

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA DE SOLOS TROPICAIS
COMPACTADOS A HIDROCARBONETOS DA GASOLINA**

WISLEY MOREIRA FARIAS

ORIENTADOR: ERALDO LUPORINI PASTORE
CO-ORIENTADORA: PATRICIA F. L. MACHADO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM GEOTECNIA

PUBLICAÇÃO: G.DM – 108A/03

BRASÍLIA / DF: JUNHO/2003

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA DE SOLOS TROPICAIS
COMPACTADOS A HIDROCARBONETOS DA GASOLINA**

WISLEY MOREIRA FARIAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:

ERALDO LUPORINI PASTORE, DSc (UnB)
(ORIENTADOR)

PATRÍCIA F. LOOTENS MACHADO, DSc (IQ/UnB)
(CO-ORIENTADOR)

NEWTON MOREIRA DE SOUZA, DSc (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)

ANDRÉ PACHECO DE ASSIS, DSc (UnB)
(EXAMINADOR SUPLENTE)

BRASÍLIA/DF, 30 de JUNHO de 2003.

FICHA CATALOGRÁFICA

FARIAS, WISLEY MOREIRA

Condutividade Hidráulica de Solos Tropicais Compactados a Hidrocarbonetos da Gasolina
[DISTRITO FEDERAL] 2003

xviii, 152 p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Geotecnia, 2003)

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental

1. Hidrocarbonetos da Gasolina

2. Condutividade Hidráulica

3. Solos Compactados

4. Modelo de Transporte

I. ENC/FT/UnB

II. Título (Série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FARIAS, W.M. (2003). Condutividade Hidráulica de Solos Tropicais Compactados a Hidrocarbonetos da Gasolina. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-108A/03, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 152 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Wisley Moreira Farias

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: Condutividade Hidráulica de Solos Tropicais Compactados a Hidrocarbonetos da Gasolina

GRAU /ANO: Mestre / 2003

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Wisley Moreira Farias

Rua dos cajueiros Qd.:07 Lt.:19

Conj. Cruzeiro do Sul

CEP – 74.917-080

Aparecida de Goiânia /Go – Brasil

wisleymf@zipmail.com.br

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Antônio Farias e Alzira Moreira Farias, a tia Áurea e aos irmãos pelo amor e carinho.

Dedico também a Lívia pelo amor, apoio e compreensão para que este sonho fosse concretizado.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Eraldo L. Pastore, pela gratificante proposta de pesquisa, por sua orientação e apoio para que este trabalho fosse realizado.

Ao Pesquisador Éder de Souza Martins, que com sua amizade e motivação sempre deu asas as minhas idéias desde a graduação. A sua importante contribuição neste trabalho, vai desde as discussões de escolha e coleta dos solos estudados até a disponibilização dos laboratórios da Embrapa/Cerrados para realização de ensaios importantes para conclusão desta dissertação.

Aos professores da Pós-graduação em Geotecnia da UnB, José Camapum de Carvalho, José Henrique Feitosa Pereira, Ennio Marques Palmeira, Newton Moreira de Souza, Márcio Muniz de Farias, Pedro Murrieta Santos Neto, André Pacheco de Assis, e Renato Pinto Cunha, pela transmissão de conhecimentos e convivência acadêmica.

A Fabrício B. da F. Cardoso, amigo de várias jornadas científicas, que valorosamente contribuiu com a parte de micromorfologia, discussões e confecção desta dissertação.

Ao amigo Antonio Rafael Leite da Silva, pelo incentivo nas disciplinas emprestando livros e material de pesquisa. Pelo apoio fundamental nas viagens de compra de material cedendo seu tempo atenção e veículo, para que a confecção das células de aço inox fossem realizadas em tempo hábil.

As professoras Inês Sabioni Resck, Patrícia F. Lootens Machado e Hugo Clemente de Araújo pela disponibilização do Laboratório, pelas discussões e apoio na técnica de cromatografia gasosa.

Ao Laboratório do CEPAT da ANP-DF pelo apoio dos técnicos na utilização do Infravermelho FTIR.

Ao Instituto de Geociências da UnB, em especial aos professores Geraldo Rezende Boaventura, Edi Mendes Guimarães e Márcia Abraão, pela utilização de seus laboratórios.

Aos técnicos do Laboratório de Geotecnia da UnB, Alexandro S. Barbosa, Vanilson G. Dos Santos e Francisco Ricardo M. Queiroz pela amizade e apoio nos ensaios geotécnicos, também ao técnico Clovis José Onofre pela confecção das células de aço inox.

A Deus e a minha família, que sempre me transmitiram amor, paz e força para sobrepujar meus desafios.

A Lívia Mara de Souza Barros pelo amor e tranquilidade nos momentos de dificuldade quando da confecção deste trabalho.

A todos que, de forma direta ou indireta, puderam contribuir com este trabalho.

A CAPES, pelo financiamento da Bolsa de Mestrado.

CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA DE SOLOS TROPICAIS COMPACTADOS A HIDROCARBONETOS DA GASOLINA

RESUMO

Acidentes em postos de combustíveis têm ocorrido com frequência em todo o país. A gasolina possui alguns compostos que podem causar danos à saúde humana e ao meio ambiente. Os postos de combustíveis vêm trocando os tanques e as linhas de condução, que interligam tanque e bomba por materiais mais resistentes ao possível vazamento, utilizando até sistemas de detecção e monitoramento para prevenir acidentes. No entanto, estas modificações no sistema são de alto custo e não resolvem o problema em caso de acidentes, apenas reduzem o risco de tais eventos acontecerem.

Este trabalho caracterizou solos de argila nos aspectos químico, mineralógico, micromorfológico e físico, avaliando-se o desempenho e o potencial de utilização como “liners”, solos de argila compactada na energia de Proctor normal como possível solução de baixo custo e eficiência como camada impermeabilizante para redução drástica do fluxo hidráulico em caso de acidente evitando a contaminação das águas subterrâneas por hidrocarbonetos da gasolina.

