



Remediação de solos contaminados

Célia Dias Ferreira

Janeiro 2023



Prefácio

Este documento foi preparado no âmbito unidade curricular **Tecnologias Ambientais** (11114) da Universidade Aberta. Esta unidade curricular tem 6 ECTS, sendo o Tópico 6 dedicado à remediação de solos contaminados (aproximadamente 1 ECTS).

Pretende-se no final deste tópico que os estudantes:

- Escolham os valores de referência de qualidade do solo mais indicados em função do contexto específico
- Distingam os principais grupos de contaminantes do solo e identifiquem, para cada um, as fases em que estes se podem encontrar no solo.
- Expliquem como a zona saturada e a zona não-saturada do solo condicionam a escolha das tecnologias de remediação
- Listem as tecnologias de remediação de solos mais utilizadas e relacionem cada uma com uma abordagem de remediação *in situ* ou *ex situ*
- Escolham as tecnologias de remediação mais adequadas para cada tipo de poluente.

A unidade curricular **Tecnologias Ambientais** é lecionada no 3º ano da **Licenciatura em Ciências do Ambiente**, no *minor* em Gestão e Sustentabilidade Ambiental e no *minor* em Ambiente e Saúde.

É ainda lecionada no **Curso de Complemento de Formação em Engenharia do Ambiente**, destinado aos licenciados em Ciências do Ambiente pela Universidade Aberta que queiram inscrever-se como membros efetivos na ordem dos Engenheiros Técnicos, sendo neste caso obrigatória para quem fez o *minor* em Conservação do Património Natural.



Celia Dias-Ferreira (2023). Remediação de solos contaminados. Disponibilizado sob a licença [Creative Commons – Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Remediação de solos contaminados

Célia Dias Ferreira

Índice

PREFÁCIO	2
1. INTRODUÇÃO	6
2. LOCAIS CONTAMINADOS	7
2.1 VALORES DE REFERÊNCIA	7
2.2 FLUXOGRAMA PARA A SELEÇÃO DOS VALORES DE REFERÊNCIA	10
2.3 ESTADO INICIAL E VALORES DE FUNDO	12
3. FASES DOS CONTAMINANTES NO SOLO	13
4. PROPRIEDADES DOS CONTAMINANTES	15
4.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)	16
4.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMI-VOLÁTEIS	17
4.2.1 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)	17
4.2.2 PESTICIDAS	19
4.2.3 PCB	19
4.3.4 DIOXINAS E FURANOS	20
4.3 COMBUSTÍVEIS DE PETRÓLEO	21
4.4 INORGÂNICOS	23
4.5 RADIONUCLÍDEOS	25
4.6 EXPLOSIVOS	26
5. CONCEITOS SOBRE REMEDIAÇÃO DO SOLO	28
5.1 CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO	28
5.2 ABORDAGENS DE REMEDIAÇÃO	28

6. TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO DO SOLO	29
6.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)	29
6.1.1 EXTRAÇÃO DO VAPOR DO SOLO (SVE)	29
6.1.2 AREJAMENTO IN SITU	30
6.1.3 DESORÇÃO TÉRMICA A BAIXA TEMPERATURA	31
6.1.4 INCINERAÇÃO	32
6.1.5 BIOAREJAMENTO (“BIOVENTING”)	32
6.1.6 AIR STRIPPING (REMOÇÃO POR AR)	33
6.1.7 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO (FASE LÍQUIDA)	34
6.1.8 OXIDAÇÃO QUÍMICA (<i>IN-SITU</i>)	34
6.1.9 RESUMO DAS TECNOLOGIAS MAIS UTILIZADAS NA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM COVs	35
6.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMI-VOLÁTEIS	36
6.2.1 BIODEGRADAÇÃO IN SITU	36
6.2.2 INCINERAÇÃO	36
6.2.3 ESCAVAÇÃO E ATERRO	37
6.2.4 DESALOGENAÇÃO	37
6.2.5 RESUMO DAS TECNOLOGIAS MAIS UTILIZADAS NA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMI-VOLÁTEIS	38
6.3 COMBUSTÍVEIS DE PETRÓLEO	38
6.3.1 BIODEGRADAÇÃO IN SITU	39
6.3.2 “BIOVENTING” (BIOAREJAMENTO)	39
6.3.3 COMPOSTAGEM	39
6.3.4 “LANDFARMING”	40
6.3.5 TRATAMENTO NO SOLO	40
6.3.6 INCINERAÇÃO	40
6.3.7 EXTRAÇÃO DE VAPOR DO SOLO	40
6.3.8 DESORÇÃO TÉRMICA A BAIXA TEMPERATURA	41
6.3.9 RESUMO DAS TECNOLOGIAS MAIS UTILIZADAS PARA REMEDIAR SOLOS CONTAMINADOS COM COMBUSTÍVEIS	41
6.4 TRATAMENTO DOS GASES QUE RESULTA DA REMEDIAÇÃO DO SOLO CONTAMINADO COM COMPOSTOS ORGÂNICOS	42
6.4.1. OXIDAÇÃO CATALÍTICA	42
6.4.2 OXIDAÇÃO TÉRMICA	42
6.4.3 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO (FASE GASOSA)	42
6.4.4 RESUMO DAS TECNOLOGIAS MAIS UTILIZADAS NO TRATAMENTO DOS GASES E VAPORES	43
6.5 INORGÂNICOS	45
6.5.1 SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO COM CIMENTO	45
6.5.2 ESCAVAÇÃO E ATERRO	45
6.5.3 EXTRAÇÃO ÁCIDA	45
6.5.4 ELETROREMEDIÇÃO	46

6.5.5 FITOREMEDIÇÃO	46
6.5.6 RESUMO DAS TECNOLOGIAS MAIS UTILIZADAS PARA REMEDIAR SOLOS CONTAMINADOS COM INORGÂNICOS	46
6.6 RADIONUCLÍDEOS	47
6.6.1 SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO COM CIMENTO	47
6.6.2 VITRIFICAÇÃO	48
6.6.3 RESUMO DAS TECNOLOGIAS MAIS UTILIZADAS PARA REMEDIAR SOLOS CONTAMINADOS COM RADIONUCLÍDEOS	48
6.7 EXPLOSIVOS	49
6.7.1 COMPOSTAGEM	49
6.7.2 RESUMO DAS TECNOLOGIAS MAIS UTILIZADAS PARA REMEDIAR SOLOS CONTAMINADOS COM EXPLOSIVOS	50
BIBLIOGRAFIA	51

1. Introdução

O solo é um recurso natural não renovável que desempenha um papel essencial para a sociedade humana e para os seres vivos. Está sujeito a ameaças diversas que levam à sua degradação, desde a erosão, a salinização, as derrocadas, as inundações, a impermeabilização ou a selagem. A **contaminação do solo**, fruto da atividade humana, é também uma ameaça e representa um **risco potencial para a saúde humana** pela eventual ingestão de água ou alimentos contaminados, pela inalação de ar contaminado ou ainda pelo contacto dérmico direto com o solo contaminado.

Além do risco direto para o Homem, a contaminação do solo tem também uma dimensão ecológica pelo potencial de afetar populações e comunidades de seres vivos e levar ao desequilíbrio dos ecossistemas e à perda de biodiversidade.

A prevenção da contaminação do solo é assim muito importante para evitar a degradação deste recurso. Em Portugal, concretiza-se através da Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (PCIP).

O regime PCIP define regras para evitar ou reduzir as emissões para o ar, a água e o solo em atividades com um potencial de poluição significativo. As atividades abrangidas pelo PCIP necessitam obter uma licença ambiental, que é parte integrante da licença de exploração da instalação, e que é emitida se a proteção ambiental for assegurada através da utilização das melhores técnicas disponíveis.

Sendo a contaminação futura dos solos acautelada através do PCIP e do licenciamento ambiental, falta assegurar que a contaminação que ocorreu no passado e a que venha a ocorrer no futuro fruto de acidentes ou práticas dolosas não coloque em risco nem a saúde humana nem o ambiente.

Existem **tecnologias ambientais** específicas para a remediação de solos contaminados e que podem ser aplicadas nos casos em é necessário atuar. As principais tecnologias encontram-se descritas de forma resumida no presente documento.

2. Locais contaminados

A contaminação do solo está normalmente associada a atividades humanas, entre as quais se salienta:

- Indústria extrativa
- Refinarias
- Indústria química
- Armazenamento e abastecimento de combustíveis (ex: postos de abastecimento)
- Utilização e armazenagem de solventes (ex: indústria metalúrgica, limpeza a seco)
- Instalações militares, parques de munição e campos de tiro
- Locais de deposição de resíduos

Os locais onde exista (ou tenha existido) alguma destas atividades poderão estar contaminados, sendo aconselhada a realização de uma avaliação da qualidade do solo. Nessa avaliação determina-se a presença de contaminantes no solo e comparam-se as suas concentrações com **valores de referência**. Se as concentrações forem acima dos valores de referência então o local é classificado como contaminado.

Em Portugal existe um conjunto de [guias técnicos e recomendações](#) elaborados pela Agência Portuguesa do Ambiente e que podem ser utilizados no processo de avaliação de locais contaminados.

2.1 Valores de referência

Os **valores de referência** para avaliar a qualidade do solo são definidos em Portugal pela Agência Portuguesa do Ambiente. Estes valores dependem do uso do solo (atual ou futuro) e têm em atenção as vias de exposição e os recetores. Consideram-se, do menos restritivo para o mais restritivo, os seguintes usos do solo: **industrial, comercial, urbano e agrícola**. As atividades enquadráveis em cada categoria constam da tabela seguinte.

Tabela 2.1: Usos do solo (fonte: APA, 2019a)

Uso do solo	Exemplos
<p>Uso industrial: para o desenvolvimento atividades industriais</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Locais onde se utilizem, se armazenem ou fabriquem substâncias ou misturas perigosas, e onde se efetue a gestão de resíduos • Locais de implantação de redes de drenagem e estações de tratamento de águas residuais, de postos de abastecimento de combustíveis, de atividades de exploração de recursos geológicos ou hidrocarbonetos, de infraestruturas de produção de energia • Locais de implantação de infraestruturas de transporte de passageiros e mercadorias, excluindo as estações de passageiros • Locais de manutenção e reparação de infraestruturas de transporte de passageiros e mercadorias e de frotas de veículos automóveis pesados de transporte de passageiros ou mercadorias, de maquinaria de construção civil e obras públicas, de locomotivas e automotoras, de embarcações e de aeronaves
<p>Uso comercial: utilização do solo para o desenvolvimento de atividades de comércio e serviços, e de atividades de ensino, recreativas e desportivas não incluídas no uso urbano do solo</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Locais de implantação de atividades de comercialização de bens ou serviços e de prestação de serviços, incluindo edifícios para escritórios • Locais de implantação de estabelecimentos de alojamento turístico, incluindo hotéis, motéis, hostéis ou similares; • Locais de implantação de estabelecimentos de ensino superior e profissional • Locais onde se realizem atividades recreativas, culturais e desportivas no interior de edifícios e ao ar livre em solo impermeabilizado • Locais onde se realizem atividades cívicas, sociais ou religiosas; • Locais de implantação de estações de passageiros associadas ao transporte rodoviário, ferroviário, marítimo, fluvial ou aéreo
<p>Uso urbano: utilização do solo para a construção de edifícios de habitação, de prestação de cuidados de saúde ou equiparados e de ensino, excluindo o superior e o profissional, e para o desenvolvimento de atividades recreativas e desportivas ao ar livre em solo não impermeabilizado</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Locais de implantação de residências, incluindo residências para estudantes, prisões e casas de correção, e excluindo os estabelecimentos de alojamento turístico • Locais de implantação de instalações de prestação de cuidados de saúde ou equiparadas, incluindo casas de repouso, lares e centros de dia • Locais de implantação de infantários e estabelecimentos de ensino, excluindo os de ensino superior e profissional • Locais onde se realizem atividades recreativas, culturais e desportivas ao ar livre em solo não impermeabilizado, incluindo parques infantis, jardins públicos, campos de jogos não impermeabilizados, parques de campismo e outros locais ao ar livre para atividades cívicas ou sociais.
<p>Uso agrícola: utilização do solo para o desenvolvimento de atividades agrícolas, florestais e de produção animal</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Locais onde se realizem atividades pecuárias, aquicultura, produção de mel, produção florestal, culturas arvenses, fruticultura, horticultura, floricultura e exploração de viveiros, incluindo a produção em estufas; bem como locais naturais onde não se exercem atividades humanas e locais em processo de recuperação do seu estado natural.

