–0,83 mm	94,70%	[148]
2		TX100	IA (0,16–0,6 mLs <sup>-1</sup> ) / 0,03 mgL <sup>-1</sup> SS / QE-87% -99%	HPA (C <sub>10</sub> -C <sub>24</sub> ) / - / 554 mgkg <sup>-1</sup>	Areia- 89%, Silte- 14,6%, Argila-4,2% / PS- 5 mm	12%	[149]
3		TX100	MS (3000 rpm) / 5-5000 mgL <sup>-1</sup> SS / EE-3780s	HPA (C <sub>10</sub> -C <sub>24</sub> ) / - / 180-220 mgkg <sup>-1</sup>	- / - / PS 0,05–0,5 µm; ε- 40,5%	75,90%	[150]
4		TW80	IA (0,16–0,6 mLs <sup>-1</sup> ) / 0,03 mgL <sup>-1</sup> SS / QE-87% -99%	HPA (C <sub>10</sub> -C <sub>24</sub> ) / - / 554 mgkg <sup>-1</sup>	- / Areia- 89% Silte- 14,6% Argila-4,2% / PS- 5 mm	14%	[149]
5		Tergitol	CO <sub>2</sub> IG / 50000 mgL <sup>-1</sup> / QE- 95%	DNAPL (C <sub>4</sub> - C <sub>6</sub> ) / - / 80000 mgL <sup>-1</sup>	CSS / - / PS 100-2000 µm, ε-35%	93%	[151]
6		BR 35	N <sub>2</sub> IG (0,1 mLs <sup>-1</sup> ) / 10–10000 mgL <sup>-1</sup> / EE- 1500s	Óleo de transformador (C <sub>12</sub> ) / Hexano / 110 mgkg <sup>-1</sup>	Areia de quartzo / Quartzo- 99% / PS 0,12–0,83 mm	65,70%	[148]
7	Aniônico	SDS	N <sub>2</sub> IG (0,1 mLs <sup>-1</sup> ) / 10–10000 mgL <sup>-1</sup> / EE-300 s	Óleo de transformador (C <sub>12</sub> ) / Hexano / 110 mgkg <sup>-1</sup>	Areia de quartzo / Quartzo- 99% / PS 0,12–0,83 mm	75,80%	[148]
8		SDS	CO <sub>2</sub> IG / 50000 mgL <sup>-1</sup> / QE- 95%	DNAPL (C <sub>4</sub> - C <sub>6</sub> ) / - / 80000 mgkg <sup>-1</sup>	CSS / - / PS 100–2000 µm, ε -35%	93-97%	[151]
9		SDS	HZ (15000 rpm) / 2300 mgL <sup>-1</sup> / EE- 480 s	Diesel (C <sub>8</sub> - C <sub>30</sub> ) / - / 5000 mgkg <sup>-1</sup>	Solo arenoso / areia- 82%, silte- 8%, argila- 10% / -	62,90%	[41]
10		Steol	MS (3000-4000 rpm) / 500 mgL <sup>-1</sup> / QE- 65-75%	TCE (C <sub>2</sub> ) / - / 3.400 mgkg <sup>-1</sup>	Solo heterogêneo / - / -	75%	[152]
11	Catiônico	CTAB	HZ (15000 rpm, 1,6 mLs <sup>-1</sup> ) / 340 mgL <sup>-1</sup> / EE- 240 s	Diesel (C <sub>8</sub> - C <sub>30</sub> ) / - / 5000 mgkg <sup>-1</sup>	Solo arenoso / - / -	31,21%	[41]
12	Biosurfactante	RML	HZ (15000 rpm, 1,6 mLs <sup>-1</sup> ) / 100 mgL <sup>-1</sup> / EE- 420 s	Diesel (C <sub>8</sub> - C <sub>30</sub> ) / - / 5000 mgkg <sup>-1</sup>	Solo arenoso / - / -	22–44,75%	[41]

**BR** - Brij; **CSS** - Solo contaminado do local; **CTAB** - brometo de cetil trimetil amônio; **EE** – Estabilidade da espuma; **HPA** - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; **HTP** – Hidrocarbonetos totais de petróleo; **HZ** – Homogeneização; **IA** – Injeção de ar; **IG** – Injeção de gás; **MS** - agitação mecânica; **PS** - tamanho de partícula; **RML** - ramnolipídeos; **SDS** - Dodecil Sulfato de Sódio; **SS** – Solução de surfactante; **TCE** – Tricloro Etileno; **TW** – Tween; **TX-100** – Triton X-100; **ε** – Porosidade;

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Metodologias

A área correspondente ao antigo areeiro de J. Caetano situada na localidade de Vale de Milhaços pertencente à freguesia de Corroios no Município do Seixal em Setúbal foi identificada pela APA como um passivo ambiental. Este areeiro de 0,5 ha situa-se numa depressão de terreno onde se formou uma lagoa. O solo junto à lagoa apresenta uma crosta solidificada e viscosa de betume de cor escura [10]. A água da lagoa possui cores amareladas e irisadas características de uma contaminação de hidrocarbonetos, provenientes de lavagens de tanques da indústria naval e da deposição de resíduos variados [10]. Para além de se observar uma emissão de gás na água da lagoa que poderá ter origem com os gases derivados dos produtos petrolíferos infiltrados, mas também poderá ter origem na presença de uma franja não saturada, caso a água superficial estiver numa situação de água suspensa [10]. Na Figura 19 está representado o local correspondente ao antigo areeiro de J. Caetano.

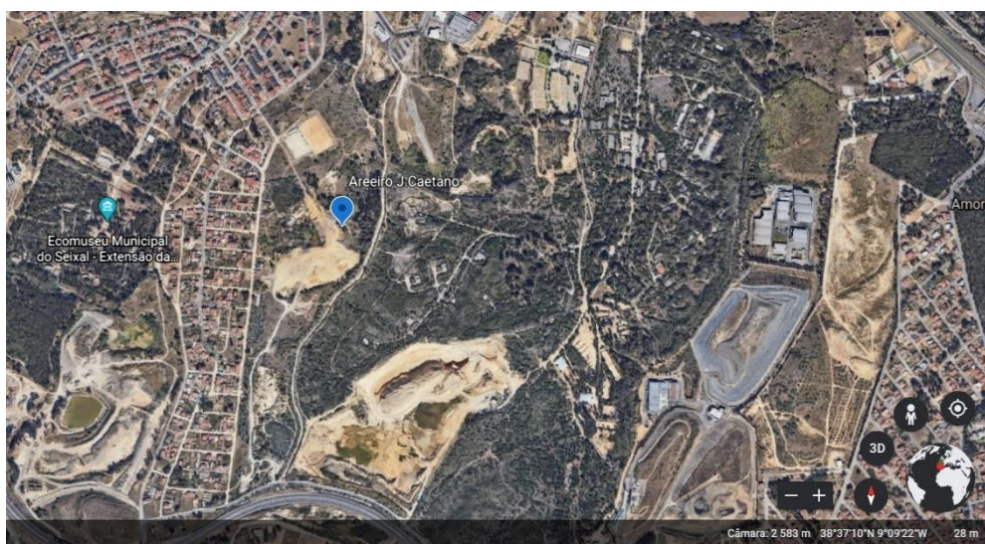


Figura 19- Mapa da área do antigo areeiro de J. Caetano.

Inicialmente, a proposta de trabalho incidia no estudo da área contaminada do antigo areeiro de J. Caetano (38°37'11"N 9°09'21"W) representada na Figura 19. No entanto, devido à impossibilidade da recolha das amostras de solo contaminado deste terreno, não se prosseguiu esta abordagem.

O trabalho foi desenvolvido com a recolha de amostras de solo do Parque Florestal de Monsanto junto ao campo de basquetebol (38°43'14"N 9°11'49"W) representado pela Figura 20 e de um terreno situado no concelho de Leiria (39°41'41"N 8°55'32"W) representado pela Figura 21, para posterior contaminação.

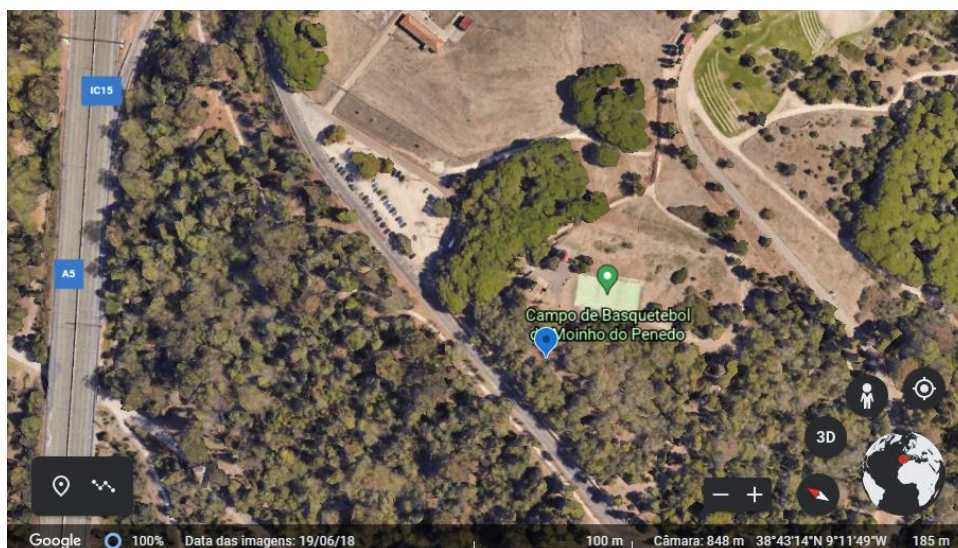


Figura 20- Mapa da área onde foi retirada a amostra de solo do Parque Florestal de Monsanto junto ao campo de basquetebol.

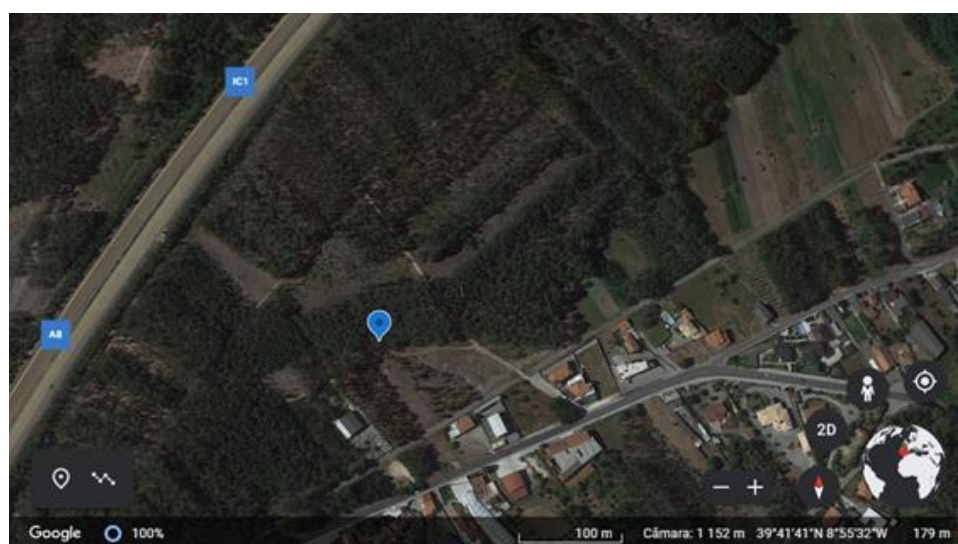


Figura 21- Mapa da área onde foi retirada a amostra de solo do concelho de Leiria.

No presente trabalho, efetuou-se a análise das amostras de solo recolhidas para sua caracterização e estudou-se a eficiência de alguns surfactantes na remoção dos hidrocarbonetos totais de petróleo. É de salientar que todos os ensaios foram realizados em triplicado com o intuito de garantir a confiabilidade dos dados obtidos.



## 3.2. Caracterização do Solo

### 3.2.1. Recolha do solo

A recolha do solo foi realizada a uma profundidade de 40 a 60 cm, removendo a parte mais superficial do solo, retirando cerca de 5kg de solo que foram guardados de seguida para um balde [157].

### 3.2.2. Preparação do solo

Para proceder aos ensaios de descontaminação do solo foi necessário prepará-lo previamente. A primeira tarefa envolveu a crivagem do solo para remover a fração mais grosseira do solo ( $d > 2\text{mm}$ ) [157]. De seguida, a fração de solo mais fina foi seca à temperatura ambiente e quarteada para obtenção de amostras menores, bem homogéneas e representativas da amostra inicial.

O processo de quarteamento consistiu em formar uma pilha de solo num tabuleiro, que se achatou e misturou com auxílio de uma espátula. De seguida o solo foi dividido em quatro partes iguais e escolheu-se duas partes opostas entre si, constituindo uma nova amostra, e descartando as restantes partes. Repetiu-se o mesmo processo até obter o volume desejado da amostra final [158].

### 3.2.3. Granulometria

Para classificar o solo, este foi peneirado num agitador de peneiros mecânico da marca Fritsch pulverisette® durante 30 minutos a uma amplitude de 5mm, através de um conjunto de peneiros da marca Analysensieb Retsch, 10 mesh, 75 mesh e 360 mesh de forma a englobar toda a gama de aberturas necessárias à caracterização do solo.

### 3.2.4. Porosidade do solo

Para o cálculo da porosidade do solo, foram determinadas as densidades aparente e da partícula do solo. A porosidade é dada segundo a equação (1):

$$\text{Porosidade}(\%) = \left[ 100 - \left( \frac{\rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{partícula}}} \right) \times 100 \right] \quad (1)$$

$\rho_{\text{Aparente}}$ : densidade aparente em g/mL

$\rho_{\text{Partícula}}$ : densidade da partícula em g/mL

Para determinar a densidade aparente utilizou-se uma proveta de 100mL e encheu-se de solo, previamente seco a 105°C na estufa, até ao traço. Pesou-se a proveta com solo (A) e voltou-se a pesar a proveta de 100mL vazia (B) em gramas. O cálculo da densidade aparente dado pela razão entre a massa de sólido por volume total ocupado que é dado pela equação (2):

$$\rho_{aparente} = \left( \frac{A-B}{100} \right) \quad (2)$$

A densidade da partícula do solo é dada pela razão entre a massa de partículas do solo por unidade de volume do mesmo. Para calcular esta densidade pesou-se um balão volumétrico de 100mL vazio (A) e adicionou-se 20g de solo previamente seco a 105°C na estufa e pesou-se novamente (B). De seguida adicionou-se 50mL de água destilada e aqueceu-se até ao ponto de ebulição para remover o ar aprisionado nos interstícios do solo. Arrefeceu-se o balão e adicionou-se água até aferir os 100mL e voltou-se a pesar (C). Por fim, esvaziou-se e lavou-se o balão volumétrico de 100mL e encheu-se com água destilada até aferir os 100mL e pesou-se (D).

A densidade das partículas do solo é dada pela equação (3)

$$\rho_{particulas} = \frac{\rho_{\acute{a}gua} \times (B-A)}{(B-A)-(C-D)} \quad (3)$$

### 3.2.5. Teor de humidade

Para o cálculo do teor de água presente no solo pesou-se 20g de solo. Colocou-se a amostra de solo numa estufa a 105°C até se verificar um peso constante da amostra.

A humidade do solo é dada pela equação (4):

$$Humidade(\%) = \frac{M_{Solo} - M_{Solo\ Seco}}{M_{Solo\ Seco}} \times 100 = \frac{M_{\acute{a}gua}}{M_{Solo\ Seco}} \times 100 \quad (4)$$

### 3.2.6. Teor de matéria orgânica

A determinação da matéria orgânica do solo foi realizada através de um método direto, o método da calcinação. Este método determina o teor de matéria orgânica ao submeter o solo à calcinação numa mufla elétrica a uma temperatura elevada por um certo período de tempo. A percentagem de matéria orgânica é calculada por gravimetria, através da diferença do peso inicial da amostra seca a 105°C e do peso final da amostra.

Para a determinação da matéria orgânica da amostra, programou-se a mufla da marca Nabertherm modelo P330 a uma temperatura de 400°C por 2 horas, aumentando até 700°C num período de 2 horas, permanecendo nessa temperatura por 3 horas para garantir a destruição total da matéria orgânica. O cálculo da percentagem de matéria orgânica foi realizado de acordo com a equação (5).

$$Mat\acute{e}ria\ Org\grave{a}nica(\%) = \frac{M_{Solo\ seco\ a\ 105^{\circ}c} - M_{Solo\ submetido\ a\ 700^{\circ}c}}{M_{Solo\ seco\ a\ 105^{\circ}c}} \times 100 \quad (5)$$

A técnica utilizada pode apresentar alguns erros por excesso, caso se trate de um solo calcário, onde haverá libertação de CO<sub>2</sub> de origem mineral que resulta da decomposição dos

carbonetos presentes, que conseqüentemente serão contabilizados como matéria orgânica. Por outro lado, este método também pode apresentar erros por defeito, caso a terra a analisar apresente sais que se encontrem preferencialmente na forma reduzida, que por meio do processo de calcinação passem para a forma oxidada, tornando-se mais pesados [157].

### 3.2.7. Condutividade elétrica e pH

Para a determinação da condutividade elétrica e do pH do solo, pesou-se 10g de solo seco para um copo de vidro de 200mL e adicionou-se 50mL de água destilada. Agitou-se a amostra de solo por 1 hora a 200 rpm e deixou-se repousar por 30 minutos. Por fim mediu-se o pH do sobrenadante com uma fita de pH e a condutividade elétrica com o condutivímetro da marca Consort<sup>TM</sup>C310.

## 3.3. Contaminação do solo

A fração mais fina do solo (<2mm) foi contaminada artificialmente em 5% (m/m). Para proceder à contaminação foi utilizado óleo queimado fornecido pela oficina F.S. Portugal. De seguida, o sistema solo-óleo foi misturado num frasco de vidro vigorosamente. Após a homogeneização, o solo contaminado ficou em repouso pelo menos 4 dias à temperatura ambiente, dado que estudos anteriores apontam que quanto maior for o tempo de contacto entre o contaminante e solo, mais complicado se torna o processo de remoção do poluente, assemelhando a um passivo ambiental.

## 3.4. Surfactantes

Os surfactantes estudados na remediação de solos foram o polissorbato (Tween 80) de 99,98% de pureza da marca PanReac AppliChem e o dodecil sulfato de sódio (SDS) de 98,5% de pureza da marca Sigma-Aldrich.

A escolha dos surfactantes foi baseada na revisão bibliográfica, pela análise das Tabelas 9 e 10 [32, 95, 108, 113, 117, 159]. Deste modo, verificou-se que o Tween 80 apresentava geralmente boas eficiências em remediação de solos contaminados com compostos orgânicos hidrofóbicos, para além de apresentar um baixo valor de CMC, elevada biodegradabilidade e baixa toxicidade. No caso do SDS, a escolha incidiu também pelas suas elevadas eficácias alcançadas, pela elevada biodegradabilidade e pelo seu baixo preço.

Os surfactantes catiónicos não foram selecionados para este estudo devido à sua baixa eficiência, elevada toxicidade verificadas nas Tabelas 9 e 10 e a elevada tendência de adsorção pelos minerais de argilas (silicatos de alumínio) e matéria orgânica presente no solo, citada na literatura [32, 118]. Na Tabela 12 é resumida as principais propriedades dos surfactantes Tween 80 e SDS [113].

Tabela 12- Propriedades dos surfactantes utilizados neste trabalho. Adaptado [113].

Surfactante	MW (g/mol)	$\rho_{\text{Surfactante}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	CMC (mg/L)	CMC (M)	HLB	Nº de Agregação
<b>Tween 80</b>	1310	1,06	13,0	$9,92 \times 10^{-6}$	15,0	58
<b>SDS</b>	288	1,01	1655,5	$5,75 \times 10^{-3}$	51,4	84

### 3.5. Lavagem do solo

As experiências realizadas tiveram como objetivo avaliar o procedimento de remediação de solos por lavagem *ex situ*, também conhecida por *soil washing*. Neste processo, o solo é recolhido do local, separado de acordo com a sua granulometria e conseqüentemente, a fração mais fina do solo é lavada com soluções de surfactantes em frascos submetidos a agitação.

Foram utilizados dois métodos de lavagem do solo: o método 1 no solo de Monsanto e o método 2 no solo de Leiria. No método 1, colocaram-se amostras de 5g de solo de Monsanto artificialmente contaminado em balões de erlenmeyer e adicionou-se 50mL de uma solução de surfactante em água Milli-Q, Tween 80 de  $9,92 \times 10^{-4}$ M e SDS de  $5,75 \times 10^{-3}$ M a cada um deles. De seguida, submeteu-se a mistura a uma agitação magnética a 150 rpm por 24 horas, a 30°C. Posteriormente, a mistura foi decantada e a lama obtida foi centrifugada a 4000 rpm durante 10 minutos, numa centrifuga Wifug lab Centrifuges, para uma melhor separação das fases. De seguida, filtrou-se a vácuo, secou-se na estufa a 105°C e pesou-se a amostra. Por fim, a amostra foi levada para a mufla, onde foi calcinada e pesada de novo.

No método 2, o solo de Leiria foi submetido a uma lavagem sob agitação orbital do agitador Agitorb200 da marca Aralab à temperatura ambiente. As condições padrão de lavagem foram fixadas numa concentração de Tween 80 de  $9,94 \times 10^{-4}$ M e de SDS de  $5,75 \times 10^{-3}$ M, uma velocidade de agitação de 150 rpm e um L/S igual a 10. Neste método, ao contrário do método 1, as amostras de solo foram quarteadas, submetidas a uma agitação orbital ao invés de uma agitação magnética e sem centrifugação da lama.