Neste trabalho foram avaliadas 3 amostras de solos, sendo um solo do horizonte laterítico do latossolo vermelho e os outros 2 solos do horizontes A e B do Gleissolo háplico. Estes solos apresentaram condutividade hidráulica satisfatória sob tensão de 50 kPa obtendo valores em torno de 10^{-8} a 10^{-7} cm.s⁻¹.

No entanto, quando submetidos a uma situação drástica pela variação de gradiente hidráulico sob tensões que variaram de 50 a 300 kPa, promovendo uma aceleração do intemperismo devido ao aumento da tensão de arraste, a amostra de solo do horizonte B do Gleissolo háplico foi que apresentou melhor comportamento hidráulico.

A amostra do horizonte A do Gleissolo háplico apresentou agregação da matéria orgânica submetido ao fluxo da gasolina favorecendo aumento dos poros. O solo laterítico, quando submetido a variação de gradiente hidráulico apresentou um aumento dos canais de fluxo reduzindo seu potencial como “liner”.

Diante desta avaliação, pode-se concluir que os solos ricos em caulinita e com estrutura dispersa são altamente eficientes como “liners”. Já os latossolos vermelhos argilosos em situações de baixo fluxo, que é a situação comum nos casos de vazamentos apresenta-se satisfatório como camada impermeabilizante. Além disso, o presente trabalho propôs um modelo detalhado do transporte da gasolina tipo C brasileira pelo solo até a sua chegada à água subterrânea.

HYDRAULIC CONDUCTIVITY OF COMPACTED TROPICAL SOILS TO HIDROCARBON OF GASOLINE

ABSTRACT

Accidents in Brazilian petrol stations have happened quite often. Gasoline contains some harmful components to human health and to the environment. Petrol stations have replaced their conventional storage tanks and pipes to more resistant to leakage and, in some cases, in conjunction with leak detection systems aiming to reduce this kind of accident. However, these replacements are expensive and only reduce the consequences of accidents.

This dissertation studied the characterization of clayey soils with respect to their chemical, mineralogical, micro-morphological and physical aspects to evaluate their potential as liners. Compacted clayey soils compacted under normal Proctor energy had their performances as barriers evaluated as low cost solutions for the reduction of advection and possible contamination of ground water in case of gasoline leakage. A model for the flow of Brazilian type C gasoline through the soil toward the ground water level is also proposed.

Three soil samples were evaluated: one of the lateritic horizons of the red latosol (oxisol), and the others of the horizons A and B of the “gleissolo háplico”. These soils presented satisfactory hydraulic conductivity values, which were around 10^{-8} , a 10^{-7} cm.s⁻¹ under water pressures of 50 kPa.

Therefore, when the samples were submitted to very high hydraulic gradients from 50 to 300 kPa, which accelerated the weathering, the horizon B of the “gleissolo háplico” soil was the one that had the best hydraulic behavior.

The horizon A of the “gleissolo háplico” presented aggregation of organic material when submitted to the gasoline flow inducing the increase of the air pores. The oxisol when submitted to the variation of the hydraulic gradients presented a growth of the flow channels reducing its potential as a liner.

Analyzing this scenery, it may be concluded that soils with dispersed structure and which have high percentage of kaolinite are very effective as liners. The clayey red oxisols, however, presents a satisfactory behavior as an impervious layer under a low flow situation, which is very common in leakage cases. Besides, this thesis has proposed a detailed model for the transport of Brazilian type C gasoline through the soil towards the ground water level.

ÍNDICE

Capítulo	Página
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 Escopo desta dissertação.....	02
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 HIDROCARBONETOS DA GASOLINA.....	03
2.2 TRANSPORTE DE HIDROCARBONETOS.....	08
2.2.1 Etapas no processo de contaminação geoambiental.....	09
2.2.2 Mecanismo de transporte de contaminantes.....	11
2.2.3 Influência dos parâmetros físico – químicos na condutividade hidráulica.....	18
2.3 PROCESSOS DE ATENUAÇÃO.....	23
2.3.1 Papel da matéria orgânica.....	23
2.3.2 Isotermas de adsorção.....	25
2.4 COMPORTAMENTO DOS HIDROCARBONETOS DA GASOLINA NO SOLO	29
2.5 LINERS.....	30
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 CRITÉRIOS DE ESCOLHA DOS SOLOS ESTUDADOS.....	32
3.1.1 Descrição de campo.....	32
3.1.2 Solo com grande teor de oxi-hidróxidos de Fe e Al e pobre em matéria orgânica.....	33
3.1.3 Solo com importante variação do teor de matéria orgânica no perfil e pobre em oxi-hidróxidos de Fe e Al.....	33
3.2 ANÁLISES QUÍMICAS.....	35
3.2.1 Determinação do pH (H ₂ O e KCl).....	35
3.2.2 Determinação da matéria orgânica.....	36
3.2.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	38
3.2.4 Determinação das bases trocáveis.....	38
3.2.5 Deteminação da acidez titulável.....	42
3.2.6 Determinação da capacidade de troca catiônica.....	43
3.2.7 Determinação química total dos elementos maiores.....	43
3.2.8 Extração parcial da matéria orgânica.....	44
3.2.9 Ensaio de sorção da gasolina.....	44
3.3 ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	44