Os valores de referência dependem também da sensibilidade ambiental do local, da distância a massas de água superficial, da profundidade do solo e da sua estratificação, de acordo com os critérios da tabela seguinte.

Tabela 2.2: Critérios subjacentes aos valores de referência para avaliação da qualidade do solo

Locais ambientalmente sensíveis	Distância a uma massa de água superficial	Profundidade do solo	Remediação estratificada do solo	Caso genérico
<ul style="list-style-type: none"> • localizados a <30 m de uma área do Sistema Nacional de Áreas Classificadas • pH do solo superficial <5 ou >9 • pH do solo subsuperficial <5 ou >11 	<p>< 30m</p> <p>(massa de água superficial inclui: albufeira, ribeiro ou troço de ribeiro, rio, canal, águas de transição ou faixa de água costeira)</p>	<p>Solo pouco profundo</p> <p>(aquele em que a distância entre a superfície, excluindo camada artificial, e o substrato rochoso é menor ou igual a 2m, em pelo menos 1/3 da área do local)</p>	<p>Valores de referência distintos para o solo superficial e para o solo subsuperficial</p>	<p>Restantes casos</p>
<p>Valores de referência</p> <p>tabela A</p>	<p>Valores de referência</p> <p>tabela B</p>	<p>Valores de referência</p> <p>tabela C</p>	<p>Valores de referência</p> <p>Tabela D</p>	<p>Valores de referência</p> <p>Tabela E</p>

Notas: o Sistema Nacional de Áreas Classificadas (SNAC) é constituído pela Rede Nacional de Áreas Protegidas (RNAP), pelas Áreas Classificadas que integram a Rede Natura 2000, Sítios Ramsar e Reservas da Biosfera; Considera-se solo superficial, o solo até 1,5 m de profundidade, excluindo qualquer camada artificial, e solo subsuperficial o que se encontra abaixo desse limite; camada artificial é qualquer camada de material exógeno impermeabilizante ou semi-impermeabilizante do solo (ex: lajes de betão, lajetas, grelhas de enrelvamento, pavês, camada de misturas betuminosas, agregados inertes (areão, gravilha, brita, balastro, tout-venant, calçada, resíduos de construção e demolição, entre outros).

As tabelas A, B, C, D e E com os valores de referência e cada situação constam do [Guia Técnico – solos contaminados](#), elaborado pela APA (2019a).

Em alguns casos os valores de referência dependem ainda se está a ser utilizada no local a água subterrânea, considerando-se para o efeito que ocorre utilização se existirem captações num raio de 250 m (medido a partir do limite do local em análise) ou se o local em análise incluir áreas dentro do perímetro de proteção de uma captação de água subterrânea.

A textura do solo é também um fator a ter em consideração na escolha dos valores de referência. Texturas finas estão associadas à presença de argilas, que têm uma grande capacidade de adsorção dos contaminantes, diminuindo a probabilidade de contacto do contaminante com os recetores.

2.2 Fluxograma para a seleção dos valores de referência

O fluxograma seguinte (figura 2.1) mostra o procedimento para escolher os valores de referência adequados a cada caso específico.

O primeiro passo é determinar se o local em análise é ambientalmente sensível (critérios de sensibilidade na tabela 2.2, acima), e em caso afirmativo, aplicam-se os valores de referência da **Tabela A** do [Guia Técnico – solos contaminados](#) (APA, 2019a).

Se o local não for ambientalmente sensível, mas se se localizar a menos de 30 m de uma massa de água superficial, então os valores de referência a aplicar são os da **Tabela B** do [Guia Técnico – solos contaminados](#) (APA, 2019a).

Em caso negativo relativamente à condição anterior, e se o solo do local é pouco profundo, aplica-se a **Tabela C** do [Guia Técnico – solos contaminados](#) (APA, 2019a).

Em caso negativo relativamente à condição do ponto anterior, e se a opção for efetuar uma remediação estratificada do local, então os valores de referência são os da **Tabela D** do [Guia Técnico – solos contaminados](#) (APA, 2019a).

Por último, e caso todos os pontos anteriores sejam negativos, devem utilizar-se os valores de referência da **Tabela E** do [Guia Técnico – solos contaminados](#) (APA, 2019a).

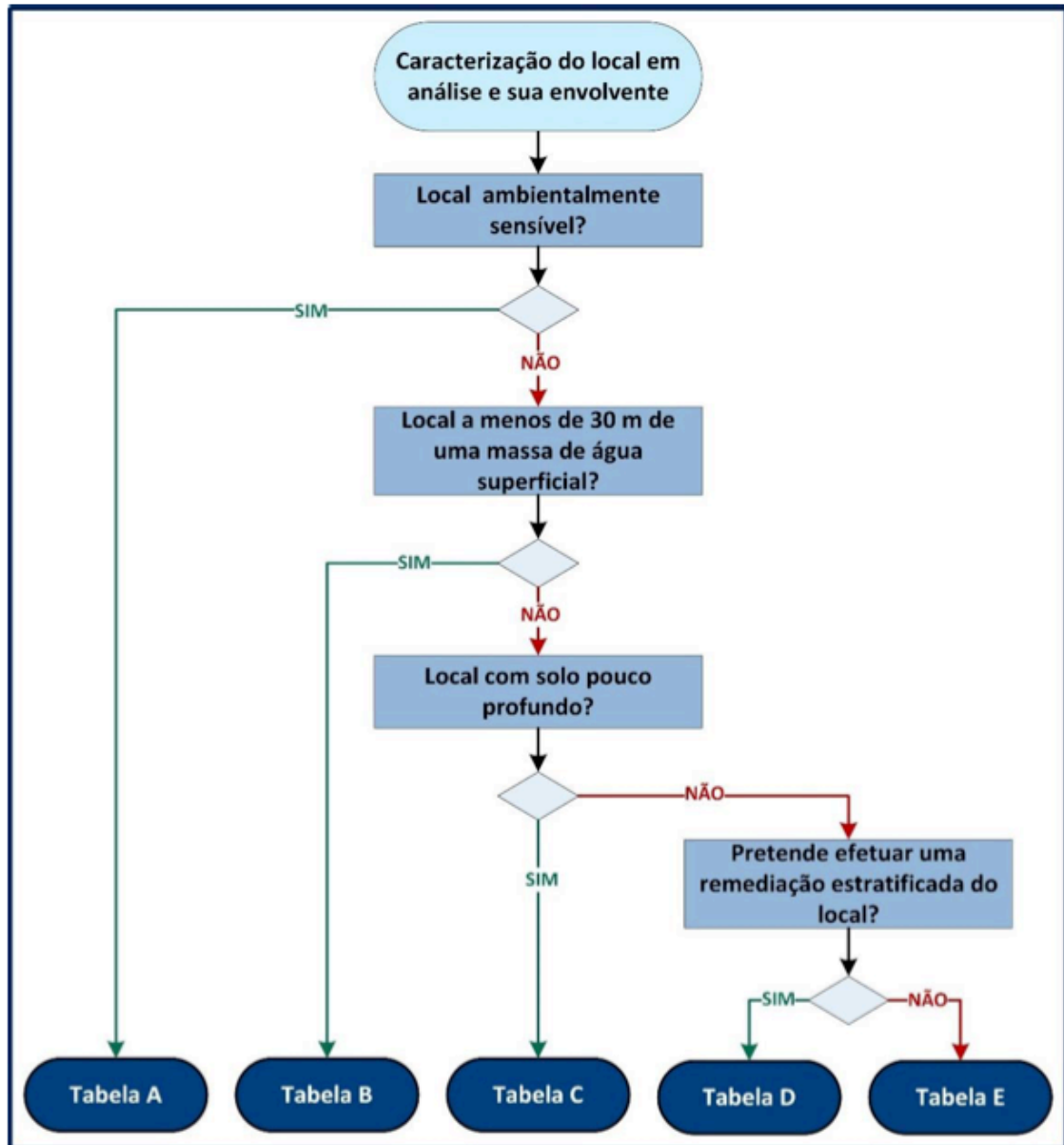


Figura 2.1: Fluxograma de decisão para seleção da tabela de valores de referência adequada (fonte: APA, 2019)

2.3 Estado inicial e valores de fundo

Além dos valores de referência, abordados na seção anterior, são também relevantes na avaliação de locais contaminados o conceito de **estado inicial do solo** e o conceito de **valores de fundo naturais**.

Entende-se por **estado inicial do solo** aquele que se verificaria se a contaminação não tivesse ocorrido.

Já os valores de **valores de fundo naturais** dizem respeito às concentrações de elementos químicos num solo, presentes de forma sistemática no meio natural e que, no essencial, não foram influenciadas por atividades antropogénicas.

Caso se conheçam os valores de fundo naturais ou o estado inicial do solo, estes devem ser preferencialmente assumidos na avaliação do solo como valores de referência, em detrimento dos valores referidos na seção anterior.

3. Fases dos contaminantes no solo

O solo é constituído por uma zona **não-saturada**, que se localiza acima do nível freático, e por uma zona **saturada**, que se localiza abaixo do nível freático, como representado na figura 3.1. Na zona saturada os espaços entre as partículas de solo estão preenchidos por água, enquanto na zona não-saturada estão apenas parcialmente preenchidos com água, estando o restante espaço ocupado por gás (ar e vapor da água).

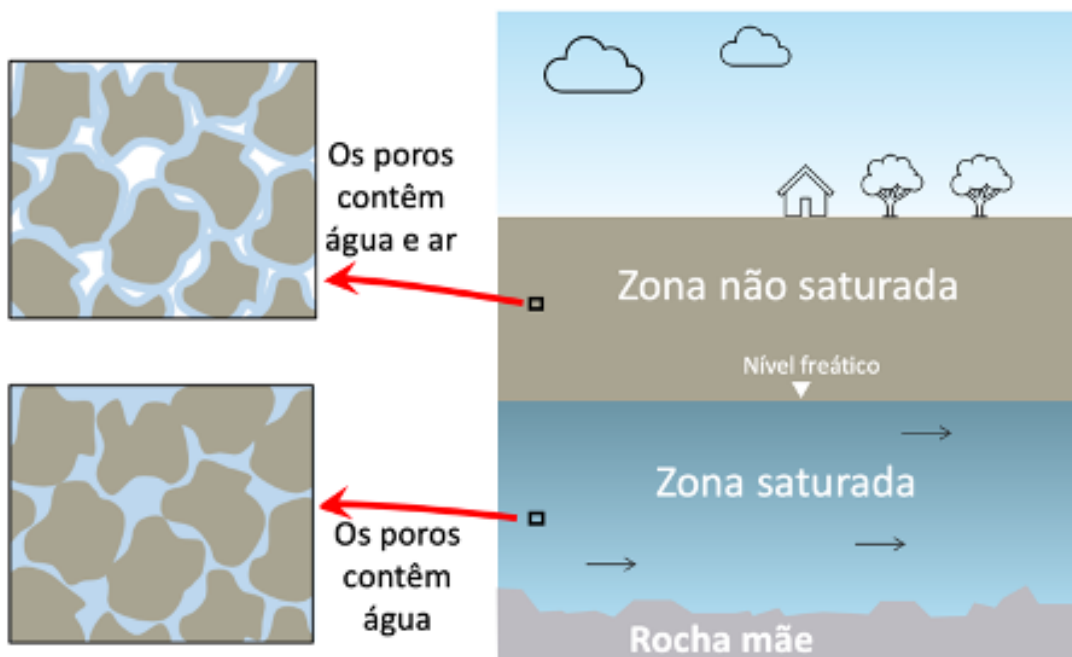


Figura 3.1: Representação esquemática da zona saturada e da zona não-saturada do solo

Quando há um derrame no solo de uma substância na forma líquida, esta migra verticalmente e vai sendo adsorvida à superfície das partículas de solo à medida que o atravessa. Se o contaminante for facilmente volatilizável é parcialmente transferido para o ar dos poros do solo, como representa a figura 3.2.