A fase seguinte consistiu em estudar a influência de vários parâmetros para a otimização do processo de lavagem. Para tal, escolheu-se estudar dois surfactantes com diferentes propriedades, um iónico e outro não iónico, fazendo variar a concentração de Tween 80 de 100 vezes superior à sua CMC, isto é  $9,92 \times 10^{-4}$ M, para 700 vezes superior, ou seja  $6,95 \times 10^{-3}$ M. Relativamente ao SDS, fez-se variar a concentração igual ao valor da sua CMC encontrado na literatura, isto é  $5,75 \times 10^{-3}$ M, que, no entanto, se verificou através da condutividade elétrica que correspondia a 0,71 do valor real da CMC, para uma concentração de  $6,95 \times 10^{-3}$ M.

Os valores das concentrações escolhidos para cada surfactante foram baseado nas concentrações utilizadas em ensaios experimentais encontrados na literatura, cujos resultados das eficiências de remoção dos contaminantes eram elevada [32, 108, 122].

Os parâmetros de razão líquido-sólido, velocidade de agitação e tempos de lavagem foram testados de acordo com os valores da Tabela 13.

Tabela 13- Variáveis de estudo na eficiência das lavagens de solos.

Surfactantes	Tween 80; SDS
Razão de líquido/sólido	5:1; 10:1; 15:1
Velocidade de agitação (rpm)	100; 150; 200
Tempo de Lavagem (h)	1; 2; 5; 16; 24; 36; 48; 72

### 3.6. Formação de espumas e de microespumas de surfactantes

A espuma e a microespuma de surfactante foram formadas através de técnicas de ação mecânica. A primeira foi realizada a partir da injeção de ar comprimido na solução aquosa a uma pressão de 4 bar, através de uma pequena mangueira durante alguns segundos. A experiência foi realizada através da injeção de ar com um único orifício e também com um difusor de acrílico da marca Hagen® com elevada porosidade ao longo da sua superfície externa. Para a formação da microespuma de surfactante foi utilizado um agitador de elevada potência, T50 digital ULTRA-TURRAX® IKA, durante 5 minutos a 5000rpm.

#### Estabilidade e volume de ar retido em espumas e microespumas

O estudo de estabilidade e a determinação do volume de ar retido nas espumas e microespumas foram realizados para o SDS e o Tween 80 às concentrações de  $5,75 \times 10^{-3}M$  e de  $9,924 \times 10^{-4}M$ , respetivamente.

A determinação do volume de ar aprisionado nas espumas formadas pela injeção de ar foi realizada numa proveta de 1000 mL, onde se mediu o peso inicial de solução de surfactante. De seguida, mediu-se o tempo necessário para a formação de espuma num volume de  $500 \text{ cm}^3$ , e continuou-se a gerar espuma até a um tempo  $t$ , permitindo a saída de espuma da proveta. Por proporcionalidade direta, calculou-se o volume espuma que saiu, tendo em consideração a espuma que ficou contida na proveta no final. Através da diferença do peso inicial e final de solução foi possível determinar a percentagem de volume de ar retido na espuma. O cálculo do volume de ar aprisionado nas espumas encontra-se representado pela equação (6).

$$V_{Ar \text{ aprisionado}} (\%) = \left( \frac{V_{Espuma \text{ saiu}} - V_{Líquido \text{ saiu}}}{V_{Espuma \text{ saiu}}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde o  $V_{Espuma \text{ saiu}}$  é o volume da espuma que saiu para fora da proveta, determinado através da equação (7) e  $V_{Líquido \text{ saiu}}$  é o volume de líquido correspondente à espuma que saiu fora da proveta.

$$V_{Espuma \text{ saiu}} (mL) = \left( \frac{500 \times t_{Final}}{t_{500}} \right) - 1000 \quad (7)$$

Onde o  $t_{Final}$  é o tempo decorrido a que se pretende determinar o volume de espuma gerada,  $t_{500}$  é o tempo necessário para formar um volume de 500 cm<sup>3</sup> de espuma e 1000 é o volume de espuma formada que não saiu da proveta.

O  $V_{Liquido\ saiu}$  é determinado pela diferença de peso inicial e final da solução.

Nas microespumas foi possível determinar o tempo de meia vida, que corresponde ao tempo a que um determinado volume de solução aquosa de surfactante demora a drenar metade do seu volume inicial de solução logo após ter sido submetido à agitação para a formação da espuma. A medição foi efetuada numa proveta de 100mL, que permitiu uma melhor visualização da drenagem ocorrida.

De seguida, calculou-se o volume de ar aprisionado na microespuma formada nas condições de trabalho, através da equação (8).

$$V_{Ar\ aprisionado}(\%) = \left( \frac{V_{inicial} - V_{final}}{V_{inicial}} \right) \times 100 \quad (8)$$

Onde o  $V_{inicial}$  é o volume ocupado pela microespuma após ser formada e  $V_{final}$  é o volume final que corresponde ao volume da solução aquosa de surfactante.

### 3.7. Quantificação dos contaminantes removidos

A determinação dos hidrocarbonetos totais de petróleo foi realizada utilizando o método de gravimetria com o auxílio de uma mufla da marca Nabertherm, modelo P330. Para a quantificação de contaminantes removidos após a lavagem, a amostra foi seca na estufa a 105°C até apresentar um peso constante. De seguida a amostra foi guardada num exsiccador até atingir a temperatura ambiente, sendo depois pesada em cadinhos de porcelana. O protocolo de temperatura da mufla, igual para os dois solos, foi o seguinte: da temperatura ambiente até a 400°C em 30 minutos, permanecendo nessa temperatura durante 2 horas, de seguida a temperatura foi aumentada até 700°C, durante um período de 2 horas, permanecendo a esta temperatura durante 3 horas.

Os tempos e as temperaturas da mufla foram otimizados de forma a não comprometer a degradação total da matéria orgânica e dos possíveis contaminantes que ainda poderiam estar nas amostras. No final do programa escolhido, deixou-se arrefecer a mufla até à temperatura ambiente para recolher as amostras para a pesagem.

Para a determinação do teor de HTP removidos na lavagem foram utilizadas as equações (9), (10) e (11).

$$\% \text{ HTP Removidos} = \frac{\% \text{ HTP Inicial} - \% \text{ HTP Final}}{\% \text{ HTP Inicial}} \times 100 \quad (9)$$

$$\% HTP_{Final} = \frac{M_{Ap\acute{o}s\ estufa} - M_{Ap\acute{o}s\ mufla} - M_{Mat\acute{e}ria\ org.}}{M_{Ap\acute{o}s\ estufa}} \times 100 \quad (10)$$

$$M_{Mat\acute{e}ria\ Org.} = \frac{M_{Ap\acute{o}s\ mufla} \times \%Mat\acute{e}ria\ org.}{1 - \%Mat\acute{e}ria\ org.} \quad (11)$$

### 3.7.1. Tratamento de dados

#### Modelos cinéticos

As eficiências de remoção de contaminantes de HTP obtidas ao longo do tempo, podem ser descritas através de modelos cinéticos. Os modelos cinéticos lineares de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são dos mais utilizados para avaliar e analisar os mecanismos que controlam os processos de adsorção, como reação química, difusão e transferência de massa [160].

A equação proposta por Lagergren, de pseudo-primeira ordem é utilizada para sistemas sólido/líquido e é dada de acordo com a equação (12) [161].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

Onde  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem independente da concentração de contaminantes presentes,  $q_e$  e  $q_t$  correspondem às quantidades de contaminante adsorvido pelo surfactante no equilíbrio e no tempo  $t$ , respetivamente.

Ao integrar a equação (12) e aplicar as condições limite de  $q_t=0$ ,  $t=0$  e  $q_t=q_t$  quando  $t=t$  obtém-se a equação (13).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (13)$$

Desta forma, é possível obter a constante  $k_1$  através do gráfico  $\ln(q_e - q_t) - \ln(q_e)$  em função de  $t$ .

A equação de pseudo-segunda ordem é dada de acordo com a equação (14)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Onde  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem dependente da quantidade de contaminantes adsorvidos pelos surfactantes ao longo do tempo e no equilíbrio.

Ao integrar a equação (14) é obtida a equação (15).

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (15)$$

Ao linearizar a equação (15) obtém-se a equação (16).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (16)$$

Desta forma, é possível obter o  $q_e$  e a constante  $k_2$  através do gráfico  $(t/q_t)$  em função de  $t$ .

Deste modo, as eficiências de remoção de HTP obtidas em função do tempo para as soluções aquosas de surfactantes a diferentes concentrações, velocidades de agitação e razões líquido-sólido foram ajustadas de acordo com modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem de forma a analisar o mecanismo predominante na adsorção dos poluentes através dos surfactantes.

### Análise combinatória

Procedeu-se a uma análise combinatória de todos os parâmetros em estudo de forma a obter uma otimização de todas as variáveis para a obtenção de melhores eficiências de remoção de HTP com recurso ao *Software STATISTICA for Windows versão 10*. Para tal, foram inseridos no *software* os dados referentes aos diferentes tempos estudados (1h, 2h, 5h, 16h, 24h, 36h, 48h e 72h), velocidades de agitação (100rpm, 150rpm e 200rpm) e razões líquido-sólido (5, 10 e 15) como se encontra no Anexo A, para concentrações de 100xCMC e de 0,71xCMC para o Tween 80 e SDS respetivamente. É de referir que dado o desconhecimento da possibilidade do planeamento fatorial fornecido pelo *software*, no início das experiências, os dados inseridos no programa correspondem às linhas centradas de um cubo, ao invés dos seus vértices, como se ilustra na Figura 22. Os resultados obtidos foram dados através de uma *Experimental design (DOE) em Central composite, non-factorial, surface designs (CCD)*.

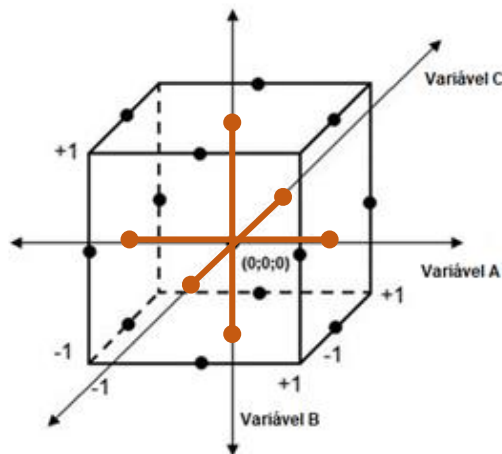


Figura 22- Variação dos valores das variáveis através da representação de um cubo.

A partir deste *software* também foi possível encontrar uma relação entre a variável de resposta ( $y$ ), isto é, a eficiência de remoção de HTP e as variáveis independentes ( $x_i$ ), tempo, velocidade de agitação e L/S através de um modelo de regressão polinomial de segunda ordem dado por:



$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j}^k b_{ij} x_i x_j \quad (17)$$

Onde  $k$  é o número de variáveis independentes,  $b_0$  o parâmetro de interceção e  $b_i$ ,  $b_{ij}$  e  $b_{ii}$  os parâmetros da regressão para os efeitos lineares, quadráticos e de interação entre variáveis.

### 3.8. Reutilização da solução de lavagem

No final de cada lavagem, a solução aquosa contaminada foi recolhida e agrupada de acordo com o surfactante utilizado. O tratamento destas soluções consistiu numa decantação líquido-líquido para a remoção da fase oleosa, numa ampola de decantação. A fase aquosa foi de seguida centrifugada a 3000G durante 10 minutos na Centrifuga Sigma 4-16S para remoção de partículas eventualmente suspensas em solução.

A solução foi reutilizada nas lavagens com e sem reposição de surfactante para averiguar o seu potencial de reutilização.

### 3.9. Tratamento dos efluentes

O efluente resultante dos processos de lavagem prosseguiu para uma lavagem em batch com carvão ativado granular Acticarbon® 830WLP Chemical Powders da Arkema. O tratamento da solução de lavagem com carvão ativado foi realizado sob agitação orbital de 200 rpm, a uma razão líquido-sólido de 10, durante 5 horas. No final, procedeu-se a uma filtração a vácuo, separando a solução tratada do carvão ativado, que pode ser posteriormente regenerado a partir de um tratamento térmico. Para avaliar a eficiência do processo, foram enviadas as amostras das soluções de lavagem de Tween 80 e de SDS antes e após o tratamento com carvão ativado para o Laboratório de Análises Químicas do IST, onde foi medido o CQO de cada amostra.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização do solo

Numa primeira fase procedeu-se à caracterização das duas amostras de solo virgem, uma proveniente de Monsanto e outra de um terreno situado no concelho de Leiria, através de uma análise granulométrica, do teor de matéria orgânica, porosidade, pH e condutividade elétrica como se apresenta na Tabela 14.

Tabela 14- Caracterização do solo virgem proveniente do Parque Florestal de Monsanto e de Leiria.

Parâmetros	Solo	
	Monsanto	Leiria
<b>Areia grosseira (0,2-2,0mm)</b>	94,55%	95,48%
<b>Areia Fina (0,04-0,2mm)</b>	4,15%	3,90%
<b>Silte/Argila (&lt;0,04mm)</b>	1,31%	0,62%
<b>Teor de Humidade</b>	5,32%	0,76%
<b>Matéria orgânica</b>	31,44%	1,20%
<b>Densidade da partícula (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,78	2,32
<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,64	1,36
<b>Porosidade</b>	63,9%	41,11%
<b>pH</b>	6,5±0,5	7,5±0,5
<b>Condutividade elétrica (22,2°C)</b>	134,5 µS/cm	47,5 µS/cm

A partir da Tabela 14 verifica-se que o solo de Monsanto tem grãos de grandes dimensões, e por isso, segundo a escala de Atterberg (Tabela 1) é classificado como arenoso, mas ao considerar a elevada percentagem de matéria orgânica de 31,44%, baixa densidade aparente de 0,64g/cm<sup>3</sup> e elevada porosidade de 63,9%, pode-se classificar como um solo entre turfoso e húmico, pela presença de uma densidade aparente superior a 0,50g/cm<sup>3</sup> e inferior a 0,70g/cm<sup>3</sup> [162]. O solo recolhido em Leiria é classificado como arenoso dada a sua elevada percentagem de areia, de 99,38%, densidade aparente superior a 1,25g/cm<sup>3</sup>, baixa porosidade de 41,11% e baixo teor de matéria orgânica, de 1,20%. O valor da condutividade elétrica no solo de Monsanto de 134,5 µS/cm é superior ao valor do solo de Leiria de 47,5 µS/cm, visto que este último é composto maioritariamente por areia, caracterizado pela reduzida disponibilidade hídrica e nutricional enquanto o solo de Monsanto por apresentar um elevado teor de matéria orgânica manifesta mais interações físico-químicas, contendo maior teor de água e de minerais e assim maior condutividade elétrica [163]. O valor de pH de ambos os solos são próximo da neutralidade, e, portanto, não se inserem na categoria de solos ambientalmente sensíveis [47].

## 4.2. Caracterização dos surfactantes utilizados

Foi determinada a CMC do SDS através da medição da condutividade elétrica de soluções deste surfactante a diferentes concentrações. Esta técnica tem por base a medição da mobilidade das espécies iônicas em solução, que varia consoante a sua concentração. Antes de atingir a CMC, o aumento do número de monómeros em solução contribui para o aumento linear acentuado da condutividade elétrica. No entanto, quando a CMC é atingida, alguns monómeros começam a fazer parte de agregados micelares, atenuado o crescimento linear da condutividade elétrica em função à concentração molar do surfactante como se apresenta representado na Figura 23.

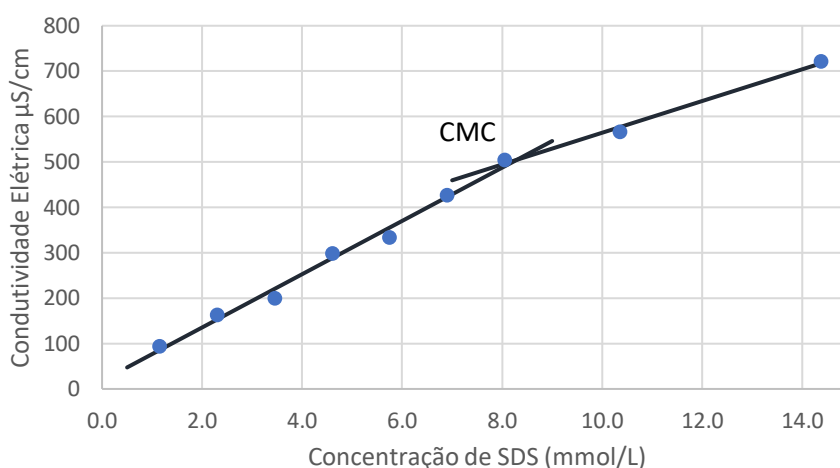


Figura 23- Condutividade elétrica em função da concentração de SDS em mmol/L.

É de notar que os estudos com SDS foram inicialmente baseados em relação ao valor da CMC encontrado na literatura, de  $5,75 \times 10^{-3} \text{M}$  [113]. Ao medir a condutividade elétrica percebeu-se que a CMC real do composto utilizado era de  $8,05 \times 10^{-3} \text{M}$ , valor que se encontra mais próximo aquele que é encontrado noutros artigos,  $8,2 \times 10^{-3} \text{M}$  [164].

Para o Tween 80 não foi avaliada a CMC, pois ele é um surfactante não iónico, e, portanto, a condutividade não varia com a adição de surfactante. Teria que ser utilizada outra técnica como por exemplo tensão superficial, que não estava disponível no laboratório.

## 4.3. Espumas e microespumas

A formação de espuma através da injeção de ar na solução de surfactante por meio de um orifício resultou na geração de bolhas grandes, de geometria poliédrica e com tempo de vida muito curto. Ao adicionar o difusor acrílico, a espuma formada apresentou bolhas mais pequenas, esféricas e uniformes. Isto resulta de o difusor apresentar poros mais pequenos, de dimensões semelhantes e equidistantes.

A espuma formada com e sem difusor apresentou um volume muito elevado e com um tempo de vida muito curto relacionada à sua instabilidade, impedindo proceder ao teste de estabilidade como realizado nas microespumas.

De acordo com a metodologia apresentada para a determinação de volume de ar ocupado nas espumas formadas, obteve-se uma percentagem de retenção de 99,14% e de 99,90% para o Tween 80, com e sem difusor acrílico. Para o SDS obteve-se um teor de ar de 99,19% e 99,45%, com e sem difusor, respetivamente.

A ligeira descida da percentagem de ar nas espumas formadas a partir do difusor é expectável, visto que as bolhas formadas são mais pequenas e possuem uma quantidade maior de líquido que as rodeia.

Na formação de microespuma com o agitador de alta potência, observou-se a formação de espuma muito fina resultante da repetida quebra das bolhas promovida pela agitação vigorosa.

Quanto ao estudo da estabilidade das microespumas de surfactante, verificou-se que a solução de Tween 80 formou uma microespuma com menor conteúdo de ar, cerca de 45,97% e um tempo de meia vida muito curto de 130 segundos, à temperatura ambiente. Esta baixa estabilidade pode estar associada ao caráter não iónico do surfactante, que impossibilita uma repulsão adequada entre as microbolhas, conduzindo à coalescência das mesmas. Na microespuma formada pelo surfactante iónico, SDS, verificou-se um maior de volume de ar aprisionado e um tempo de meia vida de 230 segundos, nas mesmas condições. A maior estabilidade da microespuma de SDS pode ser justificada pela maior solubilidade em água deste surfactante (150mg/mL) em relação à de Tween 80 (0,123mg/mL), levando a uma maior hidratação e por sua vez uma menor drenagem lamelar [41, 165]

No final, após submeter a solução a 5000 rpm durante 5 minutos, verificou-se um aumento significativo da temperatura em 8,0-9,0°C, o que contribui para a instabilidade da microespuma gerada. Assim, foi decidido estudar a estabilidade da microespuma formada por agitação num banho de gelo.

Os resultados do estudo da estabilidade e do volume de ar retido nas microespumas, realizado à temperatura inicial de 22,0 °C, encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 - Tempo de meia vida e volume de ar aprisionado nas microespumas de Tween 80 e de SDS.

	Sem banho de gelo			Com banho de gelo		
	t <sub>1/2</sub> (s)	V <sub>ar retido</sub> (%)	T <sub>final</sub> (°C)	t <sub>1/2</sub> (s)	V <sub>ar retido</sub> (%)	T <sub>final</sub> (°C)
<b>Tween 80</b>	130	45,97	30,5±0,5	205	42,18	10,0±0,5
<b>SDS</b>	230	54,45	30,0±0,5	405	59,85	10,0±0,5

Ao colocar as soluções dos surfactantes num banho de gelo observou-se uma redução da temperatura, mesmo com o aquecimento provocado durante a agitação vigorosa pelo Turrax. A estabilidade de ambos os surfactantes aumentou com a redução da temperatura, consequência da redução das vibrações e choques entre as partículas e minimização da evaporação do líquido, retardando a coalescência das microbolhas e a sua drenagem. O aumento da estabilidade está associado ao aumento dos valores dos tempos de meia vida do Tween 80 e SDS em 70,8% e 76,1%, respetivamente.

## 4.4. Lavagem do solo

### 4.4.1. Lavagem do solo de Monsanto

Numa primeira abordagem, procedeu-se ao tratamento do solo de Monsanto previamente contaminado com óleo queimado. As experiências seguiram a primeira metodologia de lavagem descrita acima, onde a solução de surfactante é submetida a agitação magnética de 150 rpm a 30°C. De seguida, a solução foi decantada, centrifugada e filtrada a vácuo. Por fim, a amostra de solo foi seca na estufa a 105°C e pesada, seguida de mufla e novamente pesada. Os valores obtidos para o Tween 80 encontram-se na Figura 24.