3.3.1	Preparação das amostras	45
3.3.2	Preparação das lâminas.....	46
3.3.3	Tratamentos para identificação dos argilominerais.....	46
3.3.5	Difratometria de Raios x.....	47
3.3.6	Análise térmica.....	47
3.3.7	Tabela de munsell.....	49
3.3.8	Identificação mineralógica.....	49
3.3.9	Quantificação mineralógica.....	50
3.4	ANÁLISES MICROMORFOLÓGICAS.....	54
3.4.1	Técnica de impregnação de amostras e confecção de lâminas.....	55
3.4.2	Procedimento de impregnação.....	55
3.4.3	Laminação e polimento.....	57
3.4.4	Técnicas instrumentais.....	58
3.5	ANÁLISES FÍSICAS.....	58
3.5.1	Ensaio geotécnicos.....	59
3.5.1.1	Caracterização dos solos.....	59
3.5.1.2	Ensaio de compactação tipo Mini – MCV.....	60
3.5.1.3	Condutividade hidráulica para água.....	62
3.5.1.4	Condutividade hidráulica para gasolina.....	63
3.5.1.5	Confecção da célula.....	63
3.5.1.6	Ensaio de condutividade hidráulica e monitoramento do percolado.....	65
CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO.		68
4.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	68
4.2	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.....	69
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROMORFOLÓGICA.....	73
4.3.1	Solo glei A.....	73
4.3.2	Solo glei B.....	76
4.3.3	Solo laterítico.....	78
4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	81
4.4.1	CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA PARA GASOLINA.....	87
CAPITULO 5 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....		95
5.1	SOLO GLEI A.....	95
5.2	SOLO GLEI B.....	96
5.3	SOLO LATERÍTICO.....	97
5.4	DISCUSSÃO SOBRE A CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA DA GASOLINA.....	98
CAPITULO 6 – CONCLUSÃO.....		103
6.1	PROPOSTA DE MODELO DE TRANSPORTE PARA GASOLINA TIPO C BRASILEIRA EM SOLOS.....	104

6.2 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
APÊNDICE A – TERMINOLOGIA MICROMORFOLÓGICA.....	116
APÊNDICE B – RESULTADOS DA TABELA DE MUSELL, SORÇÃO DA GASOLINA ÍNDICES FÍSICOS E CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA.....	131
APÊNDICE C – SORÇÃO MOLECULAR DO BENZENO UTILILIZANDO A ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	145

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
Tabela 2.1 - Propriedades dos hidrocarbonetos indicadores da gasolina e do etanol (Jorge et al, 2000; Ulrich, 1999)	06
Tabela 2.2 - Dados físico-químicos e de biodegradabilidade (Jorge et al, 2000; Ulrich, 1999; Merck Index,1983)	07
Tabela 2.3 - Tabela de valores orientadores para solos e para águas subterrâneas no nível de intervenção, risco e toxicidade dos BTEX (CETESB, 2001; Jorge, 2000).....	09
Tabela 3.1 - Localização dos pontos de coleta dos solos estudados.....	33
Tabela 3.2 - Os tipos de solos e suas designações adotadas neste trabalho.....	35
Tabela 3.3 - Proporção dos constituintes da resina no decorrer da impregnação.....	58
Tabela 4.1 – Resultados de química total juntamente com perda ao fogo.....	68
Tabela 4.2 – Resultados de pH dos solos.....	69
Tabela 4.3 – Resultados de CTC e teor de matéria orgânica(MO).....	69
Tabela 4.4 – Resultados da quantificação mineralógica.....	73
Tabela 4.5 – Dados dos graus de floculação e dispersão gerados a partir das curvas granulométricas.....	82
Tabela 4.6 –Resultados dos limites de consistência do solo e da condutividade hidráulica ao fluxo de água a temperatura de 20 °C.....	86
Tabela 4.7 – Resultados de parâmetros físicos dos corpos de prova compactados antes e após os ensaios de condutividade hidráulica ao fluxo de água e gasolina.....	87
Tabela 4.8 – Dados do ensaio de condutividade hidráulica e cálculo de permeabilidade intrínseca.....	88
Tabela B1 – Dados da tabela de Munsell para quantificação mineralógica.....	132
Tabela B2 - Dados do ensaio de sorção da gasolina.....	132
Tabela B3 – Limites de consistência para o solo Glei A.....	132
Tabela B4 – Limites de consistência para o solo Glei B.....	133
Tabela B5 – Dados dos índices físicos para o solo laterítico.....	134
Tabela B6 – Dados do ensaio de Mini-MCV.....	135
Tabela B7 – Dados de Mini-MCV.....	136
Tabela B8 – Dados de Mini-MCV.....	137
Tabela B9 – Dados de condutividade hidráulica com água.....	138
Tabela B10 – Dados de condutividade hidráulica com água.....	139
Tabela B11 – Dados de condutividade hidráulica com água.....	140
Tabela B12 – Dados de condutividade hidráulica com gasolina.....	141
Tabela B13 – Dados de condutividade hidráulica com gasolina solo Glei B	142
Tabela B14a – Dados da condutividade hidráulica com gasolina solo laterítico.....	143
Tabela B14b - Dados da condutividade hidráulica com gasolina solo laterítico.....	144
Tabela C1 – Dados de adsorção do benzeno para amostra Glei A.....	148

Tabela C2 – Dados de adsorção do benzeno para amostra Glei B.....	149
Tabela C3 – Dados de adsorção do benzeno para amostra laterítico.....	1490
Tabela C4 – Dados das isotermas de Freundlich.....	150
Tabela C5a – Dados brutos do ensaio de sorção molecular.....	150
Tabela C5b – Dados brutos do ensaio de sorção molecular.....	151
Tabela C5c – Dados brutos do ensaio de sorção molecular.....	152