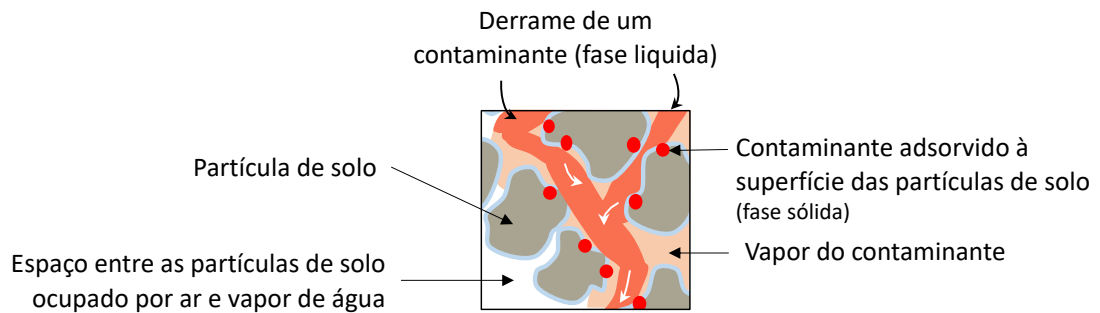


Figura 3.2: Representação esquemática da presença de contaminantes nos poros do solo na zona não-saturada

Quando o contaminante atinge a zona saturada pode dissolver-se na água ou não se dissolver, dependendo da sua solubilidade em meio aquoso. Se ocorrer dissolução é transportado juntamente com o aquífero. Se não ocorrer dissolução forma-se uma camada de um líquido não-aquoso por cima do aquífero ou acumular-se na parte inferior do mesmo, dependendo se é muito ou pouco denso (figura 3.3).

Em resumo, os contaminantes no solo podem encontrar-se, potencialmente, nas seguintes fases:

Fase vapor: nos poros do solo na zona não-saturada.

Fase sólida: adsorvidos à superfície das partículas de solo (zona saturada) ou do aquífero (zona não-saturada)

Fase aquosa: dissolvidos na água do solo (zonas saturada e não-saturada)

Fase líquida não-aquosa: em bolsas de líquidos imiscíveis com a água, formando uma fina camada sobre o aquífero (transição entre a zona saturada e não saturada) se forem pouco densos ou na parte inferior se foram mais densos.

A existência ou não de um determinado contaminante em cada uma destas fases depende do tipo de solo, do clima, mas também das propriedades físico-químicas do próprio contaminantes. Para avaliar a adequabilidade de diferentes tecnologia de remediação os contaminantes são organizados em grandes grupos de características físico-químicas semelhantes, que serão abordadas na próxima seção.

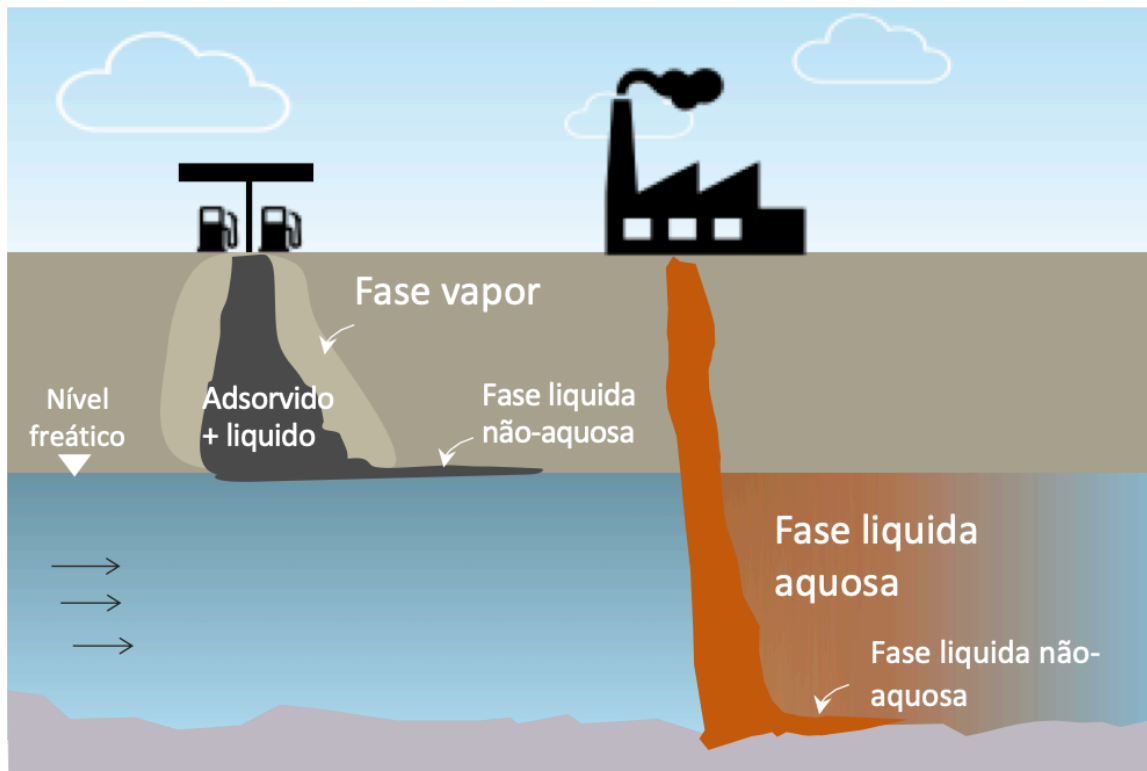


Figura 3.3: Representação esquemática da presença e migração no solo de contaminantes densos e pouco densos.

4. Propriedades dos contaminantes

De acordo com as suas propriedades físico-químicas, os contaminantes no solo podem ser classificados em 6 grandes grupos:

- Compostos orgânicos **voláteis**
- Compostos orgânicos **semi-voláteis**
- Combustíveis
- Inorgânicos
- Radionuclídeos
- Explosivos

Descrevem-se nesta seção de forma resumida cada um destes grupos e as suas principais características.

4.1 Compostos orgânicos voláteis (COVs)

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são um grupo de compostos químicos à base de carbono que apresentam uma elevada pressão de vapor, o que significa que evaporam com facilidade. A União Europeia define COVs pelo seu ponto de ebulição (e não pela volatilidade), sendo neste caso definido que um COV tem um ponto de ebulição menor que 250°C (à pressão de 1 atmosfera)

Existem COVs em produtos de uso corrente, como solventes, tintas, vernizes e colas sendo muito utilizados na limpeza a seco, ou para limpar metais (por exemplo na indústria metalomecânica). Uma parte dos combustíveis também contém COVs, como a gasolina, o butano ou o propano, mas estes são abordados numa seção própria (seção 6.4)

Alguns COVs de utilização generalizada são o tolueno, o tricloroetileno (PCE), o formaldeído, a acetona, o álcool isopropílico, entre outros. Um exemplo típico é a contaminação por percloroetileno (figura 4.1), também chamado PERC, muito usado nas lavandarias de limpeza a seco.

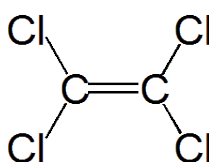


Figura 4.1: Estrutura química do percloroetileno (tetracloroeteno)

Os COVs podem ser **halogenados** ou **não-halogenados** e essa distinção é relevante para a remediação. Um composto halogenado tem pelo menos um átomo de halogénio (ex: fluor, cloro, bromo ou iodo) ligado à molécula. Por exemplo o percloroetileno, representado na figura 4.1, é um COV halogenado, devido à presença de 4 átomos de cloro na molécula.

A ligação halogenada altera significativamente a performance da remediação, podendo ser necessário adaptar a técnica ou prolongar o tempo de remediação face ao composto não halogenado. Por exemplo, a biodegradabilidade é tanto menor quanto mais halogenada for a molécula, o que significa que os COVs halogenados são menos suscetíveis ao tratamento biológico que os não-halogenados.

Também a incineração de COVs halogenados requer um sistema de tratamento de gases específico, para além do restante equipamento de tratamento de gases utilizados para os não-halogenadas, pois a presença do átomo de halogénios leva à formação de gases ácidos como o ácido clorídrico (HCl), no caso de estar presente o cloro, ou ácido fluorídrico (HF) no caso de estar presente o fluor.

4.2 Compostos orgânicos semi-voláteis

Os compostos orgânicos semi-voláteis são compostos à base de carbono com pontos de ebulição que vão desde os 240-260°C até cerca dos 400°C. Tal como nos COVs, os compostos orgânicos semi-voláteis podem ser halogenados ou não halogenados, em função da presença ou ausência de átomos de halogénio (Cl, Fl, Br, I) ligados à molécula.

Inclui-se neste grupo substâncias muito diferentes, desde o creosote (usado na preservação da madeira), as dioxinas e furanos (PCDD/PCDF), os bifenis policlorados (PCBs), os ftalatos (plasticizante) e os pesticidas (ex: DDT, clordano), entre outros

Segue-se uma breve descrição de alguns grupos relevantes.

4.2.1 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP)

São compostos com dois ou mais anéis aromáticos (de benzeno) fundidos (figura 4.2).

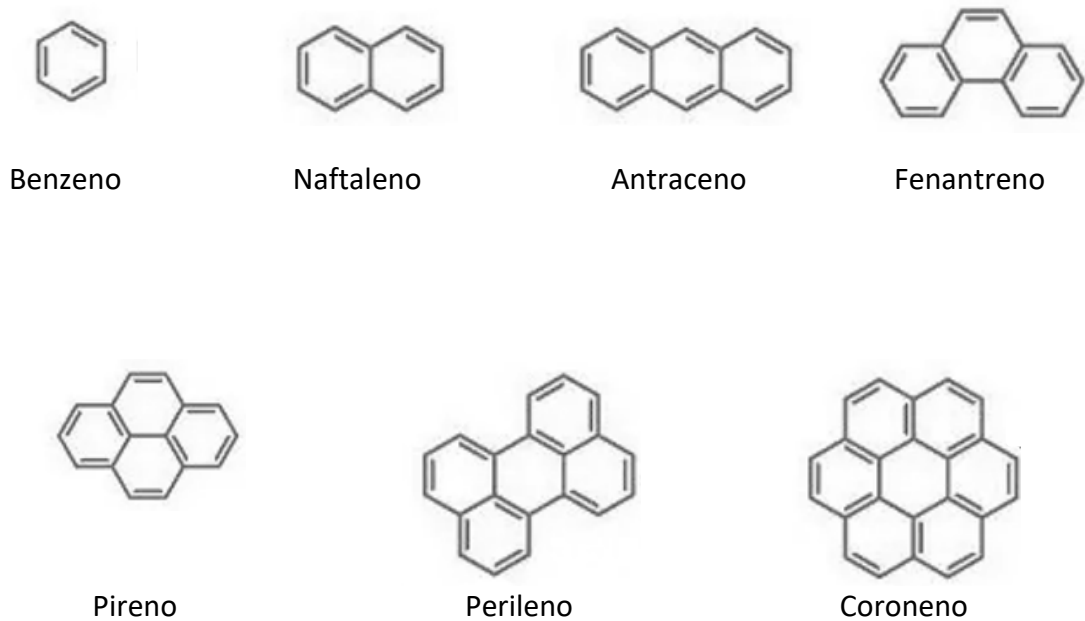


Figura 4.2: Representação esquemática do benzeno e de alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

Os HAP são libertados durante a combustão (de carvão, petróleo, gasolina, madeira, fuelóleo, etc) e são normalmente cancerígenos.

No solo são normalmente biodegradáveis, mas a facilidade de degradação diminui à medida que as moléculas se tornam maiores. O benzeno e o naftaleno com rigor não fazem parte dos compostos orgânicos semivoláteis, pois têm pontos de ebulição (p.e.) abaixo dos 250°C (p.e. benzeno= e p.e. naftaleno =) por isso pertencem à categoria dos COVs, mas estão representados na figura 4.2 pois são os primeiros compostos da série.

O naftaleno (dois anéis de benzeno), fenantreno (3 anéis de benzeno) e o antraceno (3 anéis de benzeno) são ligeiramente solúveis em água, mas à medida que o número de anéis de benzeno aumenta, a solubilidade, que já era baixa, diminui ainda mais. Dada esta solubilidade baixa na água, no solo praticamente não se encontram na fase aquosa, a não ser em quantidades vestigiais, estando presentes sob a forma de líquidos não-aquosos.

4.2.2 Pesticidas

Este termo engloba milhares de compostos químicos muito diferentes e abrange inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas rodenticidas, etc., dependendo do tipo de peste que se pretende controlar.

Um pesticida muito conhecido e que foi utilizado de forma generalizada como inseticida no século passado é o DDT, que foi muito importante para combater a malária a nível mundial, mas cuja utilização é atualmente interdita na maior parte dos países, pelos impactos negativos sobre o ambiente entretanto descobertos.

4.2.3 PCB

Os policlorobifenis são um grupo de compostos clorados com uma estrutura química que consiste em dois anéis de benzeno ligados através de uma ligação carbono-carbono e em que um ou mais dos átomos de hidrogénio do anel de benzeno foram substituídos por átomos de cloro (figura 4.3). Dependendo do número de átomos de cloro e sua posição na molécula podem existir 209 congéneres de PCBs, com distintas propriedades físico-químicas.