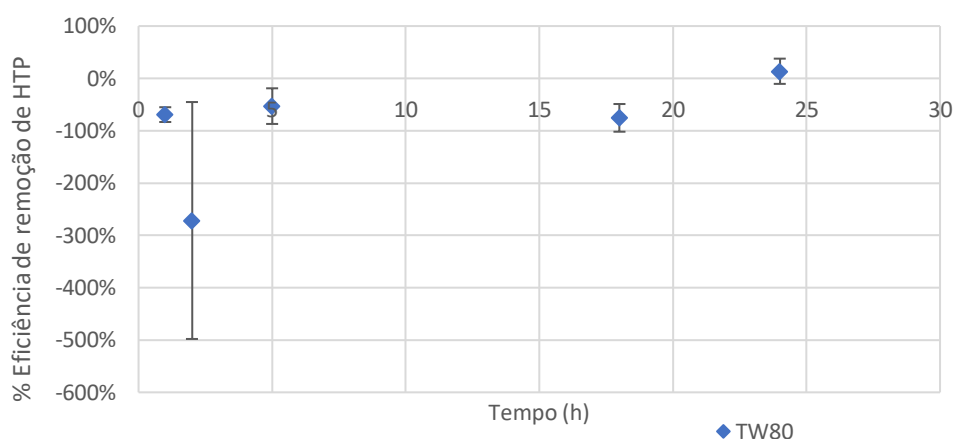


Figura 24- Eficiências de remoção de HTP no solo de Monsanto com soluções de lavagem de Tween 80 (100xCMC) a 150rpm e L/S de 10 em função do tempo.

Os resultados nestas experiências foram inconclusivos devido à disparidade dos valores obtidos entre os triplicados e entre as variáveis em estudo. A divergência dos valores obtidos para a eficiência de remoção de HTP indica alguns problemas na fase inicial deste projeto. Em primeiro lugar, a ausência da etapa de quarteamento na preparação das amostras de solo, afetou diretamente a sua homogeneidade. É de notar que a execução desta etapa é de extrema relevância, principalmente ao manusear solos de elevado teor de matéria orgânica como é o caso do solo de Monsanto. Em segundo lugar, a lavagem do solo foi realizada num copo de vidro com um agitador magnético de politetrafluoretileno (PTFE), que para além de potenciar a sorção dos poluentes, também formava um agregado contaminante-matéria orgânica em seu redor.

Além disso, a agitação magnética a que os triplicados foram sujeitos não permitia uma agitação uniforme entre eles.

Após a lavagem, a solução foi decantada, mas uma vez que o solo de Monsanto é classificado como um solo entre turfoso e húmico e apresenta uma densidade aparente inferior à do líquido de lavagem, uma elevada fração de partículas flutuavam, e conseqüentemente eram arrastadas, comprometendo os resultados finais.

Por fim, o decantado foi centrifugado e novamente decantado. O sólido que ficou contido nos tubos foi lavado com água milli-Q e filtrado a vácuo. Neste processo, verificou-se que o solo que apenas tinha sido submetido a uma decantação simples era mais limpo do que o obtido após a sucessão de decantação-centrifugação-decantação. Isto deve-se provavelmente ao facto de que durante a centrifugação, as micelas que contêm os contaminantes de hidrocarbonetos são quebradas, ficando estes poluentes novamente retidos no solo.

Por outro lado, a literatura sugere que a lavagem com surfactantes pode ser ineficaz para solos com um teor de matéria orgânica superior a 20% [166]. Nestes casos, aconselha-se uma remediação do solo com tratamentos biológicos, adicionando por exemplo microrganismos adequados para os poluentes alvo [167].

Ao analisar os problemas inerentes ao solo e o método escolhido, decidiu-se avançar com o método 2 apenas para o solo que foi recolhido no concelho de Leiria, que tem uma menor carga de matéria orgânica.

#### 4.4.2. Lavagem do solo de Leiria

A lavagem do solo de Leiria foi realizada de acordo com o segundo método proposto e os resultados encontram-se na Figura 25. Neste método, a lavagem do solo foi efetuada em erlenmeyers sob agitação orbital a 150 rpm e a L/S:10, obtendo-se uma eficiência de remoção de HTP de  $68,9\% \pm 2,7\%$  para o Tween 80, a uma concentração 100 vezes superior à sua CMC, e de  $92,2\% \pm 1,6\%$  para o SDS, a uma concentração 0,71 do valor da sua CMC, após 72 horas. Verifica-se um aumento menos acentuado na eficiência de remoção em função do tempo de lavagem para as duas soluções, o que é expectável, visto que o gradiente de difusão de concentrações vai diminuindo à medida que a dessorção de contaminantes presentes no solo ocorre.

A elevada eficiência de remoção de HTP com SDS a concentrações abaixo da CMC real de 2317,7mg/L, indica que o mecanismo de mobilização é bastante eficiente para este surfactante. No entanto, é preciso ter em consideração que este valor de CMC é elevado, permitindo que a concentrações um pouco abaixo desta, ocorra o deslocamento dos hidrocarbonetos através da redução na tensão interfacial pelos seus monómeros entre a superfície do solo e os contaminantes [168]. Em relação ao Tween 80, o valor da sua CMC é baixo, de 13,0mg/L, e, por conseguinte, a concentrações próximas desta, o número de

monômeros presentes em solução podem não ser capazes de remover eficientemente os poluentes, o que mostra também que os mecanismos de mobilização e de solubilização atuam em simultâneo a concentrações usualmente utilizadas. Esta conclusão é reforçada com um ensaio realizado com Tween 80, a uma concentração igual a 5xCMC, a 150 rpm, L/S de 10 durante 72 horas, obtendo-se uma eficiência de remoção de apenas 14,8%±1,4% que se encontra representado na Figura 25.

Em relação à lavagem realizada apenas com água milli-Q, designada por branco, observa-se uma ligeira remoção de contaminantes orgânicos, que pode ser justificada através da ação de mecanismos mecânicos (agitação e atrito entre as partículas), visto que os HTP são insolúveis em água. No entanto, em soluções alcalinas as interações entre o contaminante e a matéria orgânica do solo podem se tornar passíveis de ser transferidas para a fase aquosa. Este fenómeno poderá ser favorecido em lavagem de solos alcalinos.

Na Figura 25 verifica-se que o ensaio com lavagem em água milli-Q a uma velocidade de agitação de 200 rpm durante 16 horas apresentou uma melhoria na remoção dos poluentes de 3,4%±2,1% a 150 rpm para 12,8±3,7% o que reforça a tese de que a ação mecânica é de extrema importância na mobilização dos HTP, principalmente quando estes se encontram em grandes concentrações.

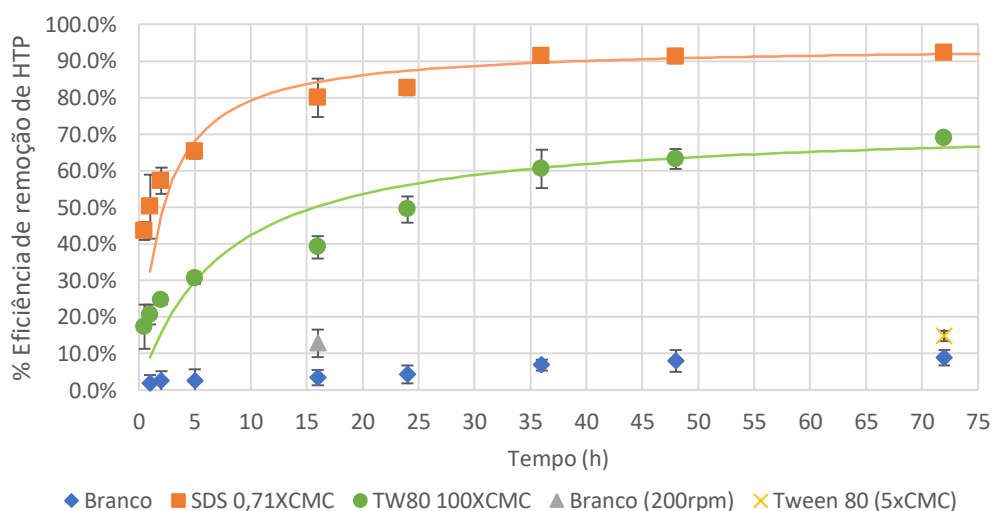


Figura 25- Eficiências de remoção de HTP com água milli-Q e com soluções de lavagem de Tween 80 e SDS em função do tempo.

No entanto, verifica-se que nas condições de lavagem, a cinética de lavagem tanto para o Tween 80 como para o SDS é relativamente lenta, de aproximadamente 36 horas até se atingir o equilíbrio, tendo em conta que se está a trabalhar com um solo arenoso com baixo teor de matéria orgânica, onde se previa uma lavagem menos morosa. A Figura 26 representa o estudo feito para a análise da eficiência de remoção dos contaminantes nas lavagens de Tween 80 e de SDS a concentrações molares iguais,  $6,95 \times 10^{-3} M$ , que corresponde a uma concentração de Tween 80 e de SDS a 700 e 0,86 vezes a sua CMC, respetivamente.

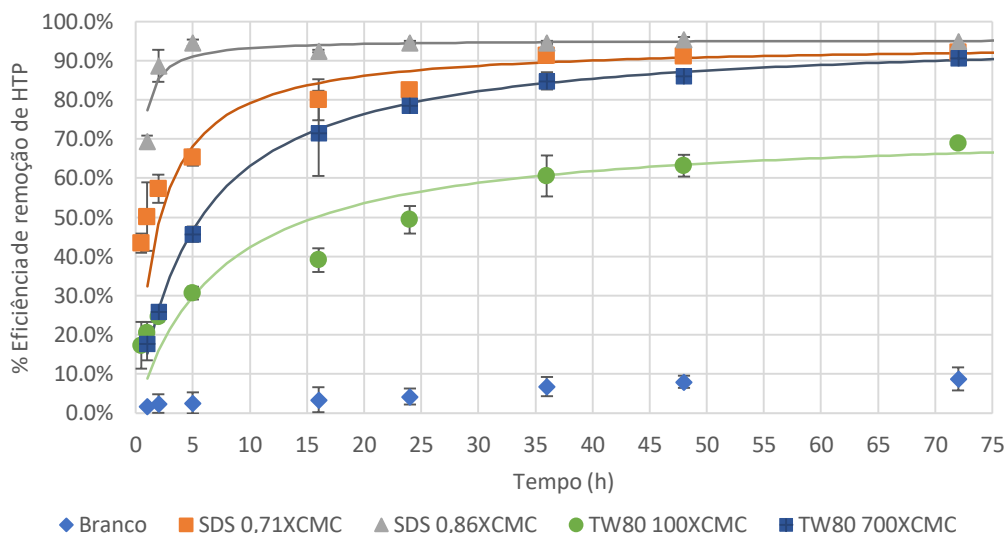


Figura 26- Eficiências de remoção de HTP com soluções de lavagem de Tween 80 e SDS em diferentes concentrações em função do tempo.

Ao analisar os pontos experimentais presentes na Figura 26, verifica-se que a eficiência atingida pelo SDS na concentração 0,86xCMC, é praticamente igual à obtida com concentração de 0,71xCMC no final das 72 horas de lavagem. Porém, a cinética de remoção de HTP ocorre mais rapidamente, sendo o equilíbrio atingido entre as 2 e as 5 horas de lavagem. Após 2 horas de lavagem com a solução mais concentrada observa-se uma estabilização das eficiências de remoção de HTP obtidas, verificando-se ainda a maior discrepância nos valores das eficiências obtidas pelas duas concentrações, superior a 30%.

Em relação à eficiência alcançada pela solução de lavagem de Tween 80 a uma concentração 700xCMC em relação à concentração 100xCMC há um aumento da eficiência de remoção de HTP superior a 20% ao final de 72 horas de lavagem. A maior discrepância na eficiência é alcançada após 16 horas de lavagem, com uma diferença de 32,4%.

As linhas da Figura 26 correspondem ao modelo cinético de pseudo 2ª ordem, uma vez que foi o que melhor se ajustou aos pontos experimentais, de acordo com a Tabela 16.

Tabela 16- Valores dos parâmetros da equação de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para os resultados experimentais a diferentes concentrações.

Parâmetros		SDS 0,71xCMC	SDS 0,86xCMC	TW80 100xCMC	TW80 700xCMC
<b>Modelo pseudo-primeira ordem</b>	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	0,107	0,205	0,055	0,071
	$R^2$	0,948	0,741	0,975	0,972
<b>Modelo pseudo-segunda ordem</b>	$q_e$ ( $g \cdot g^{-1}$ )	0,943	0,954	0,730	0,968
	$k_2$ ( $g \cdot g^{-1} h^{-1}$ )	0,552	4,486	0,189	0,193
	$R^2$	0,9988	0,9999	0,9772	0,9996



Ao comparar o  $R^2$  dos ajustes feitos pelos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem verifica-se que todos os ensaios têm um melhor ajuste com o modelo de pseudo-segunda ordem. Estes resultados apontam para a dependência da quantidade de contaminantes que vai sendo adsorvida ao longo do tempo.

Através do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o SDS, verifica-se que o aumento da concentração não influencia grandemente a concentração de HTP no equilíbrio, embora se traduza num aumento significativo da velocidade de adsorção. Ao contrário para o Tween 80, a quantidade de contaminantes adsorvidos no equilíbrio aumenta com a concentração de surfactante, enquanto a velocidade de adsorção do contaminante varia pouco com esta variável. Comparando as eficiências das soluções de lavagem de SDS e de Tween 80, verifica-se novamente que a eficiência de lavagem é mais elevada quando se usa a solução de SDS, pois apresenta uma concentração HTP no equilíbrio mais elevada. Pode ainda ser observada uma cinética mais rápida para o SDS em relação ao Tween 80, uma vez que os valores de  $k_2$  são mais elevados para o primeiro surfactante.

A diferença nos valores das eficiências atingidas pelos surfactantes está relacionada com o diferente comportamento que ambos têm em solução. As cargas negativas dos surfactantes aniônicos atraem à sua volta moléculas de água e contra-íões de carga positiva da solução aquosa (formando uma dupla camada elétrica) que repele as partículas de carga negativa do solo, sendo pouco adsorvidas por estas. No caso, dos surfactantes não iónicos como o Tween 80, este efeito de repulsão não ocorre, sendo mais facilmente adsorvido pelas partículas do solo, e, portanto, será necessária uma maior quantidade de surfactante para remover os HTP.

### Velocidade de agitação

Para analisar a influência da velocidade de agitação nas eficiências de lavagem de solo, fez-se variar a velocidade em 100 rpm, 150 rpm e 200 rpm. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 27 e 28.

A partir da Figura 27 verifica-se que para a lavagem com Tween 80, a velocidade de agitação tem um grande impacto, verificando-se ao final de 72 horas a 100 rpm, uma eficiência de lavagem somente de  $24,2\% \pm 2,3\%$ , enquanto a 150 rpm e 200 rpm atinge-se  $68,9\% \pm 2,7\%$  e  $95,6\% \pm 2,3\%$  respetivamente.

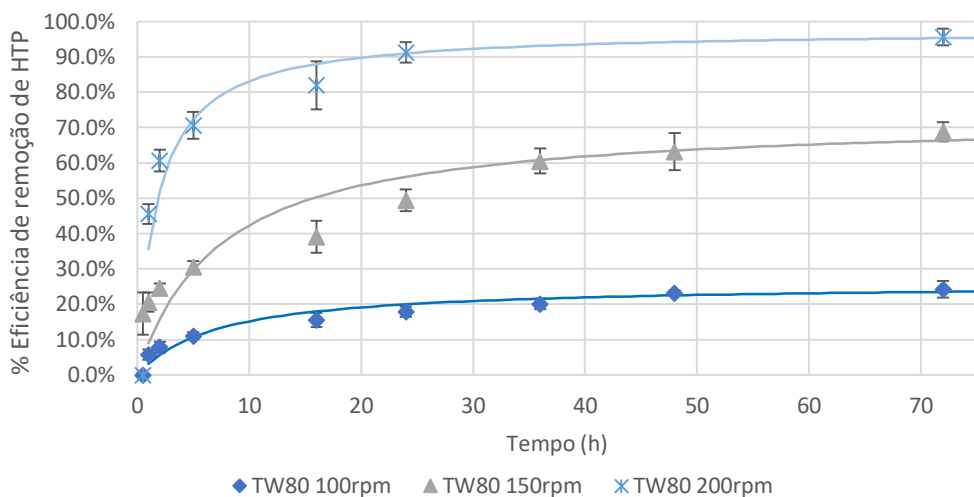


Figura 27- Eficiências de remoção de HTP com Tween 80 a 100, 150 e 200 rpm em função do tempo.

Na Figura 28 observa-se uma menor influência da velocidade de agitação para as lavagens com SDS em relação às eficiências alcançadas nas lavagens com Tween 80. É de notar que as eficiências de remoção de HTP obtidas a partir das lavagens com SDS são mais elevadas que as obtidas com Tween 80, reduzindo a margem de amplitude possível. Como exemplo, a lavagem de SDS a 100 rpm ao fim de 72 horas apresenta uma eficiência de  $76,8\% \pm 2,3\%$  ou invés de  $24,2\% \pm 2,3\%$ , obtido com Tween 80.

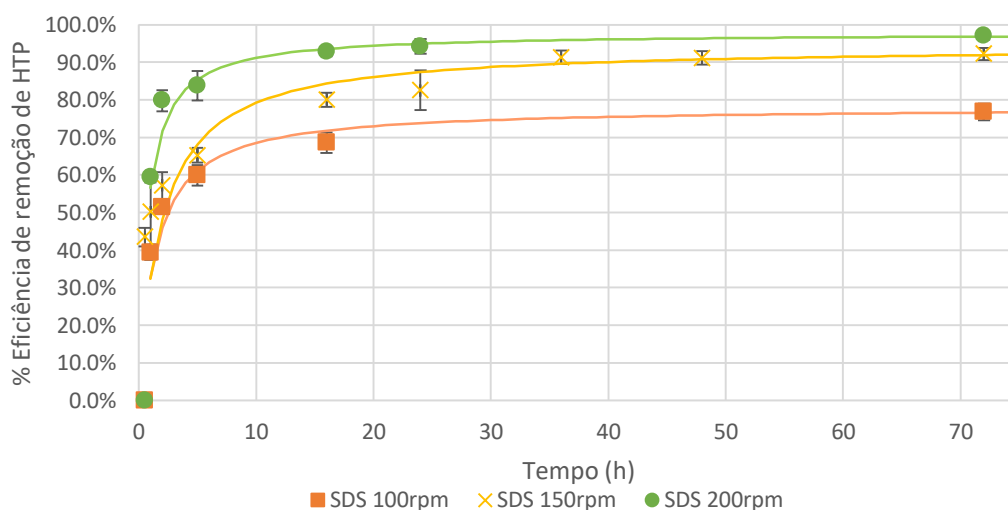


Figura 28- Eficiências de remoção de HTP com SDS a 100, 150 e 200 rpm em função do tempo.

No entanto, o aumento da velocidade de agitação nas lavagens de SDS permite uma redução notória do tempo de lavagem necessário para atingir o patamar estacionário na eficiência.

Os ajustes aos pontos experimentais presentes nas Figuras 27 e 28 são dados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, tal como na Figura 26, visto que foi o modelo que melhor se ajustou, de acordo com a Tabela 17.

Tabela 17- Valores dos parâmetros da equação de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para os resultados experimentais a diferentes velocidades de agitação.

Parâmetros		TW80 100rpm	SDS 100rpm	TW80 150rpm	SDS 150rpm	TW80 200rpm	SDS 200rpm
<b>Pseudo-primeira ordem</b>	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	0,060	0,162	0,055	0,107	0,133	0,174
	$R^2$	0,971	0,828	0,975	0,948	0,920	0,859
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	$q_e$ ( $g \cdot g^{-1}$ )	0,258	0,781	0,730	0,943	0,976	0,978
	$k_2$ ( $g \cdot g^{-1} h^{-1}$ )	0,553	0,917	0,189	0,552	0,584	1,407
	$R^2$	0,9857	0,9997	0,9772	0,9988	0,9993	0,9999

Ao comparar o  $R^2$  dos ajustes feitos pelos dois modelos cinéticos verifica-se que todos os ensaios têm um melhor ajuste com o modelo de pseudo-segunda. Através deste modelo matemático, verifica-se que em ambos os surfactantes, o aumento da velocidade de agitação aumenta a quantidade de contaminante adsorvido no equilíbrio ( $q_e$ ), principalmente no aumento de velocidade de 100 rpm para 150 rpm. Contudo verifica-se que para ambos os surfactantes a taxa  $k_2$  diminui, quando se aumenta a velocidade de agitação de 100 rpm para 150 rpm, voltando novamente a subir aos 200 rpm.

### Razão Líquido-Sólido

Para analisar a influência da razão líquido-sólido nas eficiências de lavagem de solo, fez-se variar esta razão em 5, 10 e 15, aumentando a quantidade da fase líquida e mantendo a massa de sólido.

A partir das Figuras 29 e 30 verifica-se que o aumento da razão líquido-sólido em ambos os surfactantes conduz a uma diminuição da eficiência de lavagem, o que é contraintuitivo, dado que o aumento da proporção entre a fase líquida e sólida facilitaria a transferência de massa dos contaminantes para a solução de lavagem, devido ao maior contato entre as duas fases e ao aumento do gradiente de concentração dos hidrocarbonetos presentes no solo e no fluido de lavagem. No entanto, quando se aumenta a proporção de líquido em relação ao sólido, L/S=15, verificou-se que os balões de erlenmeyer utilizados ficavam preenchidos, um pouco mais de metade da sua capacidade total, resultando numa altura elevada de líquido, impedindo uma melhor dispersão dos sólidos na fase líquida. Por outro lado, a altura elevada de líquido reduzia também o efeito da agitação na amostra de sólido.