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 2.1 - Hidrocarbonetos aromáticos indicadores da gasolina.....	04
Figura 2.2 - Disposição das bolhas oclusas no esqueleto de solo (Pinto, 2000).....	17
Figura 2.3a - Estrutura dispersa.....	18
Figura 2.3b - Estrutura floclada.....	18
Figura 2.4 – Natureza da micela de argila e água (Rowe <i>et al</i> , 1995).....	19
Figura 2.5 – Estrutura do sistema solo-água (Rowe <i>et al</i> , 1995).....	19
Figura 2.6 – Mostra efeitos de floclação e dispersão no poro espaço para razão de vazios constante (Rowe <i>et al</i> , 1995)	20
Figura 2.7 – Potencial elétrico ψ , em função da distância da partícula de argila para variados valores de constante dielétrica ϵ (Fernandez & Quigley, 1985; Rowe <i>et al</i> , 1995)	21
Figura 2.8 – Condutividade hidráulica versus constante dielétrica para razão de vazios constante (Fernandez & Quigley, 1985).....	22
Figura 2.9 – Isoterma de adsorção com comportamento não linear.....	27
Figura 2.10 – Linearidade de isoterma de Freundlich.....	28
Figura 3.1 - Mapa de localização dos pontos de coleta dos solos estudados.....	34
Figura 3.2 – Sistema completo durante o processo de impregnação.....	57
Figura 3.3 – Célula compartimentada.....	64
Figura 3.4 – Célula montada para o ensaio de permeabilidade.....	65
Figura 3.5 – Disposição interna da célula.....	66
Figura 4.1 – Difratoograma do solo Glei A.....	70
Figura 4.2 – Difratoograma do solo Glei B.....	71
Figura 4.3 - Difratoograma do solo Laterítico.....	72
Figura 4.4 – Fotomicrografia do APE porfirósquélca, agregados e grãos de quartzo do solo Laterítico compactado Nicóis não cruzados (N//) Aumento: 90X.....	75
Figura 4.5 – Fotomicrografia mostrando nódulo e vazios do tipo canal e câmara do solo Laterítico compactado (N//) Aumento:90X.....	75
Figura 4.6 – Fotomicrografia mostrando vazios do tipo canal do solo Laterítico compactado submetido à percolação de gasolina (N//) Aumento: 40X.....	76
Figura 4.7 – Fotomicrografia da APE porfirósquélca, plasma aséptico e grãos de quartzo do horizonte B do solo Glei compactado (N//) Aumento: 40 X.....	77
Figura 4.8 – Fotomicrografia mostrando vazio do tipo canal do horizonte B do solo Glei compactado (N//) Aumento: 90X.....	78
Figura 4.9 – Fotomicrografia da APE porfirósquélca, agregados, plasma aséptico e grãos de quartzo do horizonte A do solo Glei compactado (N//) Aumento:40X.....	79
Figura 4.10 – Fotomicrografia da APE granular, agregados e vazios do horizonte A do solo Glei compactado submetido à percolação de gasolina (N//) Aumento: 90X.....	80
Figura 4.11 – Fotomicrografia de agregados, pontes de argila, vazios simples e canais do horizonte A do Solo Glei compactado submetido à percolação de gasolina (N//)	80

Aumento: 90X.....	81
Figura 4.12 – Curva granulométrica do solo Gleii A	81
Figura 4.13 – Curva granunométrica do solo Gleii B.....	82
Figura 4.14 – Curva granulométrica do solo Laterítico.....	82
Figura 4.15 – Mini-MCV do solo Gleii A.....	83
Figura 4.16 – Mini-MCV do solo Gleii B.....	83
Figura 4.17 – Mini-MCV do solo Laterítico.....	84
Figura 4.18 – Família de curvas de compactação do solo Gleii A.....	84
Figura 4.19 – Família de curvas de compactação do solo Gleii B.....	85
Figura 4.20 – Família de curvas de compactação do solo Laterítico.....	85
Figura 4.21 – Condutividade Hidráulica em função do gradiente.....	88
Figura 4.22 – Comportamento da permeabilidade intrínseca em função do gradiente hidráulico.....	89
Figura 4.23 – Comportamento do BTX da gasolina da fase não aquosa leve em função do gradiente hidráulico do solo Gleii A.....	89
Figura 4.24 – Comportamento dos hidrocarbonetos da fase líquida não aquosa leve em função do gradiente hidráulico do solo Gleii A.....	90
Figura 4.25 – Comportamento do BTX da gasolina da fase não aquosa leve em função do gradiente hidráulico do solo Gleii B.....	90
Figura 4.26 – Comportamento dos hidrocarbonetos da fase líquida não aquosa em função do gradiente hidráulico do solo Gleii B.....	91
Figura 4.27 – Razão da gasolina da fase líquida não aquosa leve em função do volume de poros do solo Gleii A.....	91
Figura 4.28 – Razão da gasolina da fase líquida não aquosa leve em função do volume de poros do solo Gley B.....	92
Figura 4.29 – Razão da fase líquida não aquosa leve da gasolina em função do volume de poros do solo laterítico em processo de saturação a 50 kPa.....	92
Figura 4.30 – Razão da fase líquida não aquosa leve da gasolina em função do volume ...	93
Figura 4.31 – Condutividade hidráulica da gasolina do solo laterítico em função do tempo para saturação a 50 kPa.....	93
Figura 4.32 – Comportamento do solo laterítico em saturação com gasolina a 50 kPa.....	94
Figura 4.33 – Resultados da sorção dos hidrocarbonetos da gasolina nos solos com e sem matéria orgânica extraída com H ₂ O ₂	94
Figura 5.1 - Coordenação das pontes de hidrogênio da interação do etanol e oxidrila livre no mineral caulinita.....	102
Figura A1 – Formas dos agregados.....	123
Figura A2 – Grau de pedalidade.....	124
Figura A3 – Fotomicrografia mostrando nódulo (NO) e películas em torno de grãos de quartzo (Qz).....	124
Figura A4 – Preenchimento de vazio por plasma e material do esqueleto.....	125
Figura A5 - Fotomicrografia mostrando um litorelictos.....	125
Figura A6 - Fotomicrografia de <i>mud flow</i> mostrando vazios do tipo compacto simples (VS) e compacto completo (VC).....	126
Figura A7 – Vazios compactos compostos (VC) e complexos (VCX).....	126
Figura A8 – Cavidade (Biot) arredondada em um solo coluvionar.....	127
Figuta A9 – Vesículas (Vs) com paredes bastante lisas.....	127