Os PCBs foram produzidos industrialmente (de forma intencional) devido às suas propriedades únicas como isoladores elétricos, mas a sua produção encontra-se banida desde 1985 pois são tóxicos, cancerígenos e teratogénicos.

Atualmente ainda se encontram em muitos produtos (transformadores elétricos, gasodutos) e como são poluentes orgânicos persistentes (no meio ambiente resistem à biodegradação) permanecem muito tempo no solo, onde se encontram principalmente adsorvidos à superfície das partículas (dado que são praticamente insolúveis na fase aquosa).

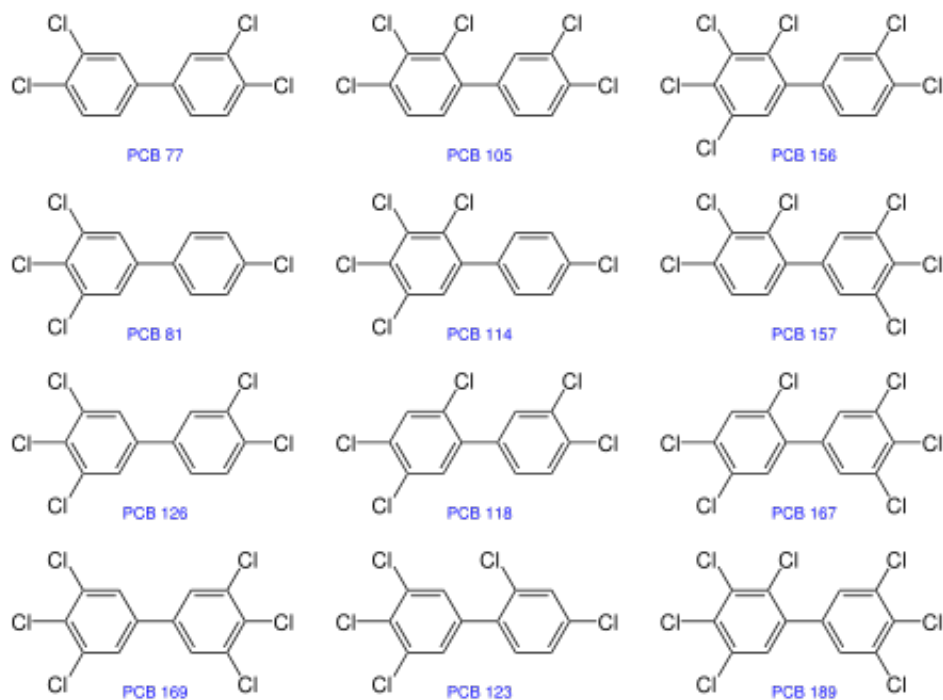


Figura 4.3: Representação da estrutura química de alguns PCBs

4.3.4 Dioxinas e furanos

Dioxina é o nome genérico dado a dois grupos de compostos orgânicos clorados formados por dois anéis de benzeno unidos por um ou dois átomos de oxigénio (figura 4.4): as dibenzo-p dioxinas (PCDD) e os dibenzofuranos (PCDF).

Em cada um dos átomos de cloro do anel benzeno representados na figura 4.4 (átomos nas posições 1 a 4 e 6 a 9) pode ligar-se um átomo de cloro. Dependendo do número de átomos de cloro que estão ligados e da sua posição no anel de benzeno, existem 75 dibenzo-p-dioxinas e 135 dibenzofuranos diferentes.

As dioxinas são formadas de forma não intencional nos processos de combustão e são poluentes orgânicos persistentes (POPs) cancerígenos, que se concentram ao longo da cadeia trófica.

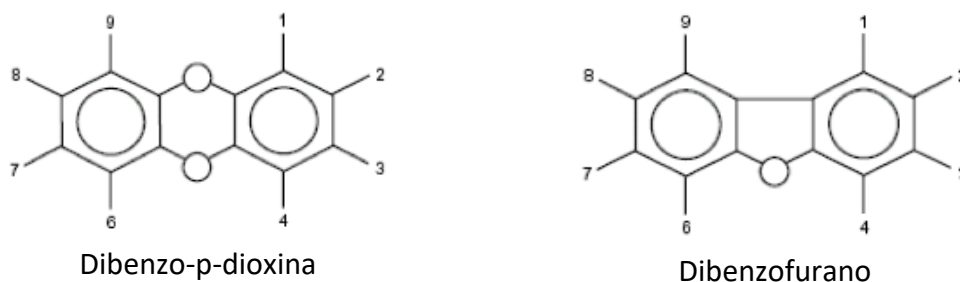


Figura 4.4: Representação da estrutura química básica das dioxinas

4.3 Combustíveis de petróleo

O crude (petróleo em bruto, antes de ser refinado) é uma mistura de milhares de compostos à base de carbono e de hidrogénio. Alguns destes compostos são muito voláteis (ex: benzeno), outros são mais pesados (ex: asfalto).

Quando ocorre a refinação do petróleo obtêm-se várias frações, em função dos pontos de ebulição, cada uma constituída por muitos compostos diferentes. Todos os compostos incluído numa mesma fração têm propriedades e comportamentos similares no solo, especificamente em termos de volatilidade ou solubilidade na água (tabela 4.1).

Os combustíveis de petróleo são normalmente fluidos não-aquosos (imiscíveis na água), pouco densos (com densidade menor ou igual à da água) e não-halogenados. Regra geral, à medida que a temperatura de ebulição aumenta menor é a sua solubilidade em água.

Como se pode verificar pelos pontos de ebulição (tabela 4.1), alguns dos hidrocarbonetos de petróleo são compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis e por isso a informação das seções anteriores também se aplica a estes.

Tabela 4.1: frações obtidas da refinação do petróleo e suas características

Fração	átomos de carbono	Ponto de ebulição	Solubilidade em água	Densidade	% compostos aromáticos
Gasolina	C ₄ a C ₁₀	25-215°C	Moderada	0,74	10-25
Querosene	C ₁₀ a C ₁₅	160 – 400°C	Baixa /moderada	0,81	< 15
Gasóleo e óleos leves	C ₁₂ a C ₂₈	160 – 400°C	Baixa	0,86	15-20
Óleos pesados	C ₁₉ a C ₃₅	315 – 540°C	Muito baixa	0,88	15 – 35
Óleos lubrificantes	C ₂₀ a C ₄₄	425 – 540°C	Muito baixa	0,90	< 15
parafinas e asfaltos	> C ₃₅	> 500°C	insolúvel	1,0	30 - 50

Os combustíveis de petróleo dividem-se em dois grandes grupos, os **alifáticos** e os **aromáticos**, sendo a principal diferença a presença do anel de benzeno nos aromáticos, que é relevante muito relevante em termos de toxicidade.

Se os aromáticos tiverem apenas um anel benzeno são designados **monoaromáticos**, e incluem-se aqui o **benzeno**, o **tolueno** o **etilbenzeno** e os **xilenos**. Estes conjunto de compostos é normalmente designado por **BTEX** (acrónimo constituído pelas iniciais dos 4 compostos) e que se encontram representados na figura 4.5.

Os **BTEX** (são compostos orgânicos voláteis presentes em misturas de combustíveis (gasóleo e gasolina) mas também são utilizados em plásticos, colas, tintas e vernizes, ou como solventes noutras industrias (borracha, fibras sintéticas, fabrico de peles e industria química em geral).

Se os aromáticos contiverem múltiplos anéis de benzeno designam-se poliaromáticos (PAHs). Estes compostos foram já referidos anteriormente (seção 4.2..1) e são, por exemplo o naftaleno e o benzopireno.

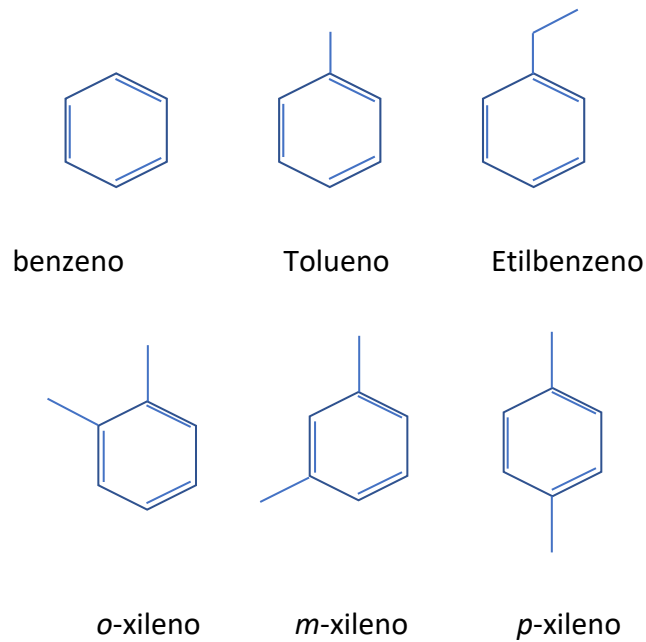


Figura 4.5: Representação da estrutura química dos compostos BTEX

Quando ocorre um derrame, os combustíveis percolam através da zona não saturada solo, ficando parcialmente adsorvidos à superfície das partículas do solo. Como são predominantemente imiscíveis na água e pouco densos não passam para a zona saturada, fazendo bolsas de líquido imediatamente acima do nível freático (ver seção 3), bolsas essa que gradualmente se estendem formando uma camada laminar sobre o aquífero.

4.4 Inorgânicos

Os contaminantes inorgânicos normalmente encontrados em locais contaminados são os metais, o amianto, o fluor e os cianetos (ver tabela 4.2).

Exclui-se da lista os radionuclídeos e os explosivos que serão abordados mais para a frente (seções seguintes).

Tabela 4.2: lista dos principais compostos inorgânicos encontrados em locais contaminados (fonte: https://frtr.gov/matrix2/section2/2_8.html)

Alumínio	Amianto	Antimónio
Arsénio	Bário	Berílio
Bismuto	Boro	Cádmio
Cálcio	Chumbo	Cianetos
Crómio	Cobalto	Cobre
Estanho	Ferro	Fluor
Magnésio	Manganês	Mercúrio
Molibdénio	Níquel	Potássio
Prata	Selénio	Sódio
Tálio	Titânio	Vanádio
Zinco	Zircónio	

Um dos metais da tabela e que pode ocorrer em locais contaminados é o cadmio. Este este é usado em muitos produtos como nas pilhas, em pigmentos de tinta, no plástico ou na industria metalúrgica.

O arsénio, outro dos metais da tabela, também era usado em pigmentos de tinta, em pesticidas e para a preservação da madeira. Como o arsénio ocorre naturalmente em muitos compostos do solo, este é libertado aquando da extração e processamento de minério.

De uma forma geral, no solo a contaminação por metais pode ocorrer na forma elementar ou na forma de sais. Podem ficar retidos adsorvidos à superfície das partículas do solo ou precipitar nos poros das partículas, na fase sólida, sendo transportados juntamente com as partículas de solo quando há erosão ou as partículas são arrastadas à superfície pelo vento ou pelo água (ex: escoamento superficial).

Os metais são pouco voláteis (com algumas exceções, como o mercúrio) e por isso não passam com facilidade à fase gasosa. Mas em solos com pH muito baixo e/ou muito alto são solúveis em água, como mostra a figura 4.6. Nestas condições passam à fase líquida e migram através do solo, arrastados pela água chegando aos aquíferos e contaminando-os.

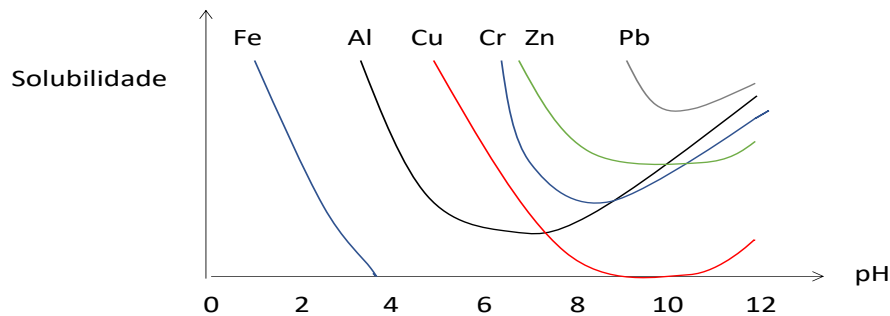


Figura 4.6: Solubilidade de alguns hidróxidos metálicos em função do pH

4.5 Radionuclídeos

Alguns elementos químicos têm isótopos que são instáveis e que, quando se degeneram, emitem radiação ionizante, isto é, são radioativos (radionuclídeos).

Os radionuclídeos podem ocorrer naturalmente no solo (é o caso do urânio e do plutónio), mas também são produzidos intencionalmente ou são produtos secundários de reações nucleares.