Os efeitos provocados pelos factos acima descritos observam-se de forma mais acentuada na lavagem com Tween 80, visto que as suas eficiências são fortemente prejudicadas com a alteração L/S como está ilustrado na Figura 29.

Os resultados obtidos sugerem que a capacidade e o formato do equipamento de lavagem têm influência nas eficiências de remoção de contaminantes, provocando uma agitação defeituosa entre a solução de lavagem e a fase sólida.

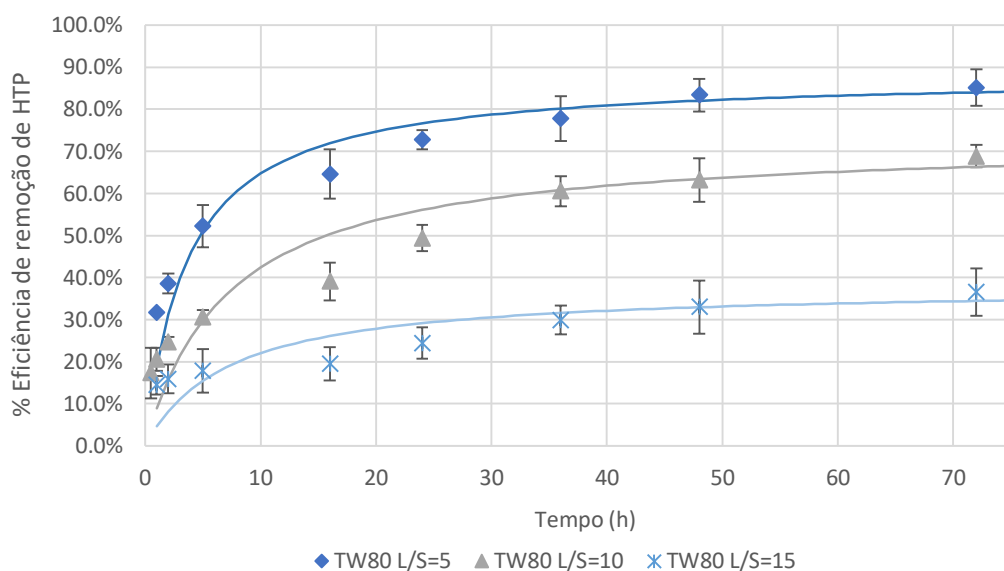


Figura 29- Eficiências de remoção de HTP com Tween 80 com L/S de 5, 10 e 15 com alteração da quantidade de líquido em função do tempo.

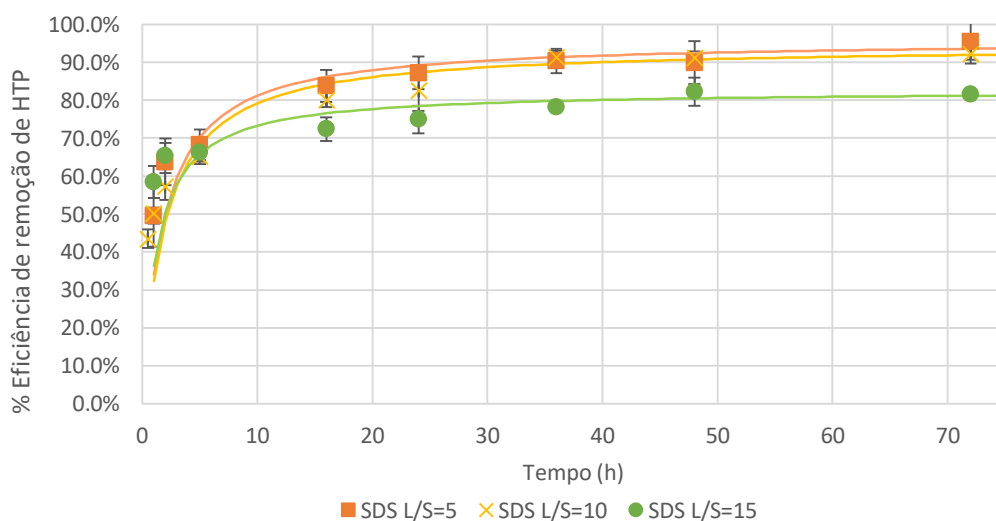


Figura 30 Eficiências de remoção de HTP com SDS com L/S de 5, 10 e 15 com alteração da quantidade de líquido em função do tempo.

Os pontos experimentais das Figuras 29 e 30 foram ajustados de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, tal como os ensaios anteriores. Os valores dos parâmetros dados em ambos os modelos matemáticos encontram-se na Tabela 18. Ao analisar a tabela observa-se novamente um melhor ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 18- Valores dos parâmetros da equação de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para os resultados experimentais a diferentes razões líquido-sólido, com alteração de volume de líquido.

Parâmetros		TW80 L/S=5	SDS L/S=5	TW80 L/S=10	SDS L/S=10	TW80 L/S=15	SDS L/S=15
<b>Pseudo-primeira ordem</b>	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	0,079	0,077	0,055	0,107	0,049	0,099
	$R^2$	0,970	0,871	0,975	0,948	0,945	0,805
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	$q_e$ ( $g \cdot g^{-1}$ )	0,883	0,959	0,730	0,943	0,379	0,826
	$k_2$ ( $g \cdot g^{-1} h^{-1}$ )	0,311	0,574	0,189	0,552	0,365	0,949
	$R^2$	0,9967	0,9986	0,9772	0,9988	0,9613	0,9988

De seguida, procedeu-se à lavagem de solo, para razões líquido-sólido novamente de 5,10 e 15, mas desta vez mantendo a quantidade da fase líquida e variando a massa de sólido.

Segundo as Figuras 31 e 32 verifica-se um aumento da eficácia de remoção à medida que se aumenta a razão L/S, resultados que contradizem os anteriores, onde se variava a quantidade de solução de lavagem e se mantinha a quantidade de sólido. No entanto, estes últimos resultados são mais coerentes e intuitivos quando se faz alusão à transferência de massa dos contaminantes da fase sólida para a fase líquida perante o gradiente de concentração gerado.

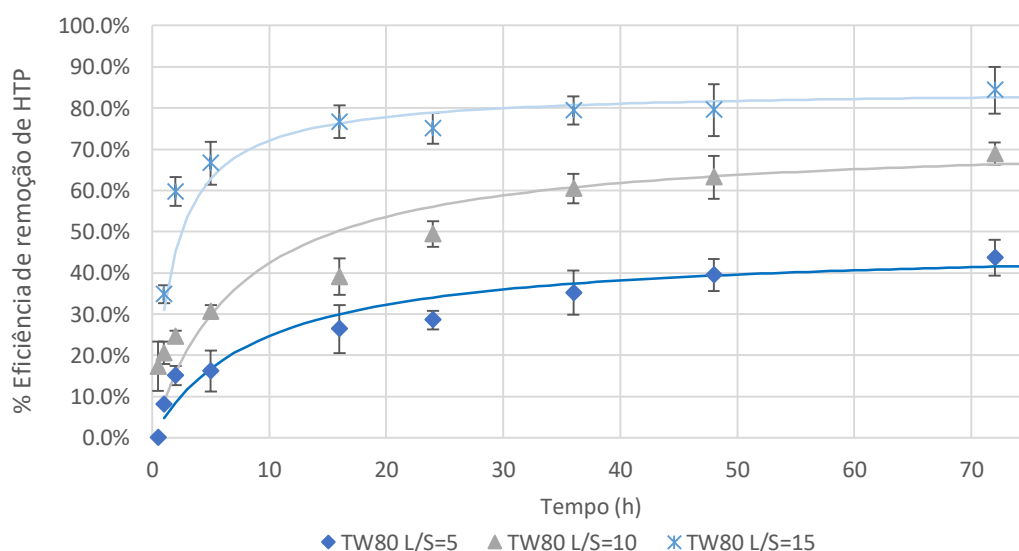


Figura 31- Eficiências de remoção de HTP com Tween 80 com L/S de 5, 10 e 15 com alteração da quantidade de sólido em função do tempo.

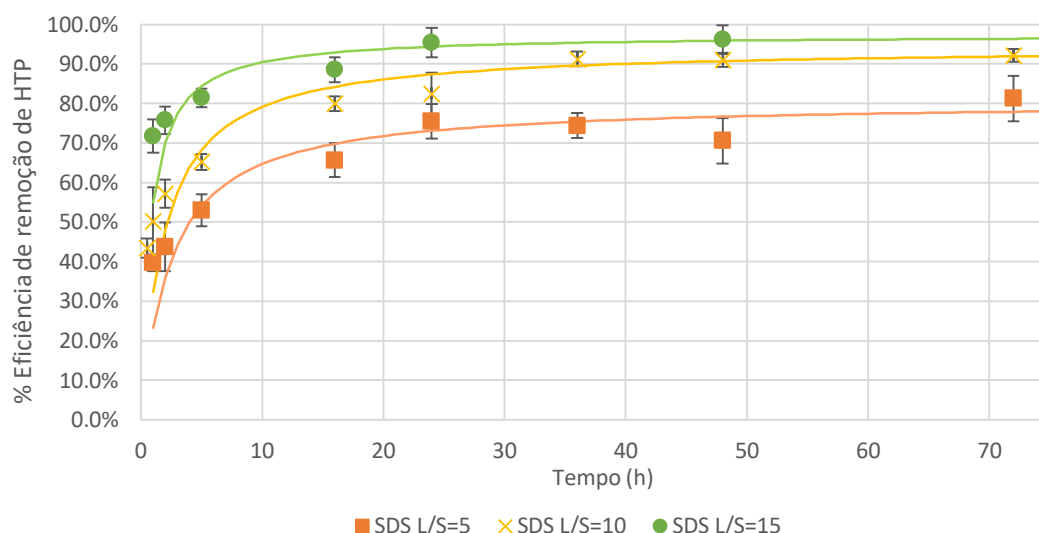


Figura 32- Eficiências de remoção de HTP com SDS com L/S de 5, 10 e 15 com alteração da quantidade de sólido em função do tempo.

Os pontos experimentais das Figuras 31 e 32 foram ajustados de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, tal como nos ensaios anteriores devido ao  $R^2$  próximo de 1. Os valores dos parâmetros dados em ambos os modelos matemáticos encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19- Valores dos parâmetros da equação de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para os resultados experimentais a diferentes razões líquido-sólido, com alteração da quantidade de sólido.

Parâmetros		TW80 L/S=5	SDS L/S=5	TW80 L/S=10	SDS L/S=10	TW80 L/S=15	SDS L/S=15
<b>Pseudo-primeira ordem</b>	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	0,048	0,086	0,055	0,107	0,077	0,198
	$R^2$	0,969	0,895	0,975	0,948	0,841	0,897
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	$q_e$ ( $g \cdot g^{-1}$ )	0,467	0,806	0,730	0,943	0,846	0,974
	$k_2$ ( $g \cdot g^{-1} h^{-1}$ )	0,241	0,503	0,189	0,552	0,683	1,328
	$R^2$	0,9748	0,9925	0,9772	0,9988	0,9984	0,9994

Pelo modelo de pseudo-segunda ordem verifica-se que em ambos os surfactantes, o aumento da razão líquido-sólido traduz-se num aumento da quantidade de contaminante adsorvido no equilíbrio ( $q_e$ ), principalmente com o aumento de L/S de 5 para 10 em ambos os surfactantes. Contudo a taxa de adsorção  $k_2$  referente à lavagem com Tween 80 a L/S de 5 para 10 diminui ligeiramente, mas volta a aumentar de L/S de 10 para 15. Na lavagem com SDS verifica-se um aumento da taxa de adsorção com o aumento de L/S, com maior crescimento de L/S de 10 para 15.

## Otimização dos tempos de lavagem

Analisando a evolução das eficiências ao longo do tempo, à medida que se alterava a velocidade de agitação e a razão líquido-sólido, verificou-se que se há boas possibilidades de alcançar uma boa eficiência com SDS após 2 horas de lavagem e com Tween 80 após 5 horas de lavagem a 200 rpm e a um L/S de 15. Os resultados destes ensaios foram de  $90,7\% \pm 2,8\%$  e de  $80,7\% \pm 3,2\%$ , respectivamente. A partir da Figura 33 é possível verificar o aumento da eficiência de lavagem ao combinar estes dois parâmetros.

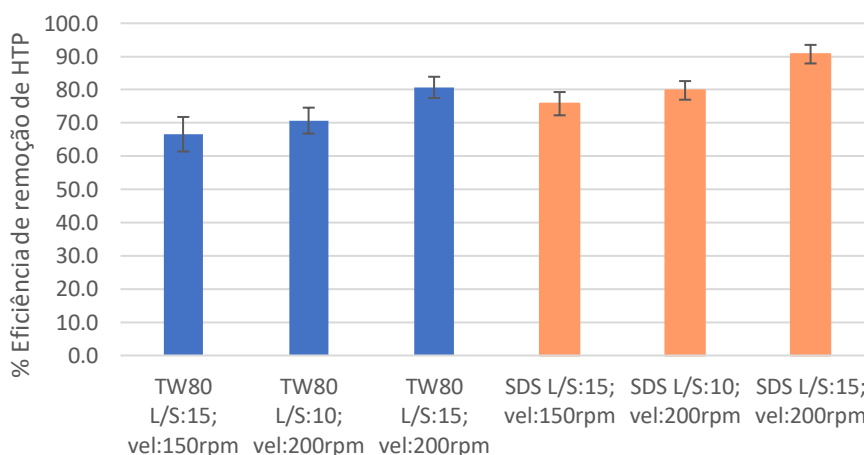


Figura 33- Eficiência de remoção de HTP para lavagens de Tween 80 de 5 horas e de SDS de 2 horas com combinações de L/S de 10 e 15 e de velocidades de agitação de 150 e 200 rpm.

## Análise dos resultados pelo *Software* STATISTICA

Através do *Software* STATISTICA foi possível proceder a uma análise combinatória de todos os parâmetros em estudo de forma a obter uma otimização de todas as variáveis para a obtenção de eficiências de remoção de HTP satisfatórias.

Na Tabela 20 está apresentada a estimativa dos efeitos principais de cada variável, da interação entre variáveis e dos coeficientes de regressão para as eficiências de remoção de HTP para as experiências de lavagem com Tween 80. Os valores destacados a vermelho correspondem aos efeitos das variáveis estatisticamente significativos, isto é, com um nível de confiança acima de 95% ( $p < 0,05$ ).

Através dos valores dos coeficientes de regressão que se apresentam na Tabela 20 é possível obter a equação dos valores previstos para as eficiências de lavagem, de acordo com a equação (18).

$$\% \text{Remoção de HTP} = -1,04 + 6,56 \times 10^{-3} X_1 - 1,03 \times 10^{-4} X_1^2 + 4,81 \times 10^{-3} X_2 + 1,27 \times 10^{-5} X_2^2 + 6,27 \times 10^{-2} X_3 + 1,38 \times 10^{-3} X_3^2 + 3,69 \times 10^{-5} X_1 X_2 - 6,85 \times 10^{-6} X_1 X_3 - 3,14 \times 10^{-4} X_2 X_3 \quad (18)$$

Onde  $X_1$  é o parâmetro tempo em horas,  $X_2$  a velocidade de agitação em rpm e  $X_3$  a L/S em g/g.

Tabela 20- Estimativa dos efeitos e coeficientes para as experiências de lavagem com Tween 80.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	Coefficiente	Desvio padrão
<b>Média/ Interação</b>	<b>0,565</b>	<b>0,027</b>	<b>-1,04</b>	<b>5,05x10<sup>-1</sup></b>
<b>(1) Tempo (h) (L)</b>	<b>0,322</b>	<b>0,033</b>	<b>6,56x10<sup>-3</sup></b>	<b>2,93x10<sup>-3</sup></b>
<b>Tempo (h) (Q)</b>	<b>-0,259</b>	<b>0,054</b>	<b>-1,03 x10<sup>-4</sup></b>	<b>2,16x10<sup>-5</sup></b>
<b>(2) Velocidade (rpm) (L)</b>	<b>0,682</b>	<b>0,041</b>	<b>4,81 x10<sup>-3</sup></b>	<b>3,96x10<sup>-3</sup></b>
<b>Velocidade (rpm) (Q)</b>	0,063	0,059	1,27 x10 <sup>-5</sup>	1,18x10 <sup>-5</sup>
<b>(3) L/S (L)</b>	<b>0,429</b>	<b>0,036</b>	<b>6,27 x10<sup>-2</sup></b>	<b>4,73x10<sup>-2</sup></b>
<b>L/S (Q)</b>	0,069	0,057	1,38 x10 <sup>-3</sup>	1,14x10 <sup>-3</sup>
<b>1L e 2L</b>	<b>0,131</b>	<b>0,052</b>	<b>3,69 x10<sup>-5</sup></b>	<b>1,47x10<sup>-5</sup></b>
<b>1L e 3L</b>	-0,002	0,050	-6,85 x10 <sup>-6</sup>	1,40x10 <sup>-4</sup>
<b>2L e 3L</b>	-0,157	0,162	-3,14 x10 <sup>-4</sup>	3,23x10 <sup>-4</sup>

Os valores destacados a vermelho correspondem aos efeitos das variáveis estatisticamente significativos, com um nível de confiança acima de 95% ( $p < 0,05$ ).

Ao aplicar a equação (18) é possível obter o gráfico de valores previstos *versus* valores obtidos, representado pela Figura 34. Através desta figura observa-se uma boa distribuição dos pontos em redor da reta vermelha, indicando um bom ajuste dos resultados obtidos com os resultados previstos pelo *software*, com um R<sup>2</sup> de 0,9556.

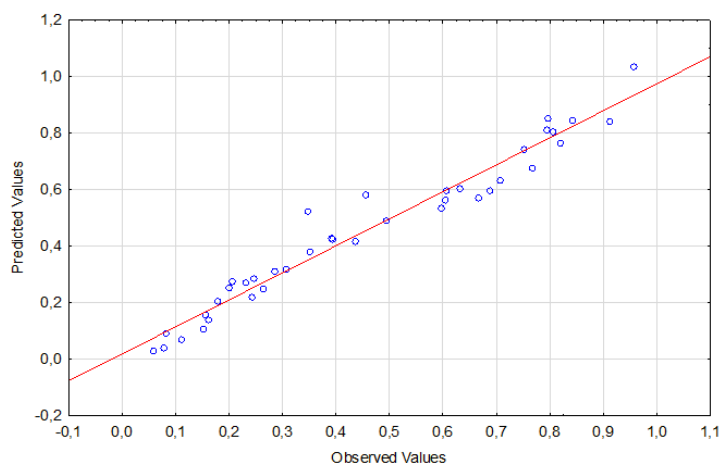


Figura 34- Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de HTP na lavagem com Tween 80.

Ao efetuar uma análise de variância (ANOVA) representada na Tabela 21 verifica-se que os resultados obtidos pela estatística de Fisher (F), que é um dos métodos mais utilizados para a avaliação numérica da qualidade do ajuste de modelos, mostra uma maior significância para o parâmetro de velocidade de agitação, seguida da razão líquido-sólido, verificando-se também valores de probabilidades de significância ( $p$ ) muito inferiores a 0,05 para estes parâmetros.



Tabela 21- Análise de variância (ANOVA) para as experiências de lavagem com Tween 80.

Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p
Tempo (h) (L)	0,425	1	0,425	97,943	8,35x10 <sup>-11</sup>
Tempo (h) (Q)	0,098	1	0,098	22,617	5,00x10 <sup>-5</sup>
Velocidade (rpm) (L)	1,176	1	1,176	271,333	2,93x10 <sup>-16</sup>
Velocidade (rpm) (Q)	0,005	1	0,005	1,155	0,291
Razão líquido-sólido (L)	0,604	1	0,604	139,218	1,36x10 <sup>-12</sup>
Razão líquido-sólido (Q)	0,006	1	0,006	1,459	0,237
1L e 2L	0,027	1	0,027	6,293	0,01797
1L e 3L	0,00001	1	0,00001	0,002	0,961
2L e 3L	0,004	1	0,004	0,945	0,339
Erro	0,126	29	0,004		
<b>Total da soma quadrática</b>	<b>2,829</b>	<b>38</b>			

Os valores destacados a vermelho correspondem aos efeitos das variáveis estatisticamente significativos, com um nível de confiança acima de 95% ( $p < 0,05$ ).

Para as lavagens com Tween 80, o gráfico de superfície de velocidade em função tempo representado pela Figura 35 verifica-se que para valores de L/S iguais a 15, é possível obter eficiências de remoção superiores a 90% apenas para tempos superiores a 7 horas e para velocidades superiores a 155 rpm. O gráfico de superfície de L/S em função do tempo observa-se eficiências de remoção de HTP superiores a 90% para valores apenas acima das 9 horas de lavagem e acima de uma razão líquido-sólido de 5, para velocidades de agitação de 200 rpm. O gráfico de superfície de razões líquido-sólido em função da velocidade de agitação verifica-se valores de eficiências superiores a 90% para L/S acima de 5 e para velocidades de agitação superiores a 150 rpm para tempos de lavagens de 72 horas.