Figura A10 – Porção porfirogrônica que mostra um canal a direita e grãos de quartzo imersos no plasma aséptico.....	128
Figura A11 – Fotomicrografia de várias câmaras em um solo.....	128
Figura A12 – Fotomicrografia mostrando vazio planar (FS) em um solo do DF.....	129
Figura A13 - Fotomicrografia de um solo saprolítico, mostrando trama aglomeraplásmica, com plasma aséptico (PL) entre grãos de quartzo (Qz).....	129
Figura A14 – Fotomicrografia mostrando uma trama aglomeraplásmica.....	130
Figura B1 – Limite de liquidez solo Glei A.....	133
Figura B2 – Limite de liquidez solo Glei B.....	134
Figura C1 - Gráfico da isoterma de Freundlich para a amostra Glei A.....	148
Figura C2 – Gráfico da isoterma de adsorção de Freundlich para a amostra Glei B.....	149
Figura C3 – Gráfico da isoterma de adsorção de Freundlich para a amostra laterítico.....	150

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMECLATURAS E ABREVIações

AAS	Espectrofotometria de Chama em Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo
APE	Associação plasma-esqueleto
ATD	Análise Termo-diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
atm	Pressão Atmosférica
BTX	Benzeno, Tolueno, Xilenos
b	Constante da isoterma
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno, Xilenos
cmolc/kg	Centímol carga por quilograma
cm/s	Centímetro por segundo
cm/min	Centímetro por minuto
cm ³	Centímetro cúbico
°C	Graus Celsius
C*	Massa do poluente adsorvido no solo
C	Concentração de equilíbrio
Cetesb	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
C ₀	Concentração inicial
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
D*	Coefficiente de difusão efetiva
DF	Distrito Federal
D _L	Dispersão Hidrodinâmica Longitudinal
D ₀	Coefficiente de difusão da solução
DNER	Departamento de Estradas e Rodagens
DRX	Difratometria de Raios-X
e	Carga Elementar (4803 x 10 ⁻¹⁰ esu)
e	Índice de Vazios
<i>et al</i>	e outros
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Environmental Protection Agency
F	Constante de Faraday
FA	Ácido Fúlvico
FLNA	Fase Líquida Não aquosa
FLNAD	Fase Líquida Não Aquosa Densa
FLNAL	Fase Líquida Não Aquosa Leve
FTIR	Infravermelho com Transformada de Furrier
FV	Fator de Vermelho
g	grama
G	Aceleração Gravitacional

Gb	Gibbsita
Gt	Goethita
h	Carga Hidráulica
HA	Ácido Húmico
I _A	Índice de Atividade do Solo
I _L	Índice de Liquidez
I _P	Índice de Plasticidade
It	illita
ICP/AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Acoplamento Induzido
K	Condutividade Hidráulica
k	Permeabilidade Intrinseca
kcal/mol	Kilocaloria por mol
K _d	Coefficiente de Sorção Molecular
K _f	Coefficiente de adsorção quando $b \neq 1$
K _{oc}	Coefficiente de adsorção padronizado para matéria orgânica
K _{ow}	Coefficiente de partição Octanol-água
kPa	Kilopascal
kN/m ³	Kilo Newton por metro cúbico
LD	Lâminas Delgadas
Log	Logaritmo
m ²	Metro Quadrado
m ³	Metro Cúbico
MCT	Miniatura Compactada Tropical
MCV	Moisture Condition Value
meq/g	Mili equivalente por grama de solo
mg/l	Miligramas por litro
mg/kg	Miligramas por kilograma
mmol _c /dm	10 ⁻³ mol carga por decímetro cúbico
MO	Teor de Matéria Orgânica
mol/m ³	Mol por metro cúbico
m/s	Metros por segundo
MTBE	Metil terc-butil éter
n	Porosidade
N	Número de Avogadro
PAH	Hidrocarbonetos Policíclicos-Aromáticos
PF	Perda ao Fogo
pH	Potencial Hidrogeniônico

r	Raio Molecular ou Raio Iônico Hidratado
R	Constante Universal dos Gases
R^2	Coefficiente de correlação
RGH	Razão Goethita Hematita
Rpm	Rotações por Minuto
S_r	Grau de Saturação
SR	Saturação Residual
T	Temperatura Absoluta
UnB	Universidade de Brasília
v	Velocidade de fluxo
VCD	Varredura Calorimétrica Diferencial
vn	Velocidade de percolação
V_v	Volume de vazios
w	Teor de Umidade
w_L	Limite de Liquidez
w_P	Limite de Plasticidade
w_n	Umidade Natural do Solo
w_o	Umidade Hidroscópica
Å	Angstrom
ψ	Potencial Elétrico
α_L	Dispersão Longitudinal
α_T	Dispersão Transversal
τ	Tortuosidade do Fluxo
η	Viscosidade Absoluta em Solução
λ_o	Condutividade Iônica Limitante
$\mu\text{g/l}$	Micrograma por litro
μ	Viscosidade do Fluido
π	Pi
ϵ	Constante dielétrica
θ	Água Volumétrica Contida
σ'_v	Tensão Vertical
ρ	Densidade do Fluido
κ	Constante de Boltzman
γ	Peso específico
γ_d	Peso Específico Seco
$\gamma_d \text{ max}$	Peso específico seco máximo
γ_o	Peso Específico Natural
γ_s	Peso específico dos sólidos
γ_w	Peso específico da água

1 - INTRODUÇÃO

Acidentes envolvendo combustíveis têm provocado sérios danos ao meio ambiente. Nas últimas décadas uma das formas de contaminação pode ser ocasionada por vazamentos de tanques subterrâneos, localizados em estações de serviço ou em áreas de armazenagem de combustíveis de zonas industriais. A construção, instalação e estado de conservação desses tanques, nem sempre são realizados de forma adequada provocando derrames no solo. Além dos tanques a contaminação em postos de gasolina também ocorre por meio da infiltração de combustíveis através de pisos, bombas danificadas e sistema coletor inadequado, e vazamentos provenientes das conexões e sistema de tubos, que interligam o tanque às bombas de combustível.