Exemplos de atividades onde se produzem radionuclídeos são a produção de energia elétrica em centrais nucleares, a medicina nuclear (radioterapia), os veículos movidos a energia nuclear, as armas nucleares e a atividade industrial, onde são muitas vezes usados equipamentos de controlo de qualidade que contam radionuclídeos.

A contaminação por **radionuclídeos** tem impactos graves no ambiente e na saúde humana (radiotoxicidade, envenenamento por radiação, cancro).

Os **radionuclídeos** tipicamente não são voláteis e não são solúveis em água, embora haja exceções. Por exemplo, o céσιο pode volatilizar a temperaturas altas.

Alguns exemplos de **radionuclídeos** são:

- **Césio-137:** está presente em pequenas quantidades em equipamento de medição da radiação, como os detetores Geiger-Müller e, em maiores quantidades em equipamentos médicos de radiação para tratamento de cancro e em diversos aparelhos de medição utilizados na indústria (como detetores do escoamento de fluidos em tubagens, medidores da espessura de materiais, etc.).

- **Cobalto-60:** é usado em equipamentos de radiação em hospitais e a nível industrial em detetores de nível e de equipamentos de medição da espessura.
- **Iodo-131:** é utilizado no tratamento do cancro da tiroide, sendo ingerido pelos pacientes na forma de cápsulas ou líquido.

A tabela seguinte mostra os radionuclídeos mais comuns encontrados em solos contaminados. Estes ocorrem nos sítios onde os radionuclídeos são usados intencionalmente ou em locais de deposição de resíduos (lixeiros e aterros).

Tabela 4.3: Radionuclídeos que tipicamente aparecem em locais contaminados (fonte: https://frtr.gov/matrix2/section2/2_9.html)

Americio-241	Iodo-129,-131	Rutenio-103,106
Bário-140	Crípton-85	Prata-110m
Carbono-14	Molibdenium-99	Estrôncio-89,-90
Cério-144	Neptúnio-237	Tecnécio-99
Césio-134, -137	Plutónio-238, -239,-241	Telúrio-132
Cobalto-60	Polónio-210	Tório-228, -230, -232
Cúrio-242,-244	Rádio-224, -226	Tritio
Európio-152, -154, -155	Rádon-222	Uranio-234, -235, -238

4.6 Explosivos

O termo explosivo refere-se a substâncias que quando sujeitas a estímulos (calor, fricção, choque, descarga elétrica ou incompatibilidade química) são suscetíveis de iniciar uma reação em que há libertação de energia num intervalo de tempo muito curto.

De uma forma simplificada, os explosivos podem ser classificados em:

- **explosivos primários ou secundários**, de acordo com a sua suscetibilidade a iniciar a explosão. Os explosivos primários são muito suscetíveis e por isso são usados como iniciadores. Os explosivos secundários são preparados para explodir apenas em determinadas situações e são os mais usados para fins militares. Exemplos de explosivos secundários são o **TNT** (quimicamente do grupo dos nitroaromáticos), o **RDX** (quimicamente uma nitroamina), e o **HMX**.

- **pirotécnicos** (fósforos de cozinha, foguetes de iluminação, sinalizadores, geradores de fumo branco, etc.). Normalmente são constituídos por um agente oxidante inorgânico e um metal.
- **propelentes** de armas e foguetes, entre os quais salienta-se a **nitroglicerina**, a **nitrocelulose** e o **HMX**.

No âmbito deste documento interessa não os explosivos em si, mas a sua presença como contaminantes do solo.

Locais contaminados incluem sítios onde os explosivos são usados (campos de tiro de artilharia e bombardeamento, locais de ensaio de material de guerra) e também locais onde os explosivos são produzidos.

A produção de explosivos resulta em águas residuais e lamas orgânicas, que contêm explosivos e outros contaminantes. No passado, estas águas residuais e lamas eram despejadas em lagoas superficiais ou em buracos escavados no solo sem qualquer impermeabilização, práticas estas que resultaram na contaminação do solo e das águas subterrâneas.

O **TNT** é o explosivo que ocorre com maior frequência em solos contaminados com explosivos, em cerca de 80% dos locais. O **trinitrobenzeno**, que é um produto da decomposição fotoquímica do **TNT**, está presente em 40-50% dos locais. Outros explosivos também encontrados, mas com menos frequência são o **dinitrobenzeno** (DNB) e o **dinitrotolueno** (2,4-DNT e 2,6-DNT).

5. Conceitos sobre remediação do solo

A remediação do solo é a aplicação de técnicas para controlar, confinar, reduzir ou eliminar os contaminantes do solo de forma a que um solo contaminado deixe de constituir um risco inaceitável para a saúde humana e/ou para o ambiente (APA, 2019b).

As operações de remediação de solos estão previstas no regime geral de Gestão de resíduos (DL 102-D/2020) e estão sujeitas a licenciamento.

5.1 Classificação das técnicas de remediação

A remediação pode concretizar-se pela extração ou destruição dos contaminantes do solo – **tratamento** – ou então pela eliminação das vias de exposição entre o contaminante e o recetor, criando barreiras, colocando coberturas, etc. – **confinamento**. Assim, as técnicas de remediação podem ser classificadas em:

- tratamento biológico
- tratamento físico-químico
- tratamento térmico
- confinamento

5.2 Abordagens de remediação

A remediação pode ser:

- **In situ**, nos casos em o solo não é removido do local onde se encontra.
- **Ex situ**, quando o solo é removido do local onde se encontra. Se o solo for removido pode ser transportado para outro local – **off-site** – ou ficar nas mesmas instalações – **on site**.

O tratamento *ex situ* normalmente traduz-se em custos acrescidos comparado com o tratamento *in situ*, pois envolve escavação e transporte, emissão de autorização ou licenças, e requer cuidados acrescidos de segurança devido aos contaminantes presentes nos materiais escavados e manuseados.

6. Tecnologias de remediação do solo

As tecnologias que podem ser aplicadas para remediar locais contaminados dependem se o contaminante se localiza na zona saturada ou não saturada do solo e das propriedades físico-químicas do solo e dos contaminantes.

Nesta seção serão descritas de forma resumida as tecnologias mais utilizadas para a remediação dos diferentes grupos de contaminantes.

6.1 Compostos orgânicos voláteis (COVs)

As tecnologias mais utilizada para a remediação de solos contaminados com COVs têm por base a sua facilidade de volatilização e o fato de serem orgânicos e, portanto, passíveis de degradação por via biológica. Descrevem-se de seguida as principais técnicas aplicadas a este grupo de contaminantes.

6.1.1 Extração do vapor do solo (SVE)

Dada a elevada volatilidade dos COVs, a tecnologia mais utilizada para a remediação de solos contaminados com COVs é a **extração do vapor do solo (SVE)**, que consiste em extrair o ar e os vapores do solo (que contêm os contaminantes voláteis na fase gasosa).

Para isso são feitos furos de extração na zona não-saturada do solo e o vapor contaminado é extraído usada bombas de vácuo (figura 6.1). Esta é uma técnica *in situ* que permite reduzir os COVs no solo com custo baixo, comparativamente a outras técnicas.

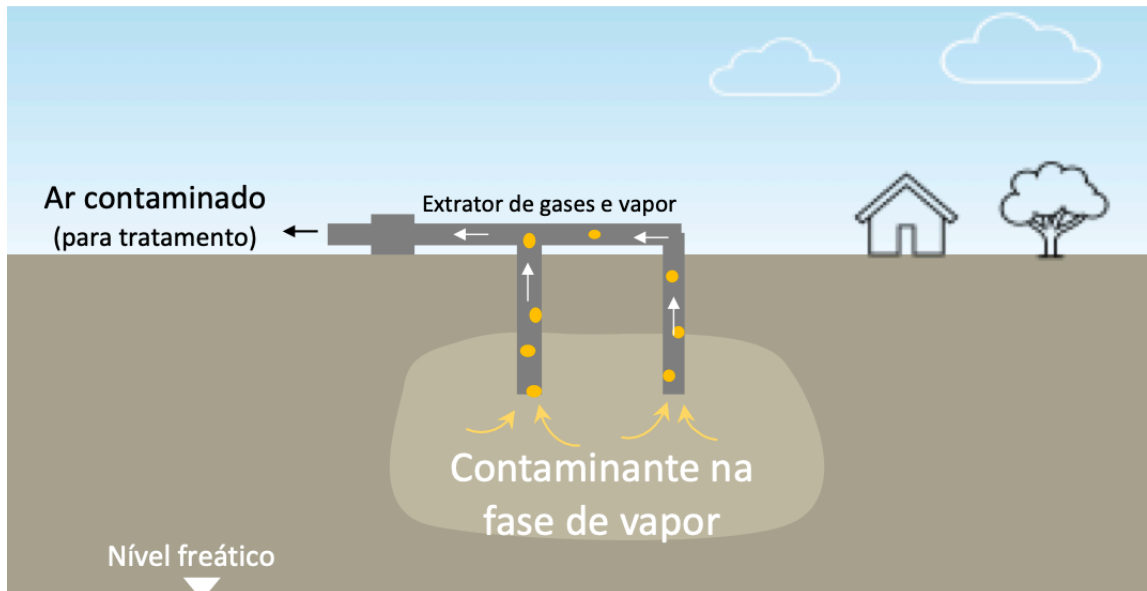


Figura 6.1: esquema ilustrativo de um sistema de extração de vapor do solo.

6.1.2 Arejamento *in situ*

Se os COVs se encontram na zona saturada torna-se necessário complementar a SVE com o **arejamento *in situ***. No **arejamento *in situ*** é o ar é injetado através de furos diretamente na zona saturada do solo, e à medida que as bolhas de ar se deslocam para cima através do solo arrastam consigo os vapores dos contaminantes até à zona não-saturada, a partir da qual o vapor é extraído (por SVE) e tratado à superfície.

A figura 6.2 representa esquematicamente a utilização combinada de arejamento *in situ* e extração do vapor.

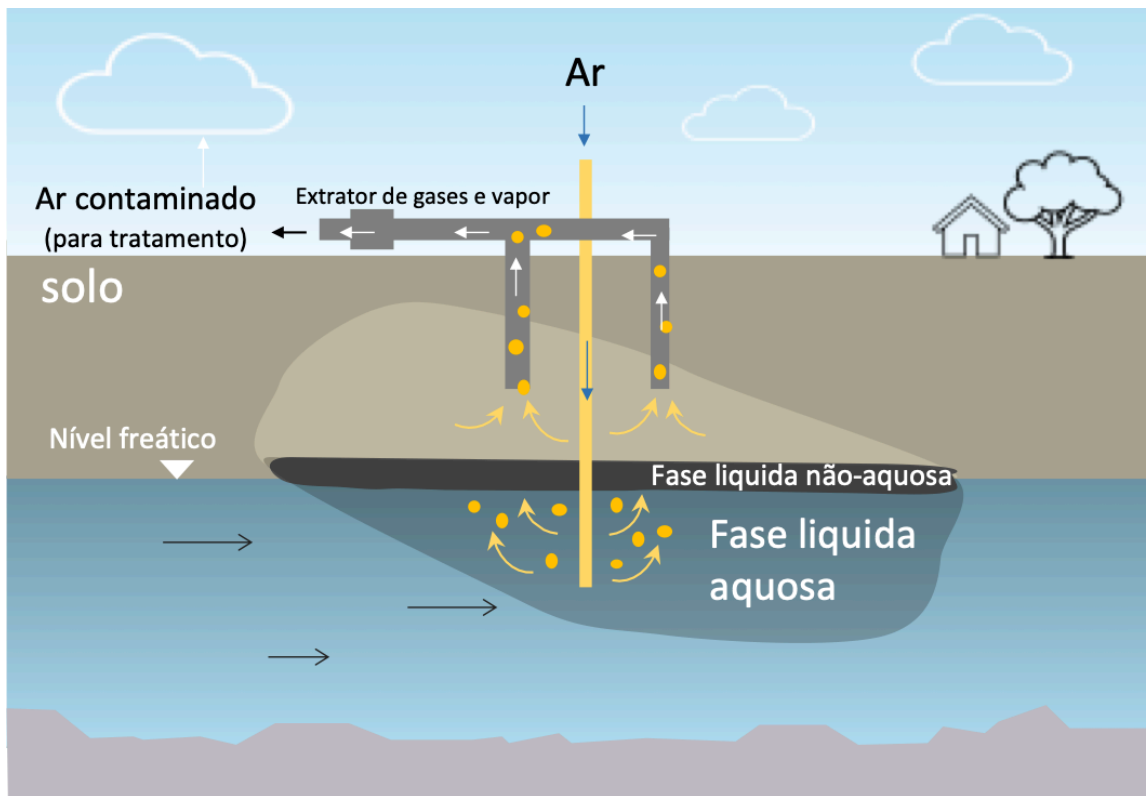


Figura 6.2: esquema ilustrativo de um sistema combinado de extração de vapor do solo e arejamento *in situ*.