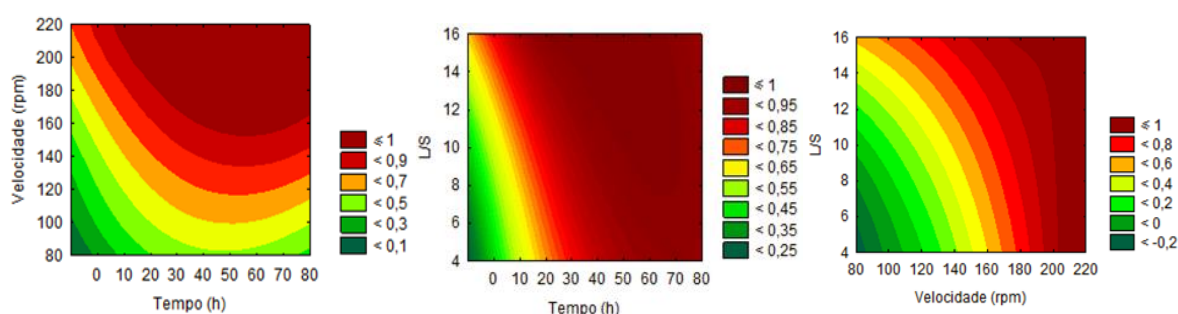


Figura 35- Gráficos de superfície para as eficiências de remoção de HTP a partir de soluções de lavagem de Tween 80 a diferentes velocidades de agitação, razões líquido-sólido e tempos.

O *Software* STATISTICA ainda gerou os gráficos dos perfis dos valores otimizados para cada parâmetro que se apresentam na Figura 36, permitindo identificar os valores otimizados das três variáveis de estudo, para a obtenção do ponto ótimo. Através desta figura conclui-se que o ponto ótimo para a lavagem de solo com Tween 80 é obtido para um tempo de lavagem de 21 horas, velocidade de agitação de 170 rpm e com um L/S de 7. É de notar que uma vez que os valores dos ensaios não correspondem aos pontos extremos representados pelo cubo da

Figura 22, o *software* fez uma estimativa para eficiências de remoção de HTP superiores a 100% e, portanto, assumiu-se que os valores ótimos para o tempo, velocidade de agitação e L/S são os pontos a partir do qual o *software* assume uma eficiência de 100%.

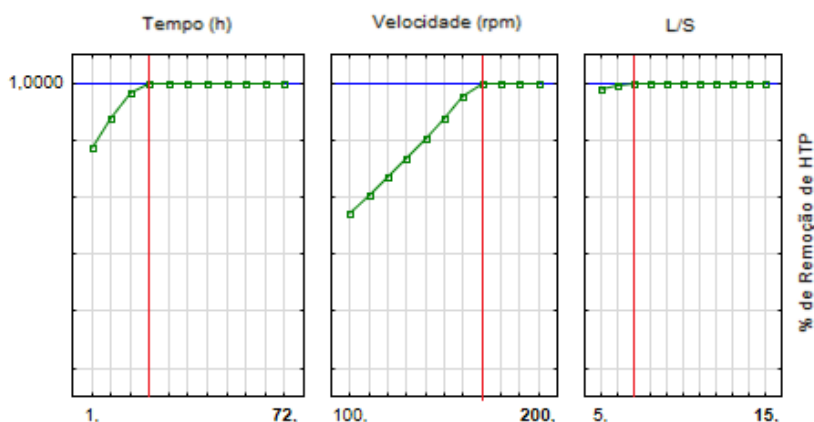


Figura 36- Perfis dos valores otimizados para as experiências de lavagem com Tween 80.

Os estudo estatístico também foi realizado para as lavagens com SDS. Na Tabela 22 estão apresentados os valores correspondentes à estimativa dos efeitos principais de cada variável, da interação entre variáveis e dos coeficientes de regressão para a experiência da lavagem de solo com SDS.

Tabela 22- Estimativa dos efeitos e coeficientes para as experiências de lavagem com SDS.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	Coefficientes	Desvio padrão
<b>Média/ Interação</b>	<b>0,899</b>	<b>0,025</b>	<b><math>2,04 \times 10^{-1}</math></b>	<b><math>4,62 \times 10^{-1}</math></b>
<b>(1) Tempo (h) (L)</b>	<b>0,276</b>	<b>0,033</b>	<b><math>1,73 \times 10^{-2}</math></b>	<b><math>3,08 \times 10^{-3}</math></b>
<b>Tempo (h) (Q)</b>	<b>-0,353</b>	<b>0,056</b>	<b><math>-1,40 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>2,22 \times 10^{-5}</math></b>
<b>(2) Velocidade (rpm) (L)</b>	<b>0,219</b>	<b>0,042</b>	<b><math>-8,70 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>3,74 \times 10^{-3}</math></b>
<b>Velocidade (rpm) (Q)</b>	0,035	0,055	$7,04 \times 10^{-6}$	$1,10 \times 10^{-5}$
<b>(3) L/S (L)</b>	<b>0,222</b>	<b>0,041</b>	<b><math>2,00 \times 10^{-2}</math></b>	<b><math>4,27 \times 10^{-2}</math></b>
<b>L/S (Q)</b>	-0,017	0,052	$-3,48 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$
<b>1L e 2L</b>	-0,021	0,048	$-5,84 \times 10^{-6}$	$1,36 \times 10^{-5}$
<b>1L e 3L</b>	-0,081	0,055	$-2,28 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-4}$
<b>2L e 3L</b>	0,058	0,144	$1,16 \times 10^{-4}$	$2,88 \times 10^{-4}$

Os valores destacados a vermelho correspondem aos efeitos das variáveis estatisticamente significativos, com um nível de confiança acima de 95% ( $p < 0,05$ ).

Através dos valores dos coeficientes de regressão que se apresentam na Tabela 22 é possível obter a equação dos valores previstos para as eficiências de lavagem, de acordo com a equação (19)

$$\%Remoção\ de\ HTP = 2,04 \times 10^{-1} + 1,73 \times 10^{-2}X_1 - 1,40 \times 10^{-4}X_1^2 - 8,70 \times 10^{-4}X_2 + 7,04 \times 10^{-6}X_2^2 + 2,00 \times 10^{-2}X_3 - 3,48 \times 10^{-4}X_3^2 - 5,84 \times 10^{-6}X_1X_2 - 2,28 \times 10^{-4}X_1X_3 + 1,16 \times 10^{-4}X_2X_3 \quad (19)$$

Onde  $X_1$  é o parâmetro tempo em horas,  $X_2$  a velocidade de agitação em rpm e  $X_3$  a L/S em g/g.

Ao aplicar a equação (19) é possível obter o gráfico de valores previstos *versus* valores obtidos, representado pela Figura 37. A partir desta figura observa-se uma boa distribuição dos pontos em redor da reta vermelha indicando um ajuste aceitável para os valores das eficiências de lavagem com SDS com  $R^2$  de 0,9175.

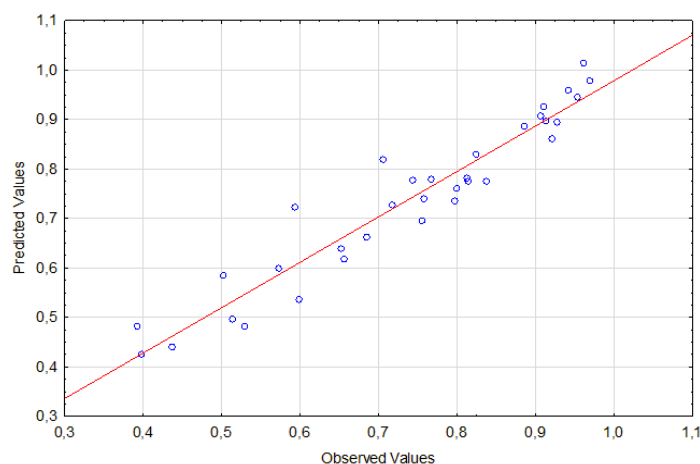


Figura 37- Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de HTP na lavagem com SDS.

Ao efetuar uma análise de variância (ANOVA) representada na Tabela 23 verifica-se que os resultados obtidos pelo modelo de estatística F evidenciam uma maior significância para o parâmetro de tempo, seguida da razão líquido-sólido, verificando-se valores de  $p$  muito inferiores a 0,05 para estes parâmetros.

Tabela 23- Análise de variância (ANOVA) para as experiências de lavagem com SDS.

Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	$p$
Tempo (h) (L)	0,234	1	0,234	70,200	$1,38 \times 10^{-8}$
Tempo (h) (Q)	0,133	1	0,133	39,754	$1,62 \times 10^{-6}$
Velocidade (rpm) (L)	0,091	1	0,091	27,365	$2,32 \times 10^{-5}$
Velocidade (rpm) (Q)	0,001	1	0,001	0,408	0,529
Razão líquido-sólido (L)	0,099	1	0,099	29,674	$1,35 \times 10^{-5}$
Razão líquido-sólido (Q)	0,0004	1	0,0004	0,111	0,742
1L e 2L	0,0006	1	0,0006	0,185	0,671
1L e 3L	0,0072	1	0,0072	2,143	0,156
2L e 3L	0,0005	1	0,0005	0,163	0,690
Erro	0,0801	24	0,0033		
<b>Total da soma quadrática</b>	<b>0,9706</b>	<b>33</b>			

Os valores destacados a vermelho correspondem aos efeitos das variáveis estatisticamente significativos, com um nível de confiança acima de 95% ( $p < 0,05$ ).

Para as lavagens com SDS, o gráfico de superfície de velocidade em função tempo representado pela Figura 38, verifica-se que para valores de L/S iguais a 15, é possível obter eficiências de remoção superiores a 90% apenas para tempos superiores a 9 horas e para velocidades superiores a 110 rpm. O gráfico de superfície de L/S em função do tempo observa-se eficiências de remoção de HTP superiores a 90% para valores apenas acima das 8 horas de lavagem e acima de uma razão líquido-sólido de 6, para velocidades de agitação de 200 rpm. O

gráfico de superfície de razões líquido-sólido em função da velocidade de agitação verifica-se valores de eficiências superiores a 90% para L/S acima de 7 e para velocidades de agitação superiores a 150 rpm para tempos de lavagens de 72 horas.

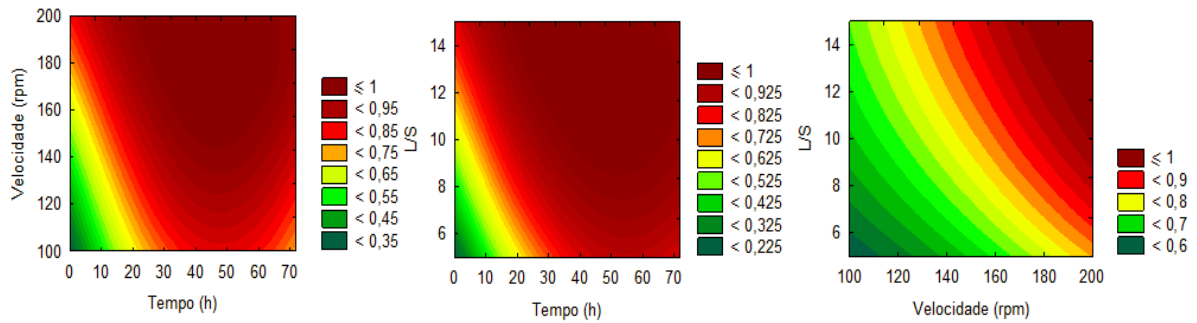


Figura 38- Gráficos de superfície para as eficiências de remoção de HTP a partir de soluções de lavagem de SDS a diferentes velocidades de agitação, razões líquido-sólido e tempos.

Os gráficos relativos aos perfis de valores otimizados dos parâmetros em estudo apresentam-se na Figura 39, que permite concluir que o ponto ótimo para a lavagem de solo com SDS é obtido para um tempo de lavagem de 7 horas, velocidade de agitação de 170 rpm e com um L/S de 10.

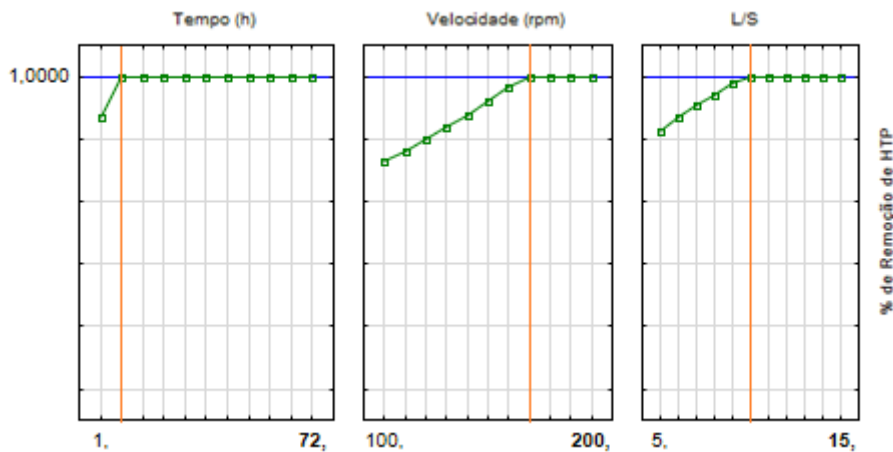


Figura 39- Perfis dos valores otimizados para as experiências de lavagem com SDS.

### Lavagens por andares

Ao verificar os longos tempos de lavagem até chegar ao estado estacionário, seguiu-se a análise da eficiência para lavagens sucessivas. Neste ponto, procedeu-se à lavagem com tempos de contacto de 2 em 2 horas, procedendo a uma decantação e adicionando-se uma solução de lavagem nova.

Na Figura 40 estão inseridos 3 pontos para as soluções de lavagem para cada um dos surfactantes, Tween 80 e SDS, que representam os tempos de lavagem de 2 horas, de 4 horas

(2h + 2h) e de 6 horas (2h + 2h+ 2h) apresentadas em losangos azuis e quadrados laranja, respetivamente.

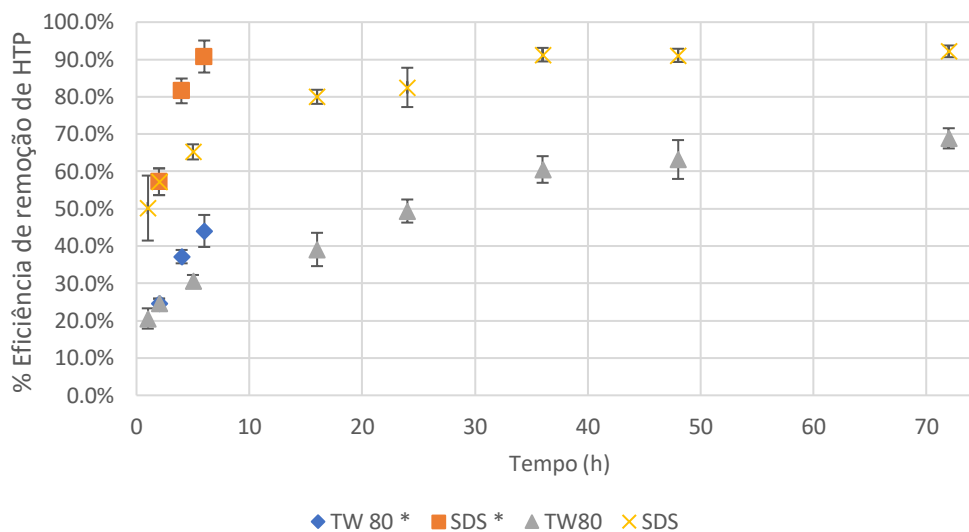


Figura 40- Eficiências de remoção de HTP com Tween 80 e SDS a 150 rpm e L/S de 10 e de lavagens sucessivas de 2 horas cada em função do tempo.

Em relação à lavagem com Tween 80 verifica-se uma eficiência de  $37,8\% \pm 1,8\%$  ao fim das 4 horas com reposição de solução de lavagem nova, superando a eficiência de  $30,6\% \pm 1,6\%$ , obtida ao fim de 5 horas sem reposição. Ao fim das 6 horas com 3 lavagens sucessivas obtém-se uma eficiência de  $44,0\% \pm 4,3\%$ , ficando compreendido entre os valores obtidos pelos tempos de 16 e 24 horas de lavagem sem reposição, com os valores  $39,1\% \pm 4,5\%$  e  $49,4\% \pm 3,1\%$ , respetivamente.

Em relação à lavagem com SDS observa-se uma eficiência de  $81,6\% \pm 3,3\%$ , após 2 lavagens sucessivas de 2 horas, encontrando-se nos valores obtidos pelos tempos de 16 e 24 horas de lavagem sem reposição, com os valores  $80,0\% \pm 1,9\%$  e  $82,5\% \pm 5,3\%$ , respetivamente. Na lavagem de 6 horas obteve-se uma eficiência de  $90,8\% \pm 4,3\%$  na remoção de contaminantes, valor compreendido do obtido ao final das 72 horas de lavagem sem reposição, de  $92,2\% \pm 1,6\%$ .

Os resultados obtidos mostram que as sucessões de lavagens, com um tempo de duração mais curto, podem ser uma resposta viável para reduzir o tempo total de lavagem. No entanto ainda será necessário proceder a uma avaliação económica de todo o processo.

### Lavagens com microespumas

A lavagem de solo com microespumas de Tween 80 não apresentou uma melhoria significativa em relação às eficiências alcançadas com a solução aquosa como se mostra na Figura 41. Os valores obtidos para as eficiências a partir de microespumas foram de

15,7%±3,7%, 22,2%±0,8% e 26,3%±2,6% para 30 minutos, 1 e 2 horas de lavagem respetivamente, valores estes que se encontram compreendidos entre os obtidos com as lavagens de solução aquosa, de 17,3%±6,0%, 20,6%±2,7% e 24,6%±1,3% para os mesmos tempos. Estes resultados podem estar associados com o baixo tempo de vida útil da microespuma quando entra em contacto com o solo contaminado.

Em relação aos resultados obtidos com as microespumas de SDS, verifica-se um ligeiro aumento na eficiência. Os valores obtidos com a solução aquosa foram de 43,5%±2,5%, 50,2%±8,7% e 57,2%±3,6% em 30 minutos, 1 e 2 horas de lavagem respetivamente, para 57,3%±3,4%, 59,6%±3,2% e 67,9%±3,2% com microespumas de SDS. Verifica-se ainda que a lavagem de 2 horas com microespumas supera a eficiência atingida ao final das 5 horas de lavagem com solução aquosa.

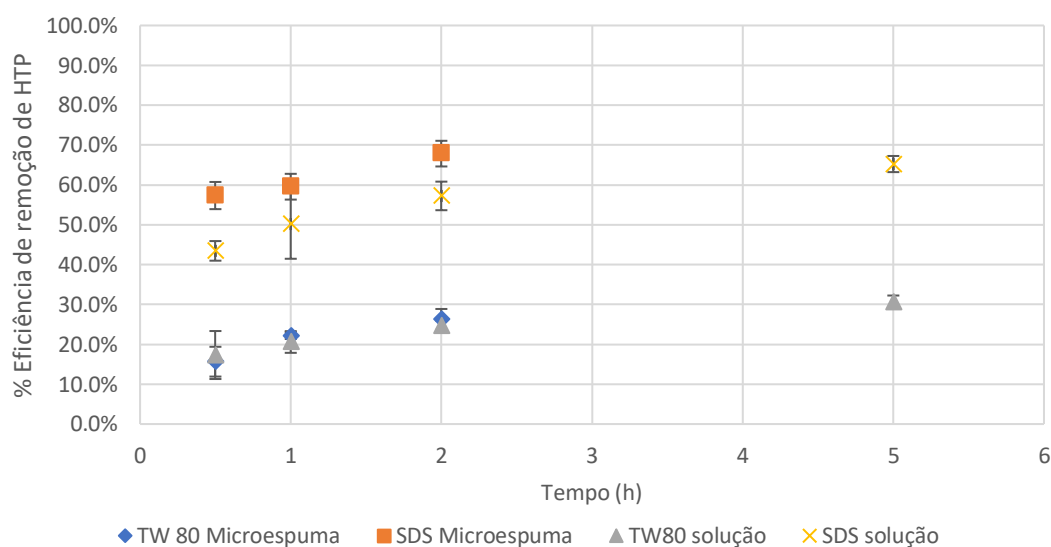


Figura 41- Eficiências de remoção de HTP com soluções aquosas e microespumas de Tween 80 e de SDS em função do tempo

Segundo a literatura, a utilização de microespumas pode aumentar até cerca de 20% na remoção de óleos nos solos contaminados [147].

Os resultados mais favoráveis obtidos pelas microespumas de SDS em detrimento do Tween 80 estão relacionados principalmente com o seu tempo de vida útil. Na Figura 42 é possível observar a aparência das soluções de microespumas de SDS à esquerda e de Tween 80 à direita ao final de meia hora de lavagem no agitador orbital. A partir desta figura é visível a baixa estabilidade das microespumas de Tween 80 em contacto com o solo contaminado, verificando-se a rápida drenagem da mesma, passando a ter o mesmo efeito de uma solução aquosa.



Figura 42- Ilustração das lavagens com microespumas de SDS (à esquerda) e de Tween 80 (à direita) ao fim de 30 minutos de lavagem.

#### 4.5. Reutilização da solução de lavagem

Após a utilização da solução de surfactante na lavagem de solo, foi analisada o potencial da sua reutilização. Para tal, concentrou-se o óleo e removeu-se as partículas em suspensão utilizando uma ampola de decantação e uma centrifuga. O óleo foi separado e recolhido podendo ser posteriormente utilizado para processos de produção de energia e as partículas suspensas na solução foram reunidas. De seguida, a solução decantada e centrifugada foi novamente utilizada para a lavagem de solo, com e sem reposição total de surfactante. Os resultados obtidos na reutilização das soluções de lavagem encontram-se ilustrados nas Figuras 43 e 44.