O derrame de combustíveis diretamente no solo pode percolar através do mesmo, atingindo as águas do lençol freático e superficial, causando sérios danos ao ecossistema e principalmente à vida humana. O derrame de gasolina, além de causar danos à água, pode ainda acumular na forma de vapores nos poros do solo. Quando há uma concentração de vapores a nível elevado o risco de explosões é considerável.

No Distrito Federal há cerca de 300 postos de gasolina. Uma parcela destes postos foi construída na década de 70 e parte dos tanques, linhas e conexões destes, podem estar comprometidos por não possuir um sistema adequado de controle de vazamento e manutenção. Cabe ressaltar que a vida útil de um tanque é em torno de 15 a 25 anos. Portanto, há uma grande possibilidade de haver postos que apresentem tais problemas.

Segundo a portaria da ANP nº 309, 27 de dezembro de 2001, a gasolina brasileira é diferenciada das demais por possuir álcool etílico anidro, que aumentam a solubilidade dos hidrocarbonetos voláteis como benzeno, tolueno, etil benzeno e xilenos totais (BTEX). Estes compostos aromáticos voláteis são nocivos à saúde humana de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA) e a Organização Mundial de Saúde para pesquisa do Câncer.

Tendo em vista os riscos que estes produtos podem causar à saúde humana e ao ecossistema, por meio da poluição não só do solo, como principalmente da água, o presente trabalho centra o estudo em uma tecnologia preventiva que impossibilite a infiltração de gasolina no solo, evitando acidentes. A tecnologia estudada baseia-se na construção de “liners”, constituídos por solos argilosos característicos da região do DF. Neste contexto, preocupa-se em

entender os processos de transporte e atenuação dos hidrocarbonetos da gasolina no meio saturado.

1.1 – ESCOPO DESTA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em seis capítulos cujo conteúdo é resumido a seguir:

O Capítulo 1 apresenta sucintamente as possíveis formas de acidentes com postos de combustíveis e o risco que podem causar ao meio ambiente e a saúde humana. Ainda, apresenta os objetivos que levaram a realização deste trabalho.

O Capítulo 2 consiste na revisão bibliográfica, que trata da natureza e o comportamento dos indicadores que representam a gasolina no meio ambiente. Os efeitos da dupla camada elétrica, viscosidade, adsorção química e propriedades do solo e leis de fluxo são abordadas visando um maior entendimento da influência da substância e do meio no transporte de poluentes.

O Capítulo 3 trata das metodologias desenvolvidas para caracterizar e avaliar o desempenho dos três solos escolhidos como impermeabilizante ao fluxo hidráulico dos hidrocarbonetos da gasolina. As metodologias abordaram aspectos químicos, mineralógicos, micromorfológicos e físicos. Ressalta-se a metodologia de condutividade hidráulica sob gradientes hidráulicos variados simulando um intemperismo acelerado pela tensão de arraste devido à pressão aplicada por ar comprimido.

O Capítulo 4 apresenta resultados e discussões preliminares dos parâmetros químicos como CTC, pH, Δ pH, matéria orgânica, e química total correlacionados com a qualificação e quantificação mineralógica. A descrição micromorfológica juntamente com características físicas e comportamentos de condutividade dos hidrocarbonetos da gasolina também são apresentados.

O Capítulo 5 parte para uma discussão aprofundada dos resultados, buscando correlacionar e avaliar todos os dados obtidos para explicar o comportamento da condutividade hidráulica desempenhada para cada solo nas condições drásticas de fluxo.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões obtidas e um modelo detalhado do transporte da gasolina tipo C brasileira. Tráz algumas sugestões que podem dar continuidade nesta linha de pesquisa.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é feita uma revisão sobre a natureza dos compostos indicadores da gasolina (BTEX), bem como o comportamento físico devido suas características químicas. Também discute as teorias de transporte, bem como os mecanismos de retardo através do solo.

2.1 - HIDROCARBONETOS DA GASOLINA

O entendimento da natureza de compostos contaminantes é extremamente importante para prever comportamentos e suas implicações no ecossistema.

O transporte de compostos contaminantes pelo solo está intimamente relacionado com as propriedades físico-químicas deste, como também das características do meio. No caso do solo, as características geológicas, mineralogia, regime hidrogeológico, morfologia, granulometria, permeabilidade, teor e tipo de matéria orgânica, entre outros aspectos da área contaminada, contribuem para entender o transporte através do meio.

A gasolina é um termo genérico usado para descrever combustíveis derivados do petróleo, voláteis e altamente inflamáveis, utilizados em motores de combustão interna; consistindo de uma mistura complexa de mais de 300 compostos (Kaplan *et al.*, 1996).

Os hidrocarbonetos alifáticos podem ser alcanos conhecidos como hidrocarbonetos saturados (ligação simples entre carbonos) ou parafinas com fórmula geral $C_n H_{2n+2}$. Os alcanos ainda podem ser hidrocarbonetos de estrutura cíclica, como os ciclo-alcanos ou ciclo-parafinas, com a seguinte fórmula geral $C_n H_{2n}$. Os alcenos conhecidos como hidrocarbonetos insaturados ou olefinas, possuem fórmula geral $C_n H_{2n}$. Os hidrocarbonetos aromáticos são baseados no anel do benzeno, que podem ter um ou mais anéis benzênicos acoplados. Caso haja mais de um anel benzênico acoplado são conhecidos como hidrocarbonetos policíclico-aromáticos (PAH). Quando há dois grupos funcionais ligados ao anel, que possa formar três isômeros, podem ser distinguidos pelo prefixo orto (o), meta (m) e para (p), como mostra a Fig. 2.1:

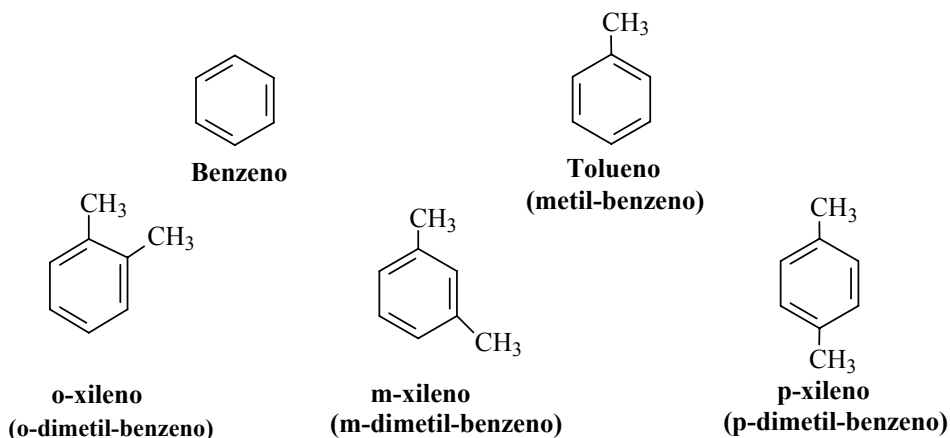


Figura. 2.1 - Hidrocarbonetos aromáticos indicadores da presença gasolina.

A gasolina tipo C brasileira é diferenciada por conter em sua composição o álcool na proporção de 24 a 25%. Estes são classificados como compostos orgânicos com um ou mais grupos hidroxila (OH), sendo substituintes aos átomos de hidrogênio dos hidrocarbonetos alifáticos. Os álcoois são miscíveis em água tendo um significativo potencial de mobilidade para percolar através do solo até atingir a água subterrânea. A degradação dos álcoois no meio ambiente por agentes biológicos é elevada (Fetter, 1993).

Cerca de 200 compostos da gasolina são hidrocarbonetos com carbonos C₃ a C₁₂, tendo como principais constituintes hidrocarbonetos alifáticos, ciclo-alcanos e aromáticos (Jorge et al., 2000). Cabe ressaltar que não só a estrutura como também a geometria destes compostos, são fatores preponderantes no transporte e acomodação dos hidrocarbonetos da gasolina através de macro e micro poros dos solos argilosos com matriz rica em oxi-hidróxidos de Fe e Al formados sob clima tropical.

As propriedades físicas dos compostos orgânicos ajudam a compreender o comportamento dos hidrocarbonetos no meio ambiente. Os hidrocarbonetos da gasolina podem existir no estado líquido, gasoso e na forma de vapores. Como todas as substâncias podem evaporar, algumas de forma mais lenta, outras mais rapidamente até um certo ponto, dependendo da natureza do líquido das interações intermoleculares e da temperatura. Sendo assim, a pressão de equilíbrio da fase líquida e vapor a uma dada temperatura é chamada de pressão vapor. Essa pressão para um líquido puro é função das interações moleculares dos componentes. Se as forças

de interação intermoleculares forem fracas, torna-se mais fácil para estas passarem para a fase vapor. O aumento da temperatura provoca uma maior energia cinética das moléculas que compõem o líquido, favorecendo o processo de rompimento das forças de interação. Portanto, quanto maior a pressão de vapor em um determinado composto líquido, maior é sua capacidade de volatilizar. Os compostos orgânicos são formados por ligações covalentes (partilha de elétrons), que podem ser polares (momento de dipolo não nulo, com carga parcial positiva e negativa devido à diferença considerável de eletronegatividade entre os ligantes) ou apolares. Sendo assim, a pressão de vapor será menor para compostos polares como os álcoois e maior para os aromáticos. O ponto de ebulição só ocorre quando a pressão de vapor de um líquido se iguala a pressão externa de 1 atm, ou seja, a temperatura em que o líquido ferve. Os pontos de ebulição e fusão de um composto estão relacionados ao tipo de ligação e polaridade da molécula. Os compostos orgânicos de uma mesma série homóloga (possuem mesma função, diferindo apenas no número de átomos de carbono e hidrogênio), tendem a aumentar os pontos de fusão e ebulição com o aumento da massa molecular. Quando se compara os hidrocarbonetos que diferem na função orgânica, observa-se que o aumento dos pontos de fusão e ebulição está relacionado com as polaridades e as interações por ligações de hidrogênio (Solomos, 2000; Castellan, 1986).

A lei de Henry é uma relação linear entre a pressão parcial de um gás a uma dada temperatura sob um líquido e a fração molar do gás dissolvido neste líquido. A lei é dada pela seguinte equação:

$$H_L = \frac{P_x}{C_x} \quad (2.1)$$

Onde:

P_x = pressão parcial de gás (atm)

C_x = concentração de equilíbrio do gás em solução ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ de água)

H_L = constante de Henry, em $\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ de água (depende do solvente e da temperatura)

A lei de Henry pode ser aplicada para compostos da gasolina, que são voláteis e estão dissolvidos em água no caso de pluma de contaminantes em solos saturados, não saturados ou aquíferos contaminados.

Os hidrocarbonetos da gasolina têm densidades abaixo do valor da água, formando geralmente uma dupla fase. Entretanto, o álcool (etanol) contido na gasolina brasileira pode promover uma maior solubilidade dos hidrocarbonetos BTX (benzeno, tolueno, e xilenos) no meio aquoso formando uma mistura azeotrópica (Corseuil & Alvares, 1996; Donahue *et al.*, 1999). O impacto na água subterrânea devido à alta concentração de etanol, acima de 2% em água, pode promover a solubilização e o transporte dos BTX (Corseuil & Alvares, 1996).

O coeficiente de partição octanol-água (k_{ow}) indica o grau de preferência que uma substância orgânica tem em se dissolver em água ou em outro solvente orgânico. O coeficiente é a razão da concentração de equilíbrio da substância em dois fluidos imiscíveis, no caso a octanol/água. O k_{ow} é geralmente apresentado como logarítmico de base 10 e quanto maior o coeficiente de partição menor será a mobilidade do composto no meio ambiente (Fetter, 1993).