6.1.3 Desorção térmica a baixa temperatura

No caso de não conseguir reduzir a concentração até aos valores desejáveis usando a extração de vapor do solo, pode usar-se em alternativa a **desorção térmica** (ou em alguns casos a incineração, descrita na seção seguinte)

Esta técnica pode ser realizada *in situ*, injetando vapor no solo para promover a volatilização, ou *ex-situ*, sendo neste caso o solo colocado num reator e aquecido a temperaturas entre os 90-315°C. A estas temperaturas os COVs passam ao estado de vapor e são assim separados do solo.

A desorção térmica não destrói os contaminantes, apenas os separa do solo, sendo necessário um tratamento posterior do gás e vapor que contem os compostos que foram separados (ver seção 6.4).

6.1.4 Incineração

Em alternativa à desorção pode optar-se pela incineração do solo. Neste caso, o solo contaminado é escavado e colocado num reator e levado a temperaturas mais altas (da ordem dos 900-1100°C), na presença de oxigénio, sendo assim criadas as condições para que ocorra a destruição dos contaminantes por oxidação.

6.1.5 Bioarejamento (“Bioventing”)

O **bioarejamento** usa o mesmo equipamento e *layout* que a SVE mas, em vez de extrair o vapor do solo, é injetado ar no solo a um caudal muito baixo. O objetivo é fornecer oxigénio e promover a degradação aeróbia *in situ* dos compostos orgânicos pelos microrganismos do solo (Figura 6.3). Esta abordagem pode ser interessante para os COVs menos voláteis e que têm mais dificuldade em passar ao estado de vapor.

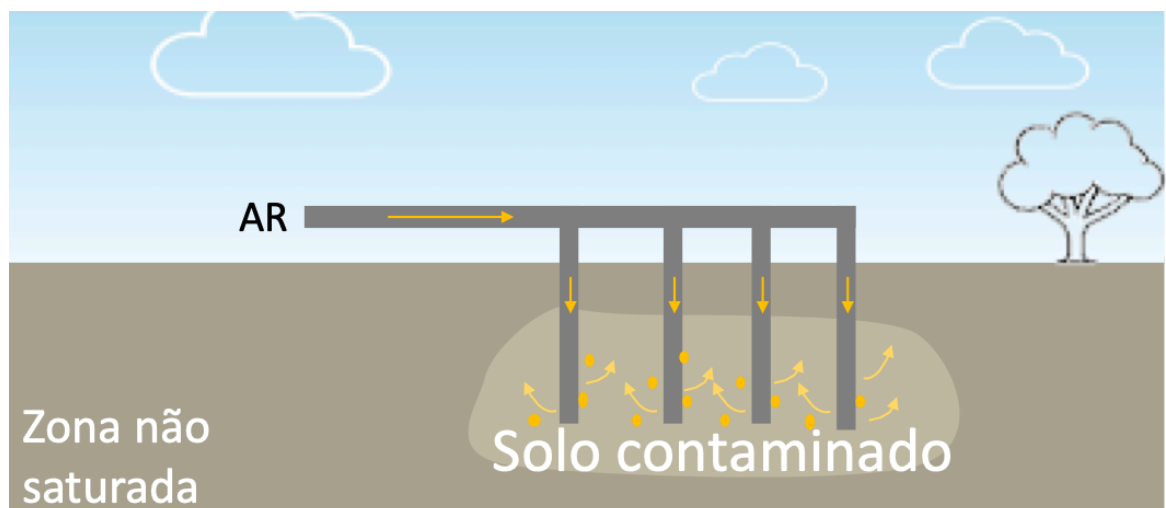


Figura 6.3: Esquema ilustrativo do sistema bioventing.

6.1.6 Air stripping (remoção por ar)

Esta é uma técnica *ex-situ* utilizada para tratar águas subterrâneas contaminadas com COVs. Pertence a um grupo de tecnologias que implicam a extração da água subterrânea (por bombagem) seguida de tratamento *ex-situ* (também pode ser utilizado em alternativa a adsorção em carvão ativado, técnica descrita na seção seguinte).

Na remediação por *air stripping* a água contaminada é extraída do solo através de furos e colocada a circular de cima para baixo através de uma coluna cheia com um material como cascalho, discos de plástico, etc. – Figura 6.4. Em contra-corrente (de baixo para cima) passa um fluxo de ar que, ao entrar em contacto com a água contaminada, promove a evaporação dos contaminantes e a transferência destes da água (fase líquida) para o ar (fase vapor).

Os gases contaminados que saem da coluna são posteriormente tratados.

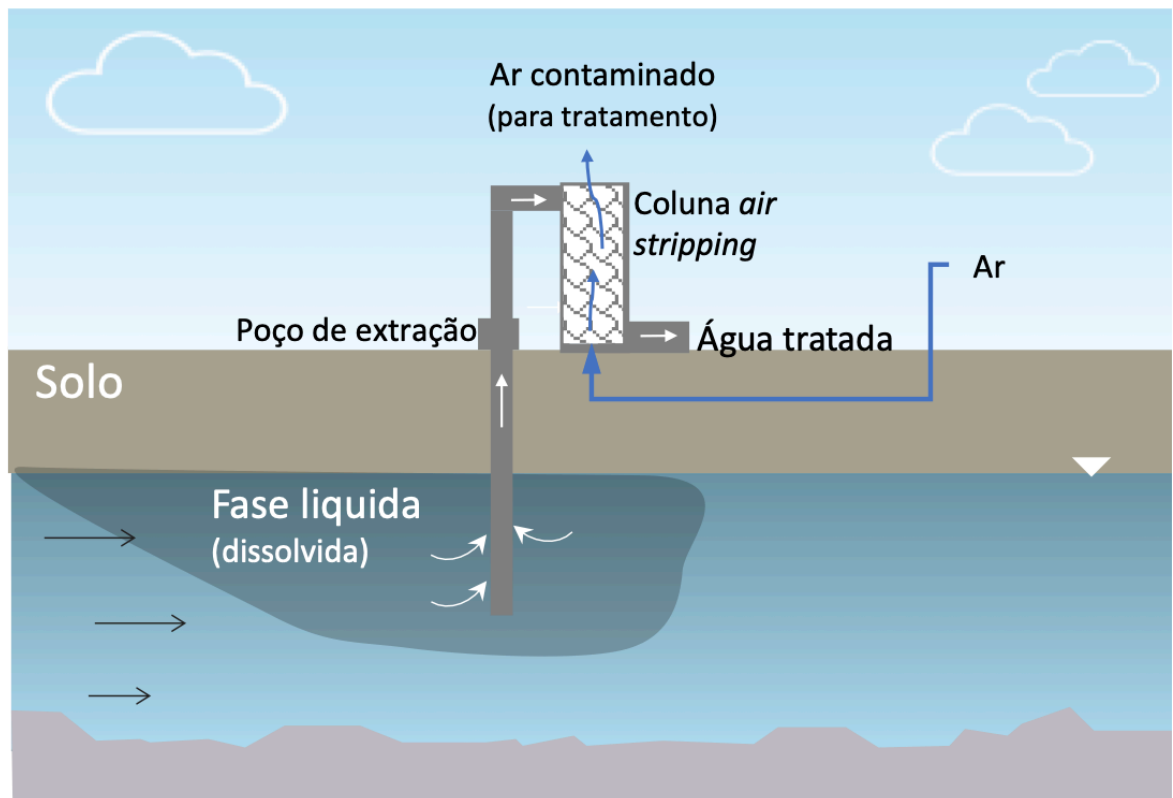


Figura 6.4: esquema ilustrativo da remediação de águas subterrâneas contaminadas usando *air stripping ex-situ*.

6.1.7 Adsorção em carvão ativado (fase líquida)

A **adsorção em carvão ativado** em fase líquida é uma técnica que pode ser usada em alternativa ao *air stripping* (descrito na seção anterior) para tratar águas subterrâneas contaminadas com COVs.

Neste caso, a água contaminada atravessa um filtro de carvão (colunas com enchimento de carvão ativado granular - CAG) onde os COVs ficam adsorvidos. Isso é facilitado pois o carvão ativado tem uma estrutura muito porosa e uma elevada área superficial interna (300 a 2500 m² por grama de carbono), que atrai e adsorve estes compostos orgânicos (e também compostos, como metais e outras moléculas inorgânicas).

6.1.8 Oxidação química (*in-situ*)

Nalguns casos consegue-se remediar um solo contaminado com COVs sem ser necessário a extração da água contaminada até à superfície. É o caso da oxidação química *in situ*, que implica a injeção subsuperficial (através de furos) de reagentes químicos reativos para destruir os contaminantes, formando-se subprodutos de reação não tóxicos – figura 6.5. Os oxidantes conseguem destruir os contaminantes que se encontram tanto na fase líquida como os que estão na fase sólida. Pode ser preciso fazer diferentes furos de injeção, para cobrir toda a área contaminada.

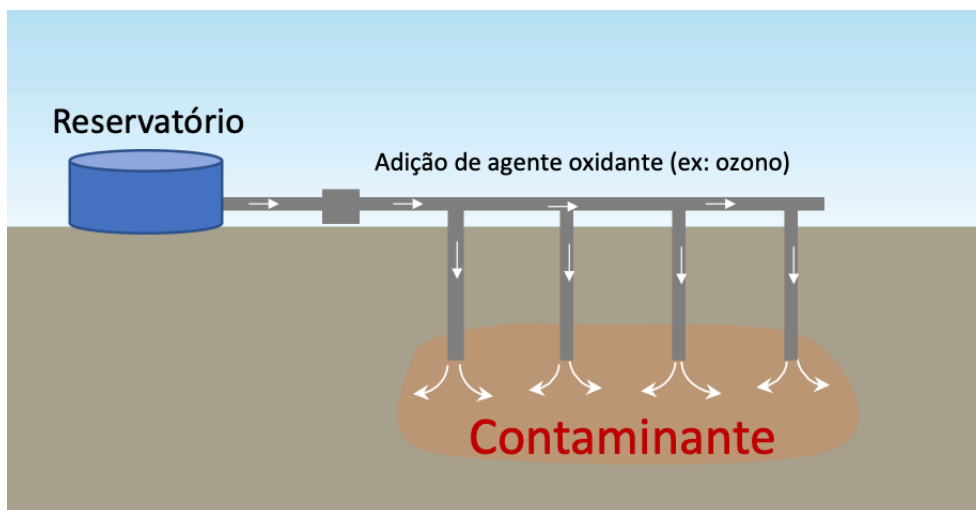


Figura 6.5: esquema ilustrativo de um sistema de oxidação química.

Os oxidantes mais utilizados são o ozono, o peróxido de hidrogénio, hipocloritos, cloro e dióxido de cloro.

6.1.9 Resumo das tecnologias mais utilizadas na remediação de solos contaminados com COVs

A tabela seguinte resume as principais tecnologias utilizadas na remediação de solos contaminados com COVs. Na maioria das vezes, para realizar a remediação de um local contaminado é necessário conjugar várias operações unitárias, pois uma só revela-se insuficiente

Tabela 6.1: Tecnologias comumente utilizadas para a remediação de locais contaminados com COVs

Tecnologias para COVs	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Extração do vapor do solo	✓	
Arejamento <i>in situ</i>	✓	
Desorção térmica	✓	✓
Incineração		✓
Bio-arejamento	✓	
Air stripping		✓
Adsorção carvão ativado (fase líquida)		✓
Oxidação química	✓	

6.2 Compostos orgânicos semi-voláteis

As tecnologias mais usadas para tratar os compostos orgânicos semi-voláteis no solo são a **biodegradação**, a **incineração** e a **escavação e aterro**. Para o caso dos halogenados pode ainda ser utilizada a **desalogenação**.

Além da biodegradação *in situ* também podem ser usados outros processos biológicos como o bioarejamento/bioventing (seção 6.1.5), a compostagem (seção 6.3.3) ou o *landfarming* (seção 6.3.4).

6.2.1 Biodegradação *in situ*

A biodegradação *in situ* pode ser utilizada para a remediação de locais contaminados com compostos orgânicos semi-voláteis.