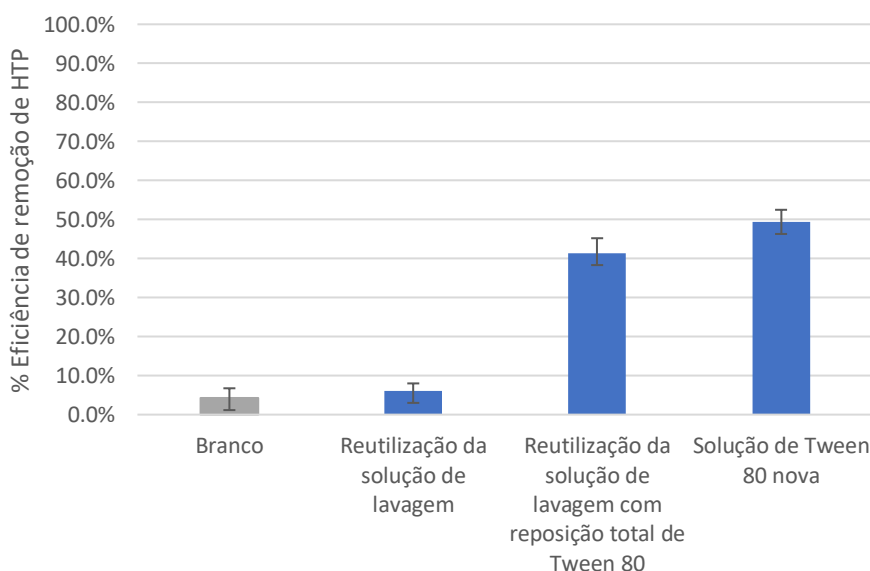


Figura 43- Eficiências de remoção de HTP do branco, pela reutilização da solução de lavagem com e sem reposição total de Tween 80 e de uma solução de lavagem fresca de Tween 80 ao fim de 24 horas de lavagem.

Em relação à reutilização da solução de lavagem de Tween 80, verifica-se uma eficiência de remoção de HTP muito débil, de  $6,1\% \pm 1,9\%$  próxima da atingida com o branco. Ao repor toda a quantidade de surfactante na solução, observa-se um aumento da eficiência para  $41,4\% \pm 3,8\%$ , porém abaixo dos atingidos com solução de surfactante fresca, de  $49,4\% \pm 3,1\%$ . Estes resultados podem indicar que a maior parte de surfactante foi retido e perdido durante a primeira lavagem, tendo sido adsorvido pelo solo e/ou perdido na decantação e centrifugação durante a separação do óleo. Por outro lado, a redução da eficiência quando se repõe novamente surfactante em relação à solução fresca, pode ser justificada pela inibição causada pela matéria orgânica solúvel presente em solução.

Em relação ao SDS, verifica-se ainda um potencial de lavagem após uma reutilização da solução. Mesmo com a matéria orgânica solúvel presente em solução, a reutilização da solução de lavagem permite uma eficiência de remoção de  $38,8\% \pm 2,7\%$  ao final de 24 horas. Ao repor a totalidade de surfactante, obtém-se uma eficiência de  $95,2\% \pm 2,2\%$ , um aumento em relação à solução de surfactante fresca. Os resultados evidenciam alguma perda de surfactante e/ou uma inibição causada pela matéria orgânica solúvel presente na solução de lavagem a reutilizar.

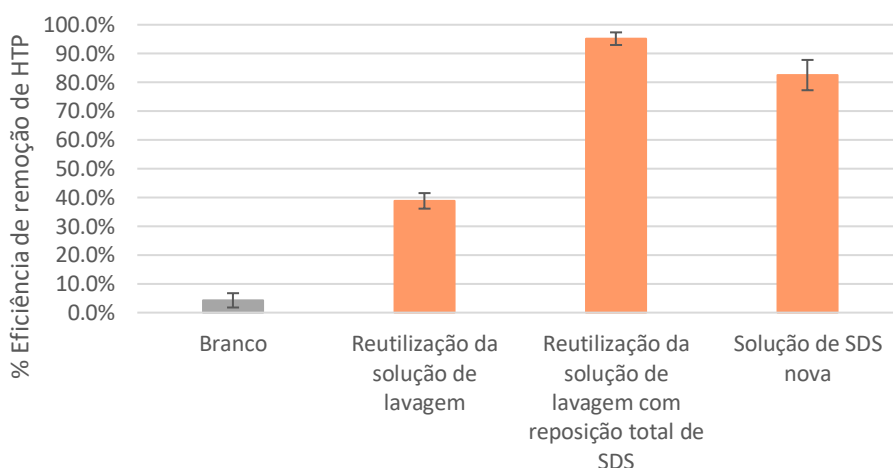


Figura 44- Eficiências de remoção de HTP do branco, pela reutilização da solução de lavagem com e sem reposição total de SDS e de uma solução de lavagem fresca de SDS ao fim de 24 horas de lavagem.

#### 4.6. Descarga da solução de lavagem

O processo de lavagem deve conter uma purga de forma a evitar o acúmulo de impurezas, com a compensação de um caudal igual de entrada de solução fresca no processo, respeitando o balanço de massa.

Para proceder à descarga da solução de lavagem, é necessário ter alguns cuidados acrescidos, visto que não poderá impactar negativamente o meio ambiente onde for inserido. Para tal, o fluido de lavagem foi tratado em batch com carvão ativado moído sob agitação orbital de 200rpm, a uma razão líquido-sólido de 10, durante 5 horas. As amostras antes e depois do



tratamento com carvão ativado foram enviadas para o Laboratório de Análises Químicas do IST onde se obteve os resultados presentes na Tabela 24.

Tabela 24- Valores de CQO nas soluções de lavagem de Tween 80 e SDS antes e após o tratamento com carvão ativado.

	Valores de CQO (mg/L O <sub>2</sub> )	
	Antes do tratamento	Após o tratamento
<b>Tween 80</b>	2800 ±14%	22 ±14%
<b>SDS</b>	3400 ±14%	22 ±14%

Através da Tabela 24, verifica-se valores de CQO antes do tratamento inadmissíveis para a descarga em qualquer um dos municípios ilustrados na Tabela 7, desde os 500mg/LO<sub>2</sub> de Sintra aos 1500mg/LO<sub>2</sub> de Maфра. Após o tratamento com o carvão ativado, verificou-se uma redução dos valores de CQO de 2800mg/LO<sub>2</sub> para 22mg/LO<sub>2</sub> para a solução de lavagem de Tween 80 e de 3400mg/LO<sub>2</sub> para 22mg/LO<sub>2</sub> para a solução de lavagem de SDS, permitindo a descarga das soluções de lavagem para qualquer um dos municípios representados na Tabela 7, tendo em conta apenas este parâmetro.

## 5. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que o surfactante aniônico SDS permite uma boa eficiência de remoção de HTP pelo mecanismo de mobilização, dado que a sua CMC é elevada, de 2317,7mg/L, permitindo que abaixo desta exista um número suficiente de monómeros capazes de mobilizar a fase orgânica. Em relação ao Tween 80, verifica-se a necessidade de concentrações acima da CMC, uma vez que este valor é relativamente baixo, de 13,0mg/L, sendo preciso uma quantidade suficiente de monómeros para fazer face à quantidade de contaminantes orgânicos presentes, removendo-os, desta forma, tanto por mobilização como solubilização.

A remoção dos contaminantes do solo para a solução de surfactante seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem, verificando-se que a taxa de adsorção dos poluentes é dependente da quantidade de contaminantes que vai sendo adsorvida ao longo do tempo e ao seu valor de equilíbrio.

Em relação à cinética de remoção de HTP das lavagens com SDS, nas condições padrão, (concentração:0,71xCMC; velocidade:150rpm; L/S:10), foi obtida uma estabilização da eficiência após 36 horas, de 91,3%±1,8%, superior à alcançada com Tween 80 em condições padrão (concentração:100xCMC; velocidade:150rpm; L/S:10) com estabilização após 48 horas, de 63,2%±5,2%. Ao aumentar as concentrações de SDS (0,86xCMC) e de Tween 80 (700xCMC), de forma a trabalhar em iguais concentrações molares, verificou-se uma estabilização ao fim de 2 horas com SDS, obtendo 88,6%±4,1%, enquanto no mesmo período, foi obtida uma eficiência de 25,9% com Tween 80, que apenas estabilizou ao fim de 16 horas com uma eficiência de 71,5%±3,3%.

Ao alterar a velocidade de agitação para 200 rpm e mantendo a concentração em 0,71xCMC para o SDS e 100xCMC para o Tween 80, verificou-se uma melhoria da cinética do Tween 80, obtendo uma eficiência de 70,7%±3,9% após 5 horas e uma estabilização ao fim de 24 horas com 91,2%±2,9%.

A razão líquido-sólido teve uma resposta, em termos cinéticos, muito semelhante com a velocidade de agitação na lavagem com SDS, obtendo-se uma eficiência na mesma gama de valores e no mesmo tempo de lavagem. Para o Tween 80, a L/S teve uma menor relevância do que o parâmetro anterior, visto que se obteve para as mesmas 24 horas uma eficiência de 75,1%±3,8%, o que se confirma com os valores obtidos pelas estatísticas de Fisher e pelos valores de **p** dados pelo *software* STATISTICA.

Através da previsão de resultados facultada pelo *software* STATISTICA, concluiu-se que o parâmetro de velocidade é o mais relevante na obtenção de melhores eficiências de remoção de HTP nas lavagens de Tween 80, e o parâmetro tempo para as lavagens de SDS. Para além disso, foi possível estimar um ponto ótimo de ambas as lavagens que incidiu numa velocidade de agitação, L/S e tempos de lavagem de 170 rpm, 7 e 21h para as lavagens com Tween 80 e de 170 rpm, 10 e 7h para as lavagens com SDS.

Nas experiências com duas lavagens sucessivas de surfactante, cada uma de 2 horas foi possível atingir uma eficiência final de  $90,8\% \pm 4,3\%$  com SDS e de  $44,1\% \pm 4,3\%$  com a solução de Tween 80.

A lavagem de solo com microespumas de SDS teve um efeito positivo na remoção de HTP, ao contrário do que acontece com as microespumas de Tween 80. Este resultado advém do facto das microespumas de SDS serem mais estáveis, isto é, apresentam um tempo de vida útil mais longo, beneficiando no melhor contacto entre o solo e a solução de lavagem, favorecendo a transferência de massa. Enquanto os resultados obtidos com as microespumas de Tween 80, foram muito equivalentes aos resultados com solução aquosa, devido ao seu rápido colapso.

Os resultados obtidos mostram que o processo de *soil washing* pode ser uma proposta viável para o tratamento de solos arenosos contaminados com hidrocarbonetos pouco voláteis com resultados mais favoráveis com SDS, para concentrações molares similares a Tween 80.

O surfactante Tween 80 apresenta boas eficiências a concentrações mais elevadas comparativamente à sua CMC, no entanto mostra-se pouco efetivo na sua reutilização, o que indica que há uma inibição por parte de matéria orgânica solúvel e/ou ausência de surfactante, sugerindo que parte deste fica retido no solo. Em relação à solução de lavagem com SDS, observa-se ainda um bom potencial de reutilização, sugerindo que este permanece na solução após a lavagem do solo, e que pelo efeito das forças repulsivas entre o SDS e as partículas carregadas negativamente do solo, evita a adsorção deste no solo.

Em relação ao tratamento da solução de lavagem de Tween 80 e de SDS com carvão ativado verificou-se uma elevada eficiência na remoção do teor de CQO, permitindo a sua redução para valores admissíveis no descarte do fluido.

## 6. Sugestões para trabalhos futuros

Tendo em consideração os resultados desta dissertação propõem-se alguns estudos futuros que permitiriam melhorar as eficiências de remoção dos contaminantes de HTP, como a realização de lavagens com surfactantes mistos, isto é, misturar dois ou mais surfactantes iónicos e/ou não iónicos em diferentes proporções, testar a eficiência de biosurfactantes nas lavagens de solos, como por exemplo as saponinas, que podem ser extraídas de espécies vegetais. Além disso, proceder à adição de sais inorgânicos e de nanopartículas, variar o pH e a temperatura seriam também fatores importantes a analisar.

Por outro lado, proceder a uma análise mais rigorosa na determinação e quantificação dos contaminantes de hidrocarbonetos presentes no solo, recorrendo à cromatografia gasosa.

Por outro lado, ao averiguar a incidência de contaminações provocadas por metais pesados, seria interessante avançar com o estudo do tratamento deste tipo de poluentes através da adição de agentes quelantes e de ácidos na solução de lavagem. Além de estudar contaminações em outros tipos de solos como solos argilosos, que remetem para um tratamento mais complicado.

O passo seguinte consiste na transposição das lavagens realizadas em laboratório para o tratamento de solos em campo, e para tal sugere-se a caracterização de solos contaminados de locais referenciados pela APA, como é o caso dos antigos areeiros de Caetano, escolhendo-se uma estratégia adequada para a remediação do local com avaliação económica do processo. Ao analisar a importância que a velocidade de agitação tem no processo de lavagem, será vantajoso analisar a influência de diferentes tipos de agitadores mecânicos (agitadores de fluxo axial com pás em hélice ou turbina de pás inclinadas), fáceis de transpor para a indústria.

## 7. Referências

- [1] R. d. M. d. Santos, S. G. F. Leite, L. G. S. Sobral e A. C. d. L. Rizzo, "Remediação de Solo Contaminado por Petróleo em Biopilhas - Escala Piloto," *PDPETRO*, vol. 4, pp. 21-24, 2007.
- [2] J. d. A. Andrade, F. Augusto e I. C. S. F. Jardim, "Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados," *Eclética Química*, vol. 35, nº 3, pp. 17-43, 2010.
- [3] I. C. Ossai, A. Ahmed, A. Hassan e F. S. Hamid, "Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: a review," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 17, nº 100526, 2020.
- [4] A. P. Pérez e N. R. Eugenio, "Status of local soil contamination in Europe - revision of the indicator progress in the management contaminated sites in Europe," *JRC Technical Reports*, 2018.
- [5] C. A. Gomes e R. T. Lanceiro, "Actas do Colóquio - Solos Contaminados, riscos invisíveis," FCT, Lisboa, 2019.
- [6] S. Alemão, "O Corvo- o sítio de Lisboa," 2018. [Online]. Available: <https://ocorvo.pt/fotos-que-testemunham-como-era-zona-oriental-de-lisboa-antes-da-expo98-reunidas-em-livro/>. [Acedido em 19 03 2021].
- [7] Decreto-Lei nº89/2002 de 4 de setembro, "Diário da República n.º 83/2002, Série I-A de 2002-04-09, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território," [Online]. Available: <https://data.dre.pt/eli/dec-lei/89/2002/04/09/p/dre/pt/html>. [Acedido em 3 Outubro 2021].
- [8] L. Fernandes, "Complexo químico de Estarreja: incerteza, complexidade, perceção e ações sobre a contaminação química," em *Indicadores de desenvolvimento sustentável: Instrumentos estratégicos para municípios sustentáveis: O caso de Estarreja*, Évora, CETEM/MCTIC, CICP, Grupo de Estudos sobre Conflitos Ambientais, 2017, pp. 366-382.
- [9] APA, "Programa Operacional Temático Valorização do Território / Eixo Prioritário III: Recuperação do passivo ambiental - Documento enquadrador," 2010. [Online]. Available: [https://poseur.portugal2020.pt/media/38027/01\\_docenq\\_passivoambiental.pdf](https://poseur.portugal2020.pt/media/38027/01_docenq_passivoambiental.pdf). [Acedido em 01 02 2021].
- [10] APA, "Contaminação de Solos e Águas devido a Passivos Ambientais no Concelho do Seixal: Introdução," 2021. [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=x84>. [Acedido em 01 02 2021].
- [11] B. D. Weber e A. A. Santos, "Utilização da Biorremediação como Ferramenta para o Controle de Degradação Ambiental Causada pelo Petróleo e seus Derivados," *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, vol. 10, nº 1, pp. 114-133, 2013.
- [12] M. S. Silva, "Avaliação e Remediação de Zona Contaminada por Hidrocarbonetos. Caso de estudo: "Contaminação num armazém de lubrificantes"," *Dissertação de Mestrado*, 2008.
- [13] A. D. Peuke e H. Rennenberg, "Phytoremediation," *EMBO reports*, vol. 6, nº 6, pp. 497-501, 2005.
- [14] E. C. P. Leite, M. C. Shinzato e J. G. d. Freitas, "Princípios e Aplicações de Processos Térmicos para Remediação de Áreas," *Revista do Instituto Geológico*, vol. 41, nº 2, pp. 33-55, 2020.
- [15] G. Sposito, "Soil," 10 11 2020. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/soil>. [Acedido em 30 11 2020].

- [16] J. L. Hatfield, T. J. Sauer e R. M. Cruse, "Chapter One - Soil: The Forgotten Piece of the Water, Food, Energy Nexus," *Advances in Agronomy*, vol. 143, pp. 1-46, 2017.
- [17] A. Mateus, "Solo: A Pele da Terra. Departamento de Geologia da FCUL, Lisboa, pp 45," 19 Novembro 2008. [Online]. Available: <http://geologia.fc.ul.pt/documents/163.pdf>. [Acedido em 01 02 2021].
- [18] D. Schroeder, *Bodenkunde in Stichworten*, 4ª ed., Berna: Ferdinand Hirt AG CH-6314 Unterägeri/Suíça Copyright, 1984.
- [19] Klein e Cornelis, "Mineral," *Encyclopedia Britannica*, 18 Dezembro 2020. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/mineral-chemical-compound>. [Acedido em 5 10 2021].
- [20] E. Sampaio, "Mineralogia do Solo," *Departamento de Geociências*, 2011.
- [21] M. Bragato, "Tratamento 'in-situ' de solo contaminado por derivado de petróleo e metais - Tese de Doutorado," 2007.
- [22] M. Ribeiro, "Contaminação do Solo por Metais Pesados," *Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente*, Junho 2013.
- [23] M. R. Aguiar e A. C. Novaes, "Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos," *Química Nova*, vol. 25, nº 6B, pp. 1145-1154, 2002.
- [24] B. J. Alloway e D. C. Ayres, *Chemical Principles of Environmental Pollution*, 2ª ed., Londres: Chapman and Hall, 1997.
- [25] D. C. Primo, R. S. C. Menezes e T. O. d. Silva, "Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: Uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro," *Scientia Plena*, vol. 7, nº 5, pp. 1-13, 2011.
- [26] S. J. Baptista, "Avaliação do Emprego de Biossurfactante na Biorremediação de Solos Contaminados com Óleo Diesel," *Tese de Doutorado*, Julho 2007.
- [27] F. R. Menolli, "EcoHumin Biotecnologia na Agricultura," 2010. [Online]. Available: <https://sites.google.com/site/ecohumin/solo>. [Acedido em 1 12 2020].
- [28] P. N. C. Seabra, "Aplicação de biopilha na biorremediação de solos argilosos contaminados com petróleo - Dissertação de Doutorado," Outubro 2005. [Online]. Available: [http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe\\_d/PauloNegraisCarneiroSeabra.pdf](http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_d/PauloNegraisCarneiroSeabra.pdf). [Acedido em 3 12 2020].
- [29] J. B. Costa, *Caracterização e Constituição do Solo*, 7ª ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- [30] V. Millioli, "Avaliação da Potencialidade da Utilização de Surfactantes na Biorremediação de Solo Contaminado com Hidrocarbonetos de Petróleo," *Tese de Doutorado*, Abril 2009.
- [31] H. Prado, "Solos tropicais -potencialidade, limitações, manejo e capacidade de uso," p. 166, 1995.
- [32] A. Karthick, B. Roy e P. Chattopadhyay, "A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil," *Journal of Environmental Management*, vol. 243, nº 2019, pp. 187-205, 2019.
- [33] M. M. Ferreira e J. M. Dias, "Física do solo," Lavras, UFLA/FAEPE, 2001, p. 117.
- [34] M. Resende, N. Curi, S. Rezende e G. Corrêa, "Pedologia – base para distinção de ambientes," Viçosa, NEPUT, 2002, p. 338.

- [35] EEA, "Indicator Assessment - Progress in management of contaminated sites," European Environmental Agency, 2 Maio 2014. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites-3/assessment>. [Acedido em 9 Outubro 2021].
- [36] P. Fine, E. R. Graber e B. Yaron, "Soil interactions with petroleum hydrocarbons: abiotic processes," *Soil Technology*, vol. 10, pp. 133-153, 1997.
- [37] M. M. M. Carvalho, "Análise Fenomenológica da Bio-Remediação de Solos Contaminados com Compostos Orgânicos - Perspectiva Multidisciplinar," Janeiro 2014.
- [38] J. E. Thomas, A. Triggia, C. Correia, C. Verotti Filho, J. M. J. Xavier, S. F. J.E., J. Paula, N. P. N. De Rossi, P. Gouveia, R. Carvalho e R. Barragan, "Fundamentos de engenharia de petróleo," PETROBRAS, Ed., Rio de Janeiro, Interciência, 2001, p. 271.
- [39] R. B. G. d. Souza, "Avaliação da Contaminação por Hidrocarbonetos do solo e da água da Região de Avaré," 2016.
- [40] A. Mohamed, N. El-menshawy e A. M. Saif, "Remediation of saturated soil contaminated with petroleum products using air sparging with thermal enhancement," *Journal of Environmental Management*, vol. 83, nº 3, pp. 339-350, 2007.
- [41] C. F. Rosa, D. M. Freire e H. C. Ferraz, "Biosurfactant microfoam: Application in the removal of pollutants from soil," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 89-94, 2015.
- [42] É. F. Southgate, "Avaliação da Técnica de Lavagem de Solo Associada à Biorremediação para Tratamento de um Solo Contaminado com Metais Pesados e Hidrocarbonetos de Petróleo," 2015.
- [43] E. F. d. Souza, M. R. Peres e S. B. d. Moraes, "XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas," *Seleção de Surfactantes para a Solubilização e Remoção de LNAPLs de Águas Subterrâneas*, 2008.
- [44] C. Costa, G. Brito, D. Vendas, M. Lopes e A. Caramelo, "Solos Contaminados - O Problema e as Soluções de Remediação," Abril 2015. [Online]. Available: DOI: 10.13140/RG.2.1.4103.6887. [Acedido em 23 11 2020].
- [45] APA, "Guia metodológico para a identificação de novos passivos ambientais," *Passivos Ambientais*, Junho 2016.
- [46] MEE, "Guideline for Use At Contaminated Sites in Ontario. Appendix 1- Summary of Approvals information," Ontario, 1997.
- [47] APA, "Solos Contaminados- Guia Técnico," *Valores de Referência para o Solo*, Junho 2021.
- [48] V. N. Kavamura e E. Esposito, "Biotechnological strategies applied to the decontamination of soils polluted with heavy metals," *Biotechnology Advances*, vol. 28, pp. 61-69, 2010.
- [49] E. Tomasoni, J. S. d. Araújo e C. E. d. M. Jerônimo, "Processo de biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos pela técnica de Landfarming utilizando esgoto sanitário," 21 5 2019. [Online]. Available: <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/biorremediacao-solos-contaminados-landfarming/>. [Acedido em 23 11 2020].
- [50] G. Almeida, "Tecnologias de Tratamento de solos contaminados," 2000. [Online]. Available: [https://users.med.up.pt/~faru/solos\\_tec\\_descont.htm](https://users.med.up.pt/~faru/solos_tec_descont.htm). [Acedido em 24 11 2020].
- [51] FRTR, "4.13 Land Treatment," 2020. [Online]. Available: <https://frtr.gov/matrix2/section4/4-13.html>. [Acedido em 3 12 2020].

- [52] MPCA, "Land Treatment General Information," Abril 2015. [Online]. Available: <https://www.pca.state.mn.us/sites/default/files/c-prp3-15.pdf>. [Acedido em 3 12 2020].
- [53] P. W. R. Coutinho, D. A. Cadornin, L. M. Noreto e A. C. Gonçalves Jr, "Alternativas de Remediação e Descontaminação de Solos: Biorremediação e Fitorremediação," *Nucleus*, vol. 12, nº 1, pp. 59-67, 2015.
- [54] P. C. Nathanail e R. P. Bardos, "Reclamation of Contaminated Land," em *Risk Management*, England, Wiley, 2004, pp. 109-124.
- [55] EPA, "How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers," *Chapter III - Bioventing*, 2017.
- [56] EPA, "Introduction to Phytoremediation," Cincinnati Ohio, 2000.
- [57] P. J. Favas, J. Pratas, M. Varun, R. D'Souza e M. S. Paul, "Phytoremediation of Soils Contaminated with Metals and Metalloids at Mining Areas: Potential of Native Flora," 26 Março 2014. [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/books/environmental-risk-assessment-of-soil-contamination/phytoremediation-of-soils-contaminated-with-metals-and-metalloids-at-mining-areas-potential-of-nativ>. [Acedido em 5 12 2020].
- [58] L. B. Alves, "Potencial de fitorremediação por plantas de solo contaminado por metais tóxicos," *Dissertação de Mestrado. Instituto Politécnico de Bragança*, Julho 2018.
- [59] A. Vassilev, J.-P. Schwitzguébel, T. Thewys, D. v. d. Lelie e J. Vangronsveld, "The Use of Plants for Remediation of Metal-Contaminated Soils," *The Scientific World*, vol. 4, pp. 9-34, 2004.
- [60] P. M. Alvarenga, "Utilização de resíduos orgânicos biodegradáveis na Remediação de Solos degradados por Actividades Mineiras," *Dissertação de Doutorado em Engenharia do Ambiente, ISA*, 2009.
- [61] B. M. G. Barbosa, "Fitorremediação de solos contaminados com Zn e Cr utilizando Arundo donax L. - Dissertação de Mestrado FCT," Outubro 2014.
- [62] D. K. Patra, C. Pradhan e H. K. Patra, "Toxic metal decontamination by phytoremediation approach: Concept, challenges, opportunities and future perspectives," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 18, 2020.
- [63] B. E. Pivetz, "Ground Water Issue," *Phytoremediation of Contaminated Soils and Ground Water at Hazardous Waste Sites*, p. 22, Fevereiro 2001.
- [64] EPA, "Best Management Practices (BMPs) for Soils Treatment Technologies," *Suggested Operational Guidelines to Prevent Cross-Media Transfer of Contaminants During Cleanup Activities*, 1997.
- [65] USEPA, "Innovative Site Remediation Technology: Soil Washing/Soil Flushing, EPA/542/B-93-012," vol. 3, Novembro 1993.
- [66] H. Wang, T. Wang, G. Xue, J. Zhao, W. Ma, Y. Qian, M. Wu, Z. Zhang, J. Guo e Y. Wang, "Key Technologies and Equipment for Contaminated Surface/Groundwater Environment in the Rural River Network Area of China: Integrated Remediation," *Research Square*, 2020.
- [67] E. T. Keffer, "What is Soil Vapor Extraction?," 16 Abril 2019. [Online]. Available: [https://www.hcr-llc.com/blog/what\\_is\\_soil\\_vapor\\_extraction-0](https://www.hcr-llc.com/blog/what_is_soil_vapor_extraction-0). [Acedido em 29 11 2020].
- [68] R. W. Peters, "Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils," *Journal of Hazardous Material*, vol. 66, pp. 151-210, 1999.



- [69] H. T. Costa, "Concentração de metais pesados nos solos utilizados para agricultura urbana na cidade de Lisboa," *ISA*, 2015.
- [70] Government of Canada, "Fact sheet: Soil washing and solvent extraction- ex situ," 2019. [Online]. Available: <https://gost.tpsgc-pwgsc.gc.ca/tfs.aspx?ID=20&lang=eng>. [Acedido em 28 11 2020].
- [71] USEPA, "Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water," Setembro 2002. [Online]. Available: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/arsenic\\_report.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/arsenic_report.pdf). [Acedido em 4 12 2020].
- [72] C. Kluck e G. Achari, "Chemical Oxidation Techniques for in situ Remediation of Hydrocarbon Impacted Soils," Junho 2015.
- [73] L. N. d. Andrade, "Avaliação do Uso da Oxidação Química in situ em Solos Ferríferos para a Remediação de Água Subterrânea Contaminada pela Mistura Gasolina/Etanol," 2016.
- [74] W. F. Jardim e M. C. Canela, "Caderno Temático - Volume 01," *Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos*, Junho 2004.
- [75] O. Achugasim, C. M. Ojinnaka e L. C. Osuji, "Potassium permanganate as an oxidant in the remediation of soils polluted by Bonny light crude oil," *Journal of Soil Science and Environmental Management*, vol. 3, nº 2, pp. 4-19, 2014.
- [76] L. Romeiro, "Investigação para Remediação - 2/4," 2015. [Online]. Available: <http://www.grengenhariaambiental.com.br/investigacao-para-remediacao-24/>. [Acedido em 12 12 2020].
- [77] V. A. Graciano, C. d. S. Pires, S. C. G. Teixeira, R. L. Ziolli e D. V. Pérez, "Remediação de um Solo Contaminado com Petróleo por Oxidação Química," *RBCS*, vol. 36, pp. 1656-1660, 2012.
- [78] H. G. Fernandes e O. C. Filho, "Evaluation of the Technique Using Persulfate in Soil Remediation," *RunPetro*, vol. 2, nº 2, pp. 31-38, 2014.
- [79] FRTR, "Electrokinetic-Enhanced Remediation," 2020. [Online]. Available: <https://frtr.gov/matrix/Electrokinetic-Enhanced-Remediation/>. [Acedido em 1 12 2020].
- [80] EPA, "A Citizen's Guide to Solidification and Stabilization," Setembro 2012. [Online]. Available: [https://clu-in.org/download/Citizens/a\\_citizens\\_guide\\_to\\_solidification\\_and\\_stabilization.pdf](https://clu-in.org/download/Citizens/a_citizens_guide_to_solidification_and_stabilization.pdf). [Acedido em 2 12 2020].
- [81] A. P. L. Duarte, "A study of Soil Thermo-Hydraulics Properties Required at the Application of the Thermal Desorption," 13 Fevereiro 2004.
- [82] H. Spliethoff, *Power Generation from Solid Fuels. Power Systems*, Berlin: Springer Verlag, 2010.
- [83] J. M. Abrantes, "Avaliação técnica e económica da aplicação de Sistemas Waste to Energy no tratamento de resíduos urbanos em aglomerados de média e pequena dimensão," *Dissertação de Mestrado IST*, Setembro 2016.
- [84] European IPPC Bureau, "Reference document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, Integrated Pollution Prevention Control," 2006.
- [85] U. Arena, "Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review," *Waste Management*, vol. 32, nº 4, pp. 625-639, 2012.
- [86] E. Lora, R. Andrade, J. Leite, M. Rocha, C. Sales, M. Mendoza e D. Coral, "Gaseificação e Pirólise para a conversão da Biomassa em eletricidade e biocombustíveis," 2012. [Online]. Available:

<https://nest.unifei.edu.br/portugues/pags/downloads/files/BiocombustiveisCap06.pdf>. [Acedido em 17 02 2021].

- [87] SEA, "Waste to Energy: Incineration, gasification and pyrolysis," 2021. [Online]. Available: [http://sustainable.org.za/userfiles/incineration\(1\).pdf](http://sustainable.org.za/userfiles/incineration(1).pdf). [Acedido em 15 02 2021].
- [88] R. H. Perry, D. W. Green e J. O. Maloney, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7<sup>o</sup> ed., McGraw-Hill, 1997.
- [89] S. D. Cunningham, W. R. Berti e J. W. Huang, "Phytoremediation of contaminated soils," *Trends in Biotechnology*, vol. 13, pp. 393-397, 1995.
- [90] C. Teng, K. Zhou, C. Peng e W. Chen, "Characterization and treatment of landfill leachate: A review," *Water Research*, vol. 203, nº 117525, 2021.
- [91] M. Vocciante, A. d. F. D'Auris, E. Franchi, G. Petruzzelli e S. Ferro, "CO<sub>2</sub> footprint analysis of consolidated and innovative technologies in remediation activities," *Journal of Cleaner Production*, vol. 297, nº 126723, 2021.
- [92] F. I. Khan, T. Husain e R. Hejazi, "An overview and analysis of site remediation technologies," *Journal of Environmental Management*, vol. 71, pp. 95-122, 2004.
- [93] C. Trelu, Y. Pechaud, N. Oturan, E. Mousset, E. Hullebusch, D. Huguenot e M. A. Oturan, "Remediation of soils contaminated by hydrophobic organic compounds: Remediation of soils contaminated by hydrophobic organic compounds?," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 404, 2021.
- [94] E. T. Igunnu e G. Z. Chen, "Produced water treatment technologies," *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol. 9, pp. 157-177, 2012.
- [95] C. K. Ahn, Y. M. Kim, S. H. Woo e J. M. Park, "Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, pp. 153-160, 2008.
- [96] J. A. Bañuelos, G. Rodríguez, F. J. Rodríguez-Valadez, J. Manríquez, E. Bustos e L. A. G. A. Rodríguez, "Cathodic polarization effect on the electro-Fenton regeneration of activated carbon," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 45, pp. 523-531, 2015.
- [97] M. A. Hasegawa, D. A. Sabatini e J. H. Harwell, "Liquid-Liquid Extraction for Surfactant-Contaminant Separation and Surfactant Reuse," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 123, nº 7, pp. 691-697, 1997.
- [98] J. H. O'Haver, B. Kitiyanan, J. H. Harwell e D. A. Sabatini, "The use of liquid-liquid extraction for the separation of organic contaminants from groundwater-surfactant streams," *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, vol. 215, pp. U615-U673, 1998.
- [99] K. H. Oma, A. N. Clarke, M. M. Megehee e D. J. Wilson, "Soil Clean-Up by Surfactant Washing. III. Design and Evaluation of the Integrated Pilot-Scale Surfactant Recycle System," *Separation Science and Technology*, vol. 28, pp. 2319-2349, 1993.
- [100] Regulamento n.º 170/2014, "Diário da República Eletrónico," 21 Abril 2014. [Online]. Available: <https://dre.pt/application/conteudo/25706216>. [Acedido em 4 Outubro 2021].
- [101] Regulamento n.º 357/2014, "Diário da República Eletrónico," 8 Agosto 2014. [Online]. Available: <https://dre.pt/application/conteudo/55461952>. [Acedido em 4 Outubro 2021].

- [102] E. M. d. J. Moura, "Descarga de Águas Residuais não Domésticas em Sistemas de Drenagem Urbanos - Avaliação do Impacto nas Redes e nos Meios Hídricos Receptores," *Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente - FEUP*, Dezembro 2008.
- [103] Decreto-Lei nº34/2017 de 24 de março, "Câmara Municipal de Mafra," 24 Março 2017. [Online]. Available: [https://www.cm-mafra.pt/cmmafra/uploads/writer\\_file/document/289/regulamento\\_descargasaguasresiduaisindustriais.pdf](https://www.cm-mafra.pt/cmmafra/uploads/writer_file/document/289/regulamento_descargasaguasresiduaisindustriais.pdf). [Acedido em 4 Outubro 2021].
- [104] M. Nitschke e G. M. Pastore, "Biossurfactantes: propriedades e aplicações," *Química Nova*, vol. 25, nº 5, pp. 772-776, 2002.
- [105] C. Rosa, "Avaliação de Soluções e Micro-espumas de Biotensioativo na Remediação de Solo Contaminado com óleo," *Dissertação de doutoramento*, Agosto 2012.
- [106] E. Gonçalves, J. T. Bozzi, L. T. Mazolini, R. C. d. Oliveira, C. I. d. C. B. Zanin e A. A. d. Lima, "UNISEPE," *Tensioativos Biodegradáveis*, pp. 252-262, 2015.
- [107] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Yang, C. Lai, C. Zhang e Y. Liu, "Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds," *Chemical Engineering Journal*, vol. 314, pp. 98-113, 2017.
- [108] J.-W. Liu, K.-H. Wei, S.-W. Xu, J. Cui, J. Ma, X.-L. Xiao, B.-D. Xi e X.-S. He, "Surfactant-enhanced remediation of oil-contaminated soil and groundwater: A review," *Science of the Total Environment*, vol. 756, nº 144142, 2021.
- [109] L. d. O. Felipe e S. d. C. Dias, "Surfactantes sintéticos e biossurfactantes. vantagens e desvantagens," *Química e Sociedade*, vol. 39, nº 3, pp. 228-236, 2016.
- [110] C. J. v. Oss, "Chapter Seven - Aqueous Solubility and Insolubility," *Interface Science and Technology*, vol. 16, pp. 85-111, 2008.
- [111] C. N. Mulligan, R. N. Yong e B. F. Gibbs, "Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review," *Engineering Geology*, vol. 60, pp. 371-380, 2001.
- [112] G. Javanbakht e L. Goual, "Impact of surfactant structure on NAPL mobilization and solubilization in porous media," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, p. 11736-11746, 2016.
- [113] K. Y. Cheng e J. W. C. Wong, "Effect of synthetic surfactants on the solubilization and distribution of PAHs in water/soil-water systems," *Environmental Technology*, vol. 27, nº 8, pp. 835-844, 2006.
- [114] C. A. Barreto, "Propriedades de Transporte de Surfactantes Dicatiónicos," *Universidade de Coimbra*, Setembro 2011.
- [115] Y. Yamashita e K. Sakamoto, "Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB): Classical Indexation and Novel Indexation of Surfactant," em *Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science*, H. Ohshima, Ed., Japan, John Wiley & Sons, 2016, pp. 570-574.
- [116] N. Ali, M. Bilal, A. Khan, F. Ali e H. M. Iqbal, "Effective exploitation of anionic, nonionic, and nanoparticle-stabilized surfactant foams for petroleum hydrocarbon contaminated soil remediation," *Science of the Total Environment*, vol. 704, nº 135391, 2020.
- [117] W. Ji, C. A. Khalil, M. P. Jayalakshamma, L. Zhao e M. C. Boufadel, "Behavior of surfactants and surfactant blends in soils during remediation: A review," *Environmental Challenges*, vol. 2, 2021.
- [118] A. A. Befkadu e C. Quanyuan, "Surfactant-Enhanced Soil Washing for Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils: A review," *Pedosphere*, vol. 28, nº 3, pp. 383-410, 2018.

- [119] M. T. Alcántara, J. Gómez, M. Pazos e M. A. Sanromán, "PAHs soil decontamination in two steps: Desorption and electrochemical treatment," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, nº 1, pp. 462-468, 2009.
- [120] T. T. Nguyena, N. H. Youssef, M. J. McInerney e D. A. Sabatini, "Rhamnolipid biosurfactant mixtures for environmental remediation," *Water Research*, vol. 42, pp. 1735-1743, 2008.
- [121] W. Zhou, X. Wang, C. Chen e L. Zhu, "Enhanced soil washing of phenanthrene by a plant-derived natural biosurfactant, Sapindus saponin," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 425, pp. 122-128, 2013.
- [122] B. Zhao, H. Che, H. Wang e J. Xu, "Column flushing of phenanthrene and copper (II) co-contaminants from sandy soil using Tween 80 and citric acid," *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2016.
- [123] M. Baziar, M. R. Mehresebi, A. Assadi, M. M. Fazli, M. Maroosi e F. Rahimi, "Efficiency of non-ionic surfactants - EDTA for treating TPH and heavy metals from contaminated soil," *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, vol. 11, nº 41, 2013.
- [124] J. López, R. Iturbe e L. G. Torres, "Washing of Soil Contaminated with PAHs and Heavy Petroleum Fractions Using Two Anionic and One Ionic Surfactant: Effect of Salt Addition," *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. A39, nº 9, pp. 2293-2306, 2004.
- [125] M. Zacarias-Salinas, M. Vaca, M. A. Flores, E. R. Bandala e L. G. Torres, "Surfactant-Enhanced Washing of Soils Contaminated with Wasted-Automotive Oils and the Quality of the Produced Wastewater," *Journal of Environmental Protection*, vol. 4, nº 12, 2013.
- [126] T.-T. Tsai, C.-M. Kao, T.-Y. Yeh, S.-H. Liang e H.-Y. Chien, "Remediation of Fuel Oil-Contaminated Soils by a Three-Stage Treatment System," *Environmental engineering science*, vol. 26, nº 3, 2008.
- [127] G. Yan, W. Ma, C. Chen, Q. Wang, S. Guo e J. Ma, "Combinations of Surfactant Flushing and Bioremediation for Removing Fuel Hydrocarbons from Contaminated Soils," *CLEAN - Soil, Air, Water*, vol. 44, nº 8, pp. 984-991, 2016.
- [128] A. S. Ramamurthy, Z. Chen, X. Li e M. Azmal, "Surfactant Assisted Removal of Engine Oil from Synthetic Soil," *Environment Protection Engineering*, vol. 41, nº 2, 2015.
- [129] R. Khalladi, O. Benhabiles, F. Bentahar e N. Moulai-Mostefa, "Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, nº 2-3, pp. 1179-1184, 2009.
- [130] S. Gitipour, K. Narenjkar, E. S. Farvash e H. Asghari, "Soil flushing of cresols contaminated soil: application of nonionic and ionic surfactants under different pH and concentrations," *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, vol. 12, nº 129, 2014.
- [131] A. Hernández-Espriú, E. Sánchez-León, P. Martínez-Santos e L. G. Torres, "Remediation of a diesel-contaminated soil from a pipeline accidental spill: enhanced biodegradation and soil washing processes using natural gums and surfactants," *Journal of Soils and Sediments*, vol. 13, pp. 152-165, 2013.
- [132] G. Li, S. Guo e J. Hu, "The influence of clay minerals and surfactants on hydrocarbon removal during the washing of petroleum-contaminated soil," *Chemical Engineering Journal*, vol. 286, pp. 191-197, 2016.
- [133] K. Zhu, W. Hart e J. Yang, "Remediation of Petroleum-Contaminated Loess Soil by Surfactant-Enhanced Flushing Technique," *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 40, nº 10, pp. 1877-1893, 2005.