A biodegradação *in situ* promove a degradação biológica dos contaminantes presentes no solo pela adição de água rica em nutrientes e em oxigénio dissolvido. Os contaminantes presentes são degradados por ação dos microrganismos naturalmente existentes no solo (ou inoculados no solo para o efeito), sendo convertidos em dióxido de carbono e água, em condições aeróbias (i.e., na presença de oxigénio) ou convertidos em metano e dióxido de carbono, em condições anaeróbias.

Se os contaminantes forem apenas metabolizados em moléculas mais simples, mas não degradados completamente, então o processo é incompleto. Neste caso os produtos da biodegradação poderão ser menos tóxicos, tão tóxicos, ou até mais tóxicos que os contaminantes iniciais.

6.2.2 Incineração

No processo de incineração o solo é removido e aquecido em incineradores (on site ou off site) a temperaturas da ordem dos 900 – 1200°C, para volatilizar e oxidar os contaminantes orgânicos. Se forem bem operados a eficiência de destruição nestes incineradores é muito alta, acima dos 99,99%.

6.2.3 Escavação e aterro

A escavação de solo de locais contaminados e o seu transporte e deposição num aterro para resíduos perigosos é uma prática comum – figura 6.6. Contudo, será preciso ter em conta a disponibilidade de espaço e os regulamentos e procedimentos que devem ser seguidos.

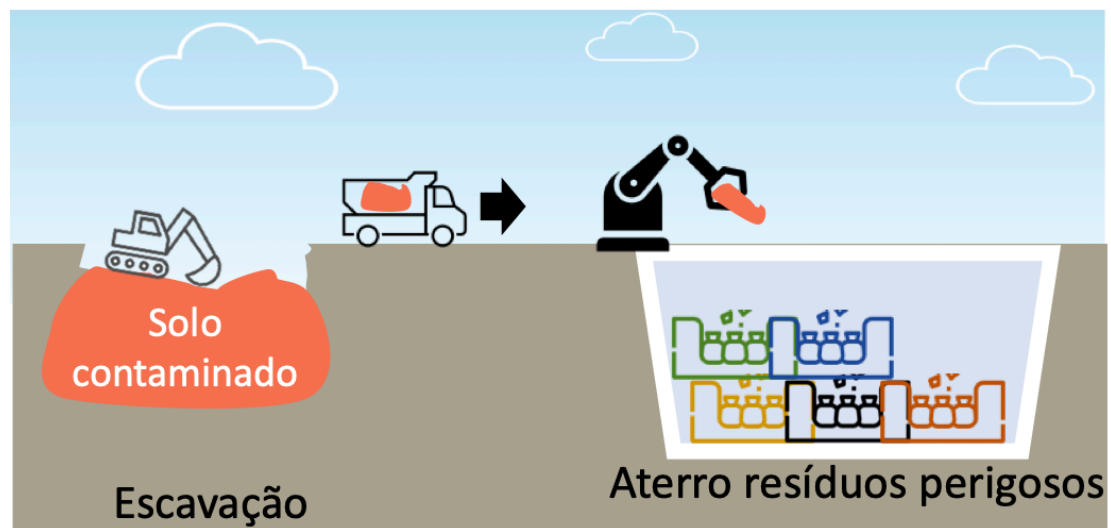


Figura 6.6: esquema ilustrativo da ESCAVAÇÃO E ATERRO

6.2.4 Desalogenação

Na desalogenação são adicionados ao solo reagentes químicos que promovem a remoção ou a substituição do elemento halogenado nas moléculas (cloro, bromo, etc.) por outros elementos, reduzindo a sua toxicidade e/ou decompondo parcialmente os contaminantes. O processo ocorre normalmente num reator (*ex situ*), onde o solo escavado é colocado em conjunto com os reagentes químicos.

6.2.5 Resumo das tecnologias mais utilizadas na remediação de solos contaminados com compostos orgânicos semi-voláteis

A tabela seguinte resume as principais tecnologias utilizadas na remediação de solos contaminados com compostos orgânicos semi-voláteis.

Tabela 6.2: Tecnologias comumente utilizadas para a remediação de locais contaminados com compostos orgânicos semi-voláteis

Tecnologias para compostos orgânicos semi-voláteis	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Biodegradação <i>in situ</i>	✓	
Incineração		✓
Escavação e aterro		✓
Desalogenação	✓	✓

6.3 Combustíveis de petróleo

As tecnologias biológicas são as mais utilizadas para remediar locais contaminados com combustíveis, nomeadamente a **biodegradação in situ**, o **bioarejamento**, a **compostagem**, as **pilhas biológicas** e o **landfarming**.

Além destas podem também ser utilizada a **incineração**, a **extração de vapor do solo** e a **desorção térmica a baixa temperatura**.

6.3.1 Biodegradação in situ

Esta tecnologia foi referida previamente na seção 6.2.1

6.3.2 “Bioventing” (bioarejamento)

Esta tecnologia foi referida previamente na seção 6.1.5

6.3.3 Compostagem

Durante este processo o solo é primeiro escavado do local onde se encontra, depois é misturado com materiais que contêm nutrientes (para corrigir a razão carbono /azoto) ou com agentes estruturantes (para aumentar a porosidade). Em seguida a mistura é disposta em pilhas e é arejada pela injeção de ar ou usando revolvedores (figura 6.7).

O tratamento é conseguido pela degradação aeróbia dos contaminantes por Ação de microrganismos naturalmente existentes. A degradação é exotérmica, o que significa que liberta calor, o que eleva a temperatura da pilha de compostagem até $>70^{\circ}\text{C}$.

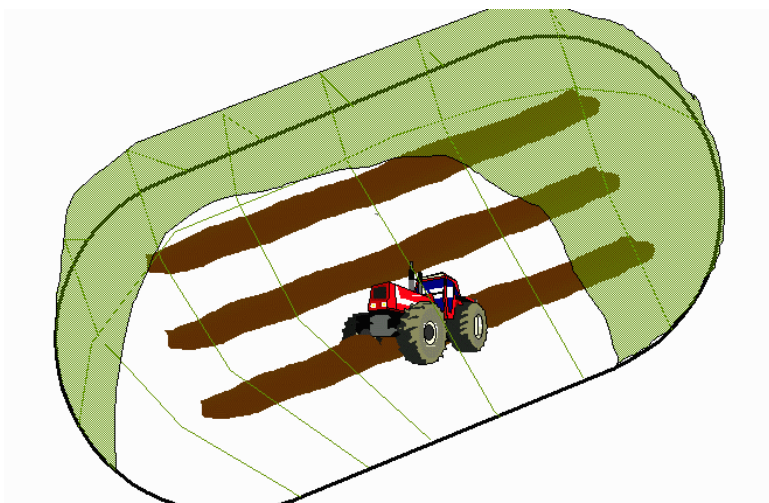


Figura 6.7: esquema ilustrativo da Compostagem (fonte: adaptado de <https://frtr.gov/matrix2/section4/D01-4-11.html>)

6.3.4 “Landfarming”

Landfarming é um tratamento *ex-situ* em que o solo contaminado é escavado e depois espalhado numa camada pouco profunda (normalmente < 30 cm) numa área impermeabilizada, de forma a recolher os lixiviados. O solo é arado (revolvido) para promover o seu arejamento, e pode ser feita a irrigação para aumentar a humidade, corrigida a acidez adicionando corretores, ou ainda adicionados fertilizantes ou materiais que melhorem a estrutura do solo.

6.3.5 Tratamento no solo

Esta técnica é semelhante ao “*Landfarming*” mas ao contrário dessa é realizada *in situ* (o solo não é escavado do local em que se encontra, não sendo por isso feita a recolha de lixiviados. Da interação entre o solo contaminado e os elementos naturais existentes no local (solo, clima, seres vivos) resulta a degradação natural dos contaminantes, a sua transformação ou a sua imobilização.

6.3.6 Incineração

A incineração é tipicamente usada quando também estão presentes no solo compostos orgânicos halogenados. Ver seção 6.14.

6.3.7 Extração de vapor do solo

Esta tecnologia foi previamente descrita na seção 6.1.1.

6.3.8 Desorção térmica a baixa temperatura

Esta tecnologia foi previamente descrita na seção 6.1.3.

6.3.9 Resumo das tecnologias mais utilizadas para remediar solos contaminados com combustíveis

A tabela seguinte resume as principais tecnologias utilizadas na remediação de solos contaminados com combustíveis. Tal como para os contaminantes referidos nas seções anteriores, na maioria das vezes, para realizar a remediação de um local é necessário conjugar várias operações unitárias, pois uma só revela-se insuficiente.

Tabela 6.3: Tecnologias comumente utilizadas para a remediação de locais contaminados com combustíveis

Tecnologias para combustíveis	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Biodegradação <i>in situ</i>	✓	
Bio-arejamento	✓	
Compostagem		✓
<i>Landfarming</i>		✓
Tratamento no solo	✓	
Incineração		✓
Extração do vapor do solo	✓	
Desorção térmica	✓	✓

6.4 Tratamento dos gases que resulta da remediação do solo contaminado com compostos orgânicos

O ar contaminado com compostos orgânicos produzido durante a remediação do solo utilizando as tecnologias atrás descritas necessita de tratamento, antes de ser libertado para a atmosfera. Para isso pode-se usar a **oxidação catalítica**, a **oxidação térmica** e a **adsorção em carvão ativado** em fase gasosa, que são descritas de seguida.

6.4.1. Oxidação catalítica

Na **oxidação catalítica** os COVs são destruídos termicamente a baixa temperatura (cerca de 300-540°C) na presença de catalisadores, que os oxidam. Estes catalisadores são normalmente metais, como o cobre, a prata ou a platina.

Se no gás a tratar estiverem presentes COVs halogenados, irão resultar do processo de oxidação catalítica **gases ácidos**, como o ácido clorídrico (HCl), que se forma se estiver presente o cloro (Cl), ou o ácido fluorídrico (HF), formado se existir flúor (F). Nestes casos é necessário prever a remoção posterior destes ácidos do efluente gasoso da oxidação catalítica.

6.4.2 Oxidação térmica

No caso da oxidação térmica em vez de catalisadores são utilizadas temperaturas altas (760-870°C) para destruir os COVs. Tal como na oxidação catalítica, também na oxidação térmica são produzidos gases ácido se estiverem presentes COVs halogenados.

6.4.3 Adsorção em carvão ativado (fase gasosa)

O processo é semelhante ao descrito para a adsorção em carvão ativado em fase líquida (ver 5.1.7), mas neste caso a coluna de carvão ativado é atravessada pelo gás

contaminado (em vez de água), ficando as moléculas de COVs da fase gasosa adsorvidas à superfície do carvão ativado.

6.4.4 Resumo das tecnologias mais utilizadas no tratamento dos gases e vapores

A tabela seguinte resume as principais tecnologias utilizadas no tratamento dos gases e vapores originados durante a remediação de solos contaminados com compostos orgânicos.

Tabela 6.4: Tecnologias comumente utilizadas para o tratamento de gás e vapor em locais contaminados com compostos orgânicos

Gás e vapor	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Oxidação catalítica		✓
Oxidação térmica		✓
Adsorção carvão ativado (fase gasosa)		✓

A figura seguinte mostra a conjugação várias técnicas utilizadas na remediação de um local contaminando com COVs não halogenados.