- [134] K. Urum, S. Grigson, T. Pekdemir e S. McMenemy, "A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils," *Chemosphere*, vol. 62, pp. 1403-1410, 2006.
- [135] R. Jahan, A. M. Bodratti, M. Tsianou e P. Alexandridis, "Biosurfactants, natural alternatives to synthetic surfactants: physicochemical properties and applications," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 275, nº 102061, 2020.
- [136] P. Wang e A. A. Keller, "Particle-Size Dependent Sorption and Desorption of Pesticides within a Water-Soil-Nonionic Surfactant System," *Environmental Science and Technology*, vol. 42, nº 9, pp. 3381-3387, 2008.
- [137] K. Peng, C. Luo, Y. Chen, G. Wang, X. Li e Z. Shen, "Cadmium and other metal uptake by lobelia chinensis and solanum nigrum from contaminated soils," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 83, nº 2, pp. 260-264, 2009.
- [138] M. J. Rosen e J. T. Kinjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 4ª ed., John Wiley & Sons, 2012.
- [139] W. Drenckhan e A. Saint-Jalmes, "The Science of foaming," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 222, pp. 228-259, 2015.
- [140] B. Petkova, S. Tcholakova e N. Denkov, "Foamability of surfactant solutions: Interplay between adsorption and hydrodynamic conditions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 626, nº 127009, 2021.
- [141] P. Amani, S. I. Karakashev, N. A. Grozev, S. S. Simeonova, R. Miller, V. Rudolph e M. Firouzi, "Effect of selected monovalent salts on surfactant stabilized foams," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 295, nº 102490, 2021.
- [142] A. Karthick, B. Roy e P. Chattopadhyay, "Comparison of zero-valent iron and iron oxide nanoparticles stabilized alkyl polyglucoside phosphate foams for remediation of diesel-contaminated soils," *Journal of Environmental Management*, vol. 240, pp. 93-107, 2019.
- [143] N. Yekeen, M. A. Manan, A. K. Idris, E. Padmanabhan, RadzuanJunin, A. M. Samin, A. O. Gbadamosi e I. Oguamah, "A comprehensive review of experimental studies of nanoparticles-stabilized foam for enhanced oil recovery," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 164, pp. 43-74, 2018.
- [144] R. Prud'Homme e S. A. Khan, *Foams: Theory, Measurements and Applications*, M. Dekker, Ed., New York: Surfactant Science Series, 1996.
- [145] H. Fleifel, M. Izadi, S. Park, I. Gupta, G. Lee e S. I. Kam, "Shallow Subsurface Environmental Remediation by Using Tracer-Surfactant-Foam Processes: History-Matching and Performance Prediction," *Transport in Porous Media*, vol. 134, pp. 565-592, 2020.
- [146] R. C. C. Carrisso, "Uso de Espumas na Remediação de Solos Contaminados por Hidrocarbonetos e Metais Pesados: Uma revisão," *Série Tecnologia Ambiental*, 2014.
- [147] Z. Huang, Q. Chen, Y. Yao, Z. Chen e J. Zhou, "Micro-bubbles enhanced removal of diesel oil from the contaminated soil in washing/flushing with surfactant and additives," *Journal of Environmental Management*, vol. 290, nº 112570, 2021.
- [148] Y. Wang, Z. Tian, H. Zhu, Z. Cheng, M. Kang, C. Luo, J. Li e G. Zhang, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and vegetation near an e-waste recycling site in South China: Concentration, distribution, source, and risk assessment," *Science of the Total Environment*, vol. 439, pp. 187-193, 2012.

- [149] J. J. Kilbane, P. Chowdiah, K. J. Kayser, B. Misra, K. A. Jackowski, V. J. Srivastava, G. N. Sethu, A. D. Nikolov, D. T. Wasan e T. D. Hayes, "Remediation of Contaminated Soils Using Foams," *Land Contamination & Reclamation*, vol. 5, nº 1, pp. 41-54, 1997.
- [150] Z. Shi e J. Chen, "The influence of defoamer on removal of PAHs in soil washing," *Journal of the Air & Waste Management*, vol. 63, nº 1, pp. 80-86, 2012.
- [151] J. Maire, A. Coyer e N. Fatin-Rouge, "Surfactant foam technology for in situ removal of heavy chlorinated compounds-DNAPLs," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 299, pp. 630-638, 2015.
- [152] R. K. Rothmel, R. W. Peters, E. S. Martin e M. F. DeFlaun, "Surfactant Foam/Bioaugmentation Technology for In Situ Treatment of TCE-DNAPLs," *Environmental Science & Technology*, vol. 32, nº 11, pp. 1667-1675, 1998.
- [153] H. J. B. Couto, G. Massarani, E. C. Biscaia e G. L. Sant'Anna, "Remediation of sandy soils using surfactant solutions and foams," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, pp. 1325-1334, 2009.
- [154] A. Singh, J. D. V. Hamme e O. P. Ward, "Surfactants in microbiology and biotechnology: Parte 2. Application aspects," *Biotechnology Advances*, vol. 25, pp. 99-121, 2007.
- [155] X. Li, S. I. Karakashev, G. M. Evans e P. Stevenson, "Effect of Environmental Humidity on Static Foam Stability," *Langmuir*, vol. 28, nº 9, p. 4060-4068, 2012.
- [156] K. Osei-Bonsu, N. Shokri e P. Grassia, "Foam stability in the presence and absence of hydrocarbons: From bubble- to bulk-scale," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 481, pp. 514-526, 2015.
- [157] H. M. Ribeiro, F. Cabral e E. Vasconcelos, *Textos de apoio às aulas práticas de Nutrição vegetal, Fertilidade do solo e Fertilização (Análise de Terras)*, Lisboa: Instituto Superior de Agronomia, 2013.
- [158] R. W. Gerlach e J. M. Nocerino, "Guidance for Obtaining Representative Laboratory Analytical Subsamples from Particulate Laboratory Samples," *Technical Report*, Novembro 2003.
- [159] M. Lee, H. Kang e W. Do, "Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site," *Water Research*, vol. 39, pp. 139-146, 2005.
- [160] R. F. d. Nascimento, A. C. A. d. Lima, C. B. Vidal, D. d. Q. Melo e G. S. C. Raulino, *Adsorção, aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Fortaleza, 2014.
- [161] S. Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens," *Handlingar*, vol. 24, pp. 1-39, 1898.
- [162] K. Reichardt, *A água em sistemas agrícolas*, São Paulo, 1987.
- [163] L. M. Rabello, A. C. d. C. Bernardi e R. Y. Inamasu, "Condutividade elétrica aparente do solo," em *Agricultura de Precisão: Resultados de um Novo Olhar*, A. C. C. Bernardi, J. M. Naime, A. V. Resende, L. H. Bassoi e R. Y. Inamasu, Edits., Brasília, Embrapa, 2014, pp. 48-57.
- [164] E. F. Souza, M. R. Peres e S. B. Moraes, "Avaliação do desempenho de surfactantes para a solubilização de fases líquidas não aquosas em meio aquoso," *Química Nova*, vol. 33, nº 3, pp. 532-538, 2010.
- [165] D. H. Truong, T. H. Tran, T. Ramasamy, J. Y. Choi, H.-G. Choi, C. S. Ypong e J. O. Kim, "Preparation and Characterization of Solid Dispersion Using a Novel Amphiphilic Copolymer to Enhance Dissolution and Oral Bioavailability of Sorafenib," *Powder Technology*, vol. 283, pp. 260-265, 2015.

- [166] T. Yuan e W. D. Marshall, "Optimizing a Washing Procedure To Mobilize Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from a Field-Contaminated Soil," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, nº 13, pp. 4626-4632, 2007.
- [167] R. Hoffmann, F. Rozi, M. Kosario, R. Smart e R. Bernier, "Composting Bioremediation of Crude Oil-Impacted Peat at a Remote Location," *Society of Petroleum Engineers*, Março 2004.
- [168] P. Datta, P. Tiwari e L. M. Pandey, "Oil washing proficiency of biosurfactant produced by isolated *Bacillus tequilensis* MK 729017 from Assam reservoir soil," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 195, nº 107612, 2020.
- [169] C. K. O. Silva, "Avaliação do Processo Oxidativo Avançado por Permanganato de Potássio no Tratamento de Solos Contaminados com Hidrocarbonetos Poliaromáticos," Dezembro 2010.
- [170] K. B. E. Souza, "Análise Acoplada Termo-Hidráulica De Problemas De Fluxo Em Meio Poroso Não Saturado," Maio 2018.
- [171] S. Dabonne, B. Koffi, E. Kouadio, A. Koffi, E. Due e L. Kouame, "Traditional utensils: Potential sources of poisoning by heavy metals," *British Journal of Pharmacology and Toxicology*, vol. 1, nº 2, pp. 90-92, 2010.
- [172] A. Varennes, *Produtividade dos solos e ambiente*, Lisboa: Escolar Editora, 2003.
- [173] Ontario Ministry of the Environment, *Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environment Protection Act. Government of Ontario*, 15 Abril 2011.
- [174] W. Zhou e L. Zhu, "Enhanced desorption of phenanthrene from contaminated soil using anionic/nonionic mixed surfactant," *Environmental Pollution*, vol. 147, nº 2, pp. 350-357, 2007.
- [175] R. H. Anderson, D. T. Adamson e H. F. Stroo, "Partitioning of poly- and perfluoroalkyl substances from soil to groundwater within aqueous film-forming foam source zones," *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 220, pp. 59-65, 2019.
- [176] G. Pei, Y. Zhu, X. Cai, W. Shi e H. Li, "Surfactant flushing remediation of o-dichlorobenzene and p-dichlorobenzene contaminated soil," *Chemosphere*, vol. 185, pp. 1112-1121, 2017.
- [177] D. Daltin, *Tensioativos: química, propriedades e aplicações*, 1ª ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2012.
- [178] Y. Zhang, Q. Liu, H. Ye, L. Yang, D. Luo e B. Peng, "Nanoparticles as foam stabilizer: Mechanism, control parameters and application in foam flooding for enhanced oil recovery," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 202, 2021.
- [179] A. G. d. Oliveira, M. V. Scarpa, M. A. Correa, L. F. R. Cera e T. P. Formariz, "Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos," *Química Nova*, vol. 27, nº 1, 2004.
- [180] M. E. Aulton, *Pharmaceutics: The Science of Dosage Form Design*, 2ª ed., Churchill Livingstone, 2002.
- [181] EPA, "How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites A Guide For Corrective Action Plan Reviewers," *Chapter VI Low-Temperature Thermal Desorption*, 2017.
- [182] R. C. P. Coutinho e C. C. Gomes, "XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos," *Técnicas para a Remediação de Aquíferos Contaminados por Vazamento de Derivados de Petróleo em Postos de Combustíveis*, 25 a 27 Novembro 2007.

- [183] A. M. A. Fiúza, “Requalificação e Descontaminação dos Solos: Considerações sobre Tecnologias de Reabilitação de Solos Contaminados,” *Indústria e Ambiente*, vol. 54, pp. 14-16, 2009.
- [184] Y. B. Acar, R. J. Gale, A. N. Alshawabkeh, R. E. marcas, S. Puppala, M. Bricka e R. Parker, “Electrokinetic remediation: Basics and technology status,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 40, nº 2, pp. 117-137, 1995.
- [185] Z. Li e T. Zhang, “GeoEngineer,” 29 Janeiro 2013. [Online]. Available: <https://www.geoengineer.org/education/web-class-projects/cee-549-geoenvironmental-engineering-winter-2013/assignments/vitrification>. [Acedido em 2 12 2020].
- [186] A. Klein, “Gasification: An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal of Municipal Solid Wastes,” *Columbia University*, 2002.
- [187] M. L. Brusseau, “Chapter 19 - Soil and Groundwater Remediation,” *Environmental and Pollution Science (Third Edition)*, pp. 329-354, 2019.
- [188] C. G. F. Silva, “Estudo de Técnicas de Extração de Sponinas do Fruto de Erva Mate,” *Dissertação de Mestrado*, 2016.
- [189] T. Moses, K. Papadopoulou e A. Osbourn, “Metabolic and functional diversity of saponins, biosynthetic intermediates and semi-synthetic derivatives. Critical Reviews,” *Biochemistry and Molecular Biology*, vol. 49, nº 6, pp. 439-462, 2014.
- [190] C. R. R. Jorge, “Contaminação/ Descontaminação de Solos com Gasolina - Influência das Características dos solos,” *Dissertação de Doutorado FEUP*, Novembro 2001.
- [191] H. Cheng e D. A. Sabatini, “Separation of Organic Compounds from Surfactant Solutions: A Review,” *Separation Science and Technology*, vol. 42, nº 3, pp. 453-475, 2007.
- [192] K. M. Lipe, D. A. Sabatini, M. A. Hasegawa e J. H. Harwell, “Micellar-Enhanced Ultrafiltration and Air Stripping for Surfactant-Contaminant Separation and Surfactant Reuse,” *Groundwater Monitoring & Remediation*, vol. 16, nº 1, pp. 85-92, 1996.
- [193] C. C. Ang e A. S. Abdul, “Evaluation of an Ultrafiltration Method for Surfactant Recovery and Reuse During In Situ Washing of Contaminated Sites: Laboratory and Field Studies,” *Groundwater Monitoring & Remediation*, vol. 14, nº 3, pp. 160-171, 1994.
- [194] W. H. Venturelli, “Estudo da atividade antiespumante de ésteres etílicos derivados de óleos vegetais,” *Dissertação de Mestrado*, 2008.
- [195] E. S. Basheva, S. Stoyanov, N. D. Denkov, K. Kasuga, N. Satoh e K. Tsujii, “Foam Boosting by Amphiphilic Molecules in the Presence of Silicone Oil,” *Langmuir*, vol. 17, pp. 969-979, 2001.
- [196] NFESC, “Surfactant-enhanced aquifer remediation (SEAR)- Design Manual,” *Technical Report TR-2206-ENV. Produced by Battelle & Duke Engineering and Services. Washington, D.C.*, 2002.
- [197] I. Bouzid, J. Maire, E. Brunol, S. Caradec e N. Fatin-Rouge, “Compatibility of surfactants with activated persulfate for the selective oxidation of PAH in groundwater remediation,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, nº 6, p. 6098–6106, 2017.
- [198] M. M. Nobre e R. C. Nobre, “Soil vapor extraction of chlorinated solvents at an industrial site in Brazil,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 110, nº 1-3, pp. 119-127, 2004.
- [199] Bechara e G., “Contaminação do solo e água subterrânea por compostos orgânicos,” *Cetrel Lumina, Soluções Ambientais*, 2004.



- [200] A. Nipshagen, "Biosparging," bioclear earth, 2015. [Online]. Available: <https://bioclearearth.com/techniques/biosparging>. [Acedido em 9 Outubro 2021].
- [201] W. Fawcett-Hirst, T. J. Temple, M. K. Ladyman e F. Coulon, "A review of treatment methods for insensitive high explosive contaminated wastewater," *Heliyon*, vol. 7, nº 7, 2021.
- [202] G. Xinhong, T. Ying, R. Wenjie, M. Jun, P. Christie e L. Yongming, "Optimization of Ex-Situ Washing Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from a Contaminated Soil Using Nano-Sulfonated Graphene," *Pedosphere*, vol. 27, nº 3, pp. 527-536, 2017.
- [203] G. Sposito, *The chemistry of soils*, New York: Oxford University Press, 1989.
- [204] G. Sposito, "Derivation of the Freundlich Equation for Ion Exchange Reactions in Soils," *Soil Science Society y America Journal*, vol. 44, pp. 652-654, 1980.

## Anexo A

Tween 80				SDS			
Tempo (h)	Velocidade de agitação (rpm)	L/S	%Remoção de HTP	Tempo (h)	Velocidade de agitação (rpm)	L/S	%Remoção de HTP
1	150	5	8,11%	1	150	5	39,77%
2	150	5	15,08%	2	150	5	43,76%
5	150	5	16,18%	5	150	5	52,98%
16	150	5	26,40%	16	150	5	65,69%
24	150	5	28,58%	24	150	5	75,49%
36	150	5	35,18%	36	150	5	74,44%
48	150	5	39,43%	48	150	5	70,58%
72	150	5	43,70%	72	150	5	81,31%
1	150	10	20,59%	1	150	10	50,18%
2	150	10	24,62%	2	150	10	57,23%
5	150	10	30,62%	5	150	10	65,23%
16	150	10	39,09%	16	150	10	80,00%
24	150	10	49,38%	24	150	10	82,51%
36	150	10	60,52%	36	150	10	91,29%
48	150	10	63,19%	48	150	10	91,10%
72	150	10	68,87%	72	150	10	92,18%
1	150	15	34,80%	1	150	15	71,78%
2	150	15	59,76%	2	150	15	75,75%
5	150	15	66,64%	5	150	15	81,47%
16	150	15	76,68%	16	150	15	88,60%
24	150	15	75,09%	24	150	15	95,42%
36	150	15	79,38%	48	150	15	96,17%
48	150	15	79,53%	1	100	10	39,31%
72	150	15	84,32%	2	100	10	51,39%
1	100	10	5,79%	5	100	10	59,91%
2	100	10	7,89%	16	100	10	68,52%
5	100	10	11,06%	72	100	10	76,76%
16	100	10	15,56%	1	200	10	59,32%
24	100	10	17,86%	2	200	10	79,77%
36	100	10	20,01%	5	200	10	83,74%
48	100	10	23,18%	16	200	10	92,74%
72	100	10	24,23%	24	200	10	94,19%
1	200	10	45,54%	72	200	10	96,94%
2	200	10	60,58%	2	200	15	90,71%
5	200	10	70,65%				
16	200	10	81,97%				
24	200	10	91,19%				
72	200	10	95,63%				
5	200	15	80,67%				

## Anexo B

As seguintes representações gráficas correspondem à linearização da equação de pseudo-segunda ordem para os parâmetros de concentração, velocidade de agitação e de razões líquido-sólido para o Tween 80 e SDS.

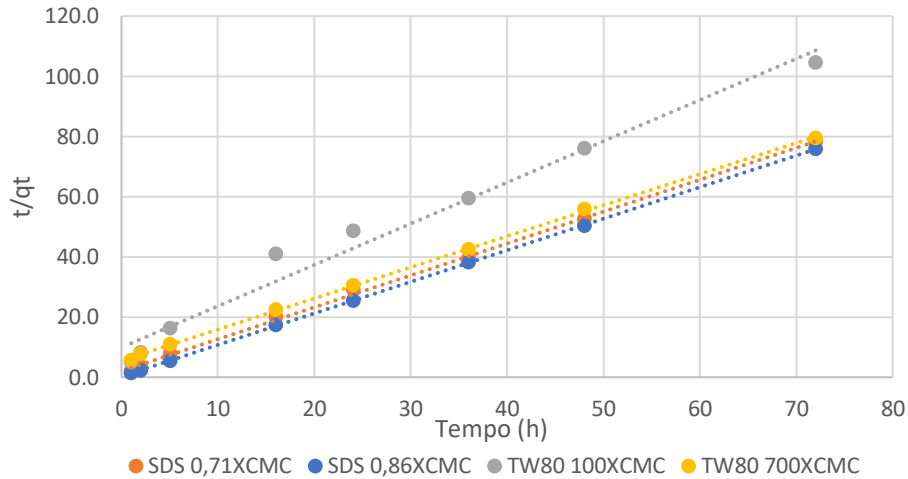


Figura 45- Linearização dos valores de concentração de Tween 80 e de SDS de acordo com a equação pseudo-segunda ordem.

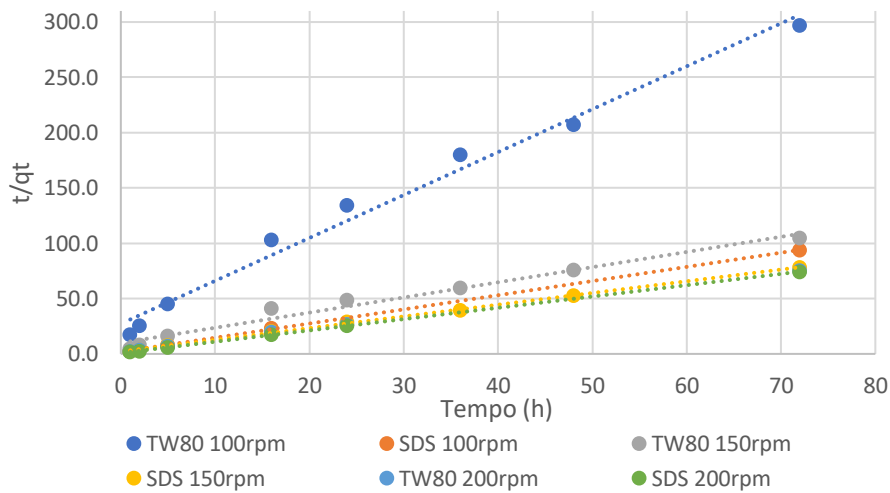


Figura 46- Linearização dos valores de velocidade de agitação de Tween 80 e de SDS de acordo com a equação pseudo-segunda ordem.

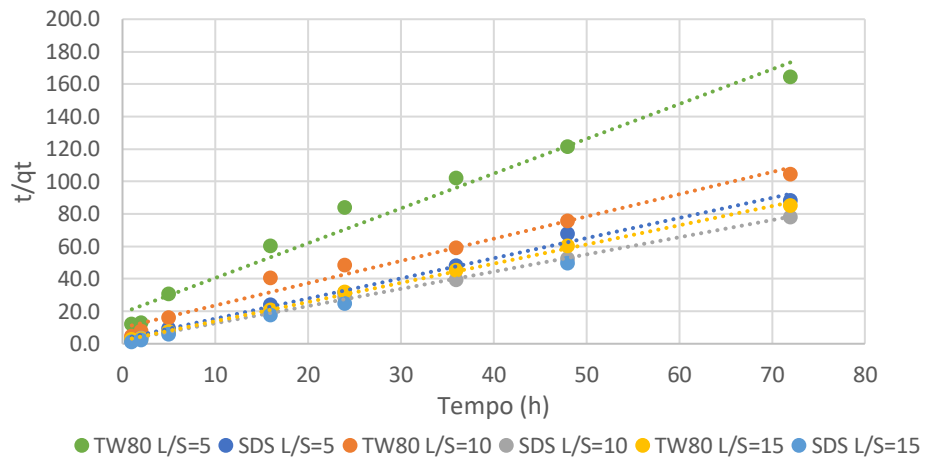


Figura 47- - Linearização dos valores das razões líquido-sólido de Tween 80 e de SDS de acordo com a equação pseudo-segunda ordem.