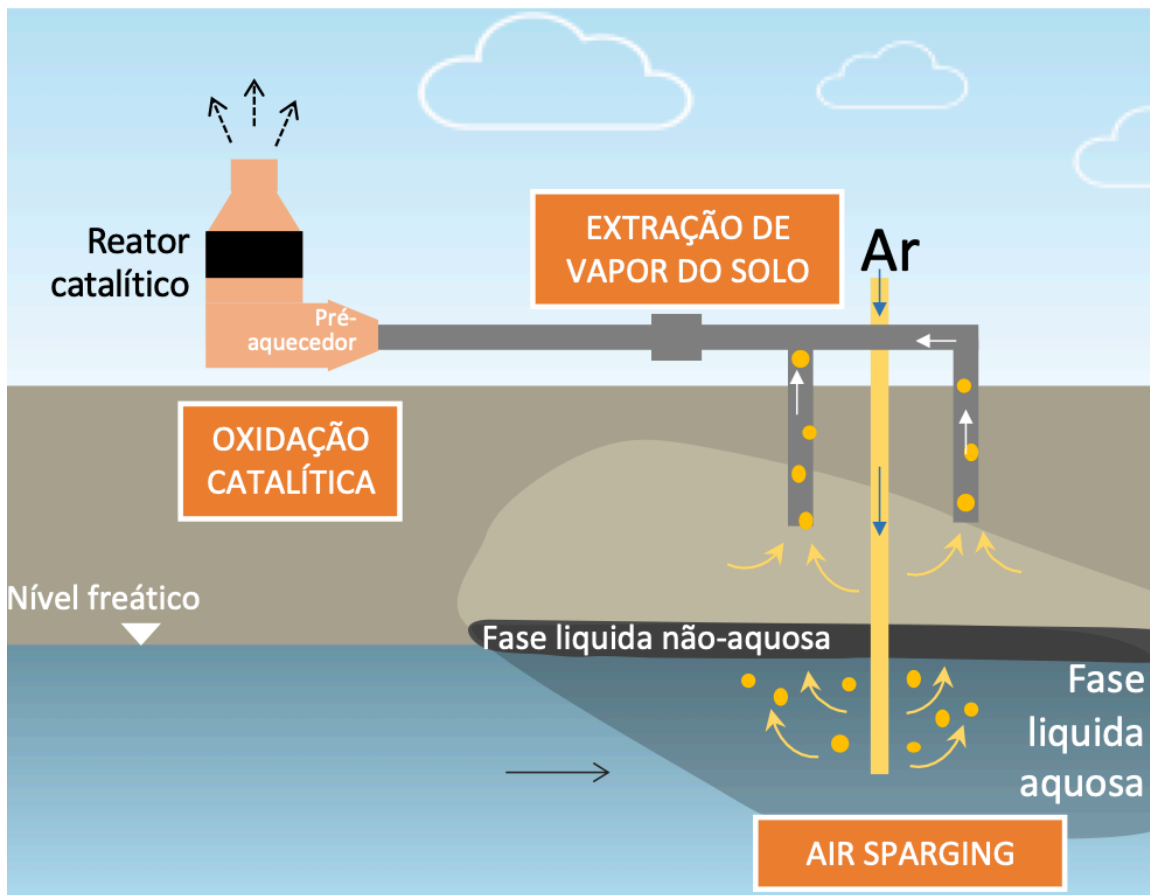


Figura 6.8: esquema ilustrativo da conjugação da extração de vapor do solo, de arejamento in situ (*“air sparging”*) e da oxidação catalítica.

Um sistema de **extração do vapor do solo** faz a sucção do vapor do solo na zona não saturada ao mesmo tempo que um sistema de **arejamento in situ** (*air sparging*) fornece o oxigénio na camada saturada, para promover a volatilização dos COVs dissolvidos.

Os COVs presentes no vapor extraído são depois encaminhados para um reator catalítico, onde na zona de entrada existe um queimador que aquece o vapor até à temperatura desejada para depois passarem à câmara catalítica onde são destruídos por oxidação.

Os produtos finais da decomposição são o dióxido de carbono e água, que no final são lançados na atmosfera.

6.5 Inorgânicos

Ao contrário dos contaminantes orgânicos abordados nas seções anteriores, os compostos inorgânicos não são degradados biologicamente nem destruídos pela temperatura. Assim, a remediação de locais contaminados com compostos inorgânicos aposta na à separação dos contaminantes da matriz do solo e na sua imobilização, de forma a reduzir o risco.

As tecnologias mais usuais utilizadas são a **solidificação/estabilização**, a **escavação e aterro** e a **extração ácida**. Outras técnicas utilizadas com menos frequência, mas que têm a vantagem de ser *in situ*, são a **electroremediação** e a **fitoremediação**.

6.5.1 Solidificação/Estabilização com cimento

A solidificação produz um bloco monolítico de solo estruturalmente resistente através da adição de agentes ligantes (tipicamente cimento), reduzindo desta forma a solubilidade e/ou a mobilidade dos contaminantes.

Este processo pode ser realizado tanto *in situ* como *ex-situ*.

6.5.2 Escavação e aterro

Ver seção 6.2.3

6.5.3 Extração ácida

A extração ácida é uma técnica *ex situ* em que o solo contaminado é colocado em contacto com ácido (durante 10-40 minutos) num reator de forma a solubilizar os metais presentes no solo. Os metais, concentrados presentes na solução de lavagem são posteriormente precipitados. Esta técnica permite reduzir significativa o volume de material contaminado.

6.5.4 Eletroremediação

A eletroremediação é uma técnica *in situ* que mobiliza os metais presentes no solo.

Consiste na criação de um campo elétrico entre elétrodos instalados no solo, que atrai os metais (com carga elétrica positiva) para o cátodo e os aniões (com carga elétrica negativa) para o ânodo.

Após a separação dos metais do solo, estes depositam-se no elétrodo ou são extraídos por bombagem a partir de poços de recolha que se encontram junto aos elétrodos.

6.5.5 Fitoremediação

A fitoremediação baseia-se na capacidade de algumas plantas absorverem os contaminantes pelas raízes, concentrando-os nos tecidos vegetais (troncos e folhas). É apenas usada na zona superficial do solo, onde se desenvolvem as raízes das plantas.

6.5.6 Resumo das tecnologias mais utilizadas para remediar solos contaminados com inorgânicos

A tabela seguinte resume as principais tecnologias utilizadas na remediação de solos contaminados com compostos inorgânicos.

Tabela 6.5: Tecnologias comumente utilizadas para a remediação de locais contaminados com compostos inorgânicos

Tecnologias para compostos inorgânicos	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Solidificação/ Estabilização	✓	✓
Escavação e aterro		✓
Extração ácida		✓
Electro remediação	✓	
Fitoremediação	✓	

6.6 Radionuclídeos

Tal como acontece como os metais, os radionuclídeos não são destruídos e, portanto, a remediação de locais contaminados está limitada à imobilização dos contaminantes através de processo de solidificação/estabilização (S/E) convencional, à base de cimento, ou da vitrificação (descrita em seguida)

6.6.1 Solidificação/Estabilização com cimento

Ver seção 6.5.1

6.6.2 Vitrificação

Na vitrificação o solo é levado a temperaturas suficientemente altas (>1700°C) na presença de aditivos (borossilicatos e cal) de forma a fundir o solo e transformá-lo um material semelhante ao vidro.

As temperaturas altas destroem outros contaminantes que eventualmente estejam presentes (encapsulando os subprodutos na matriz) e os compostos inorgânicos, que não são destruídos pelo calor, são incorporados na matriz vítrea (figura 6.9).

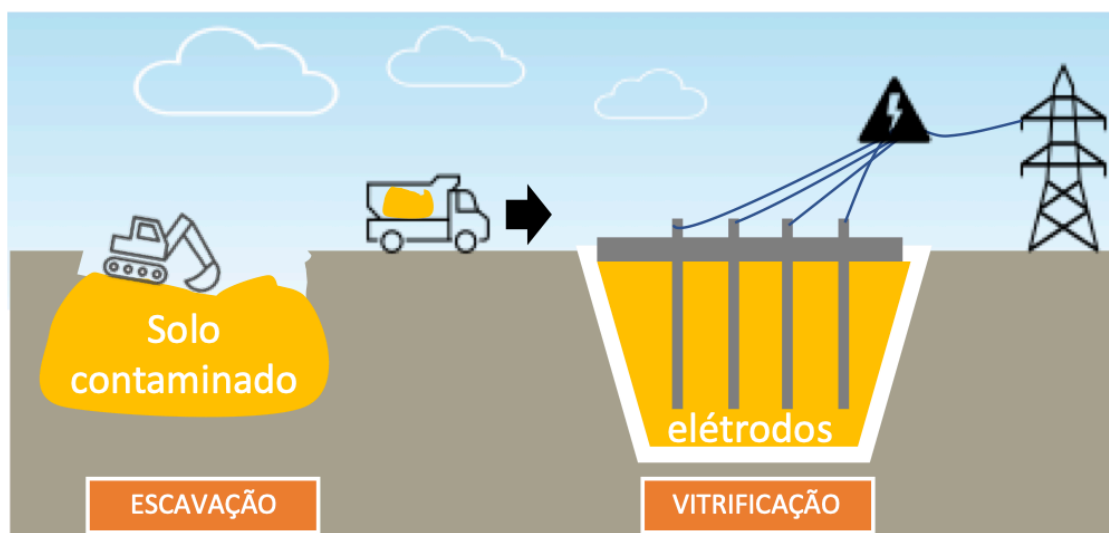


Figura 6.9: esquema ilustrativo da utilização da vitrificação (ex-situ) na remediação de um solo contaminado com radionuclídeos

6.6.3 Resumo das tecnologias mais utilizadas para remediar solos contaminados com radionuclídeos

A tabela seguinte lista as principais tecnologias utilizadas no tratamento de solos contaminados com radionuclídeos.

Tabela 6.6: Tecnologias comumente utilizadas para a remediação de locais contaminados radionuclídeos

Tecnologias para radionuclídeos	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Solidificação/ Estabilização		✓
Vitrificação		✓

6.7 Explosivos

Na remediação de solos contaminados com explosivos é necessário salvaguardar a segurança, evitando utilizar e manusear equipamento ou técnicas que provoquem faíscas ou eletricidade estática. Se a contaminação com explosivos for acima de 10% é necessário primeiro diluir o solo, misturando com solo sem explosivos, por razões de segurança, de forma a evitar detonações acidentais. Após esta etapa o tratamento do solo pode ser iniciado.

6.7.1 Compostagem

Um dos processos para remediar solos contaminados com explosivos é a compostagem, que foi descrita anteriormente na seção 6.3.3. – figura 6.10. A compostagem atingindo a fase termófila é capaz de reduzir a concentração de explosivos em solos (TNT, RDX e HMX) para níveis aceitáveis.

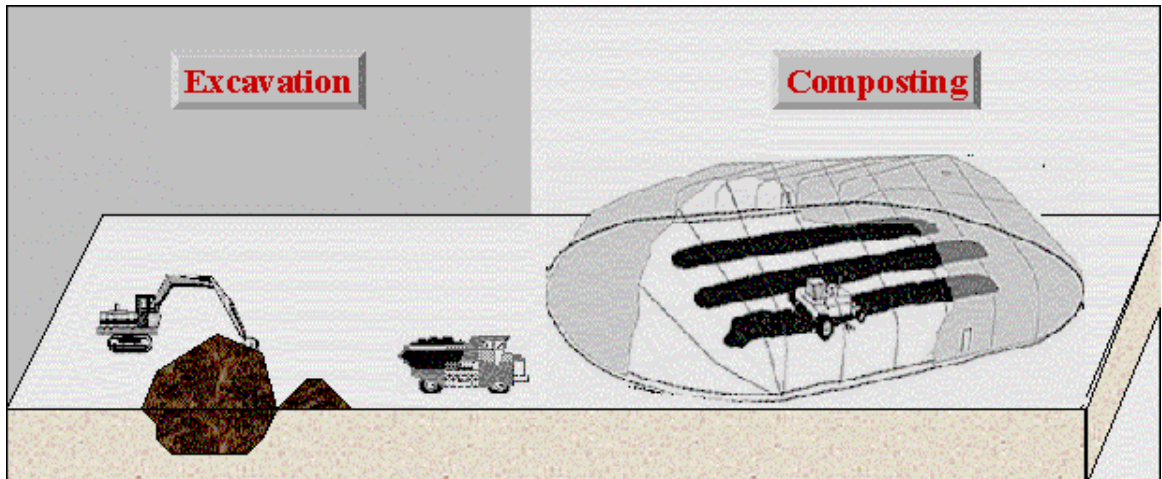


Figura 6.10: esquema ilustrativo de uma sequência de tratamentos adequada para solos contaminados com explosivos (fonte: https://frtr.gov/matrix2/section2/2_10_4.html)

6.7.2 Resumo das tecnologias mais utilizadas para remediar solos contaminados com explosivos

A tabela seguinte resume as principais tecnologias utilizadas na remediação de solos contaminados com explosivos.

Tabela 6.7: Tecnologias comumente utilizadas para a remediação de locais contaminados com explosivos

Tecnologias para explosivos	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Compostagem		✓

Bibliografia

APA (2019a). Valores de referência para o solo. Solos contaminados – Guia Técnico. Agência Portuguesa do Ambiente, Amadora, 2019 (Revisão 3 de setembro 2022).

Disponível em:

https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/AtQualSolos/Guia_Tecnico_Valores%20de%20Referencia_2019_01.pdf

APA (2019b). Análise de risco e critérios de aceitabilidade do risco. Solos contaminados – Guia Técnico. Agência Portuguesa do Ambiente, Amadora, 2019). Disponível em:

https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/AtQualSolos/Guia_Tecnico_Analise_de_Risco_Criterios_de_Aceitalidade_2019_01.pdf

FRTR. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. Aplicação online. Acedido a janeiro de 2023 em: <https://frtr.gov/matrix2/section1/toc.html>)

EPA (2022). Radionuclides. United States Environmental Protection Agency. Acedido a janeiro 2023 em: <https://www.epa.gov/radiation/radionuclides>