Sendo a gasolina uma mistura complexa com elevado número de constituintes, opta-se em utilizar para estudos alguns de seus indicadores que podem estar presentes no solo ou na água. As propriedades destes compostos são apresentadas nas Tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1. Propriedades dos hidrocarbonetos indicadores da gasolina e do etanol (modificado Jorge et al., 2000; dados da gasolina e etanol Ulrich, 1999 e ANP, 2001).

Composto Indicadores	Densidade (20°) (g / cm³)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor (20°C. atm)	Const.deHenry (atm.m³.mol⁻¹)	K_{ow}
Benzeno	0,88	80,1	1,0x10 ⁻¹	5,59.10 ⁻³	132-141
Tolueno	0,87	110,6	2,9x10 ⁻²	6,37.10 ⁻³	537
Etilbenzeno	0,867	136,25	9,2x10 ⁻³	5,10.10 ⁻³	891
O-xileno	0,880	144	6,6x10 ⁻³	6,43.10 ⁻³	1410
Etanol	0,79	78,50	7,4x10 ^{-2*}	5,13.10 ⁻³	---
Gasolina	0,72-0,78	---	6,8x10 ^{-3**}	---	---

*Valor máximo da pressão de vapor a 25° C.

**Valor máximo da pressão de vapor a 37,8° C.

Estes parâmetros físico-químicos auxiliam a prever o comportamento destes compostos no meio ambiente onde ocorrem. Todos os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno xilenos) incluindo o etanol possuem densidade abaixo da densidade da água. Quanto à solubilidade em meio aquoso o etanol é o mais solúvel, em seguida o benzeno e o tolueno, sendo que os demais possuem solubilidade muito baixa. Já quanto ao aspecto mobilidade o benzeno e tolueno são os mais móveis comparado aos demais hidrocarbonetos aromáticos.

Tabela 2.2. Dados físico-químicos e de biodegradabilidade (modificado Jorge et al., 2000; Ulrich, 1999; Merck Index, 1983)

Compostos	Solubilidade em água	Miscível	Biodegradabilidade
Benzeno	1780	Álcool, clorofórmio, éter, acetona e outros solventes orgânicos	existe
Tolueno	515	Álcool, clorofórmio, éter, acetona, ácido acético dissulfeto de carbono e outros solventes orgânicos.	existe
Etilbenzeno	152	Solventes orgânicos usuais	existe
O-xileno	175	Álcool, éter	existe
Etanol	Infinita	--	existe
Gasolina	100-200	--	existe

O aumento do etanol na gasolina pode promover um impacto positivo que é a redução da percentagem dos BTEX, mas pode gerar outros problemas de gravidade ambiental. A gasolina contendo em sua composição 10 % de etanol já é o suficiente para promover aumento da volatilização dos hidrocarbonetos da mesma, favorecendo um acréscimo na emissão dos BTEX (Ulrich, 1999).

A co-solvência é o termo utilizado para o aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos em solução aquosa, devido à presença de outro composto em água, o qual atua como um cosolvente (Cline *et al.*, 1991, citado por Ulrich,1999). A co-solvência aumenta com o decréscimo de polaridade e com o aumento da concentração do cosolvente (Ulrich, 1999). Esta alta concentração de etanol pode ocorrer próxima a interface Fase Líquida não Aquosa Leve (FLNAL), devido a uma maior solubilidade dos BTEX em presença de etanol. A adição de 5% de

etanol no diesel promove uma maior mobilidade dos hidrocarbonetos aumentando o risco de contaminação da água subterrânea (Adam *et al.*, 2002). No solo, principalmente no meio não saturado ou zona vadosa, em que há vazios que podem ser ocupados por gás, o perigo de explosão e contaminação humana é maior devido a volatilidade dos compostos BTEX. Na tabela 2.1 anteriormente apresentada, nota-se que o benzeno é o composto mais volátil dos BTEX.

A biodegradabilidade dos compostos BTEX é um outro parâmetro importante para entender tanto o comportamento dos hidrocarbonetos aromáticos da gasolina como os processos de remediação de áreas contaminadas. O etanol não é tóxico para microorganismos de aquífero em concentrações abaixo de 40000 mgL^{-1} (Hunt *et al.*, 1997 citado por Corseuil *et al.*, 1998).

Os BTX são possíveis de serem degradados em ambiente aeróbio, porém o etanol age como inibidor da degradação dos BTX por existir uma maior preferência dos microorganismos em degradar primeiramente o etanol promovendo assim um efeito negativo para a degradação dos BTX da gasolina.

O benzeno por ser o mais tóxico dos BTX tem uma degradação muito lenta em ambiente anaeróbio facilitado sua migração na água subterrânea (Corseuil *et al.*, 1998). Análises da concentração e tempo em plumas de benzeno e MTBE (metil terc-butil éter) em aquíferos demonstram que há uma notória resistência a biodegradação anaeróbia similar aos BTEX (Krumholz *et al.*, 1996).

Os compostos BTEX, quanto ao poder de risco a saúde e ao meio ambiente, são tidos como os mais importantes dentre os componentes da gasolina, além do MTBE. A ação destes compostos no solo, pode provocar alterações físicas, químicas e biológicas no mesmo. O tipo de solo pode representar um maior ou menor nível de contaminação. Estes compostos são considerados de alto risco a saúde humana quando ingeridos dissolvidos na água.

A Tab. 2.3 apresenta os níveis de contaminação de solo, em área residencial e industrial, água subterrânea e prováveis riscos do BTEX a saúde humana.

2.2 - TRANSPORTE DE HIDROCARBONETOS

Neste sub-item são apresentadas as etapas que definem o transporte dos hidrocarbonetos da gasolina pelo solo. A interação solo/fluido será abordada a partir das teorias de estrutura do

solo, do transporte, e de mecanismos físico-químicos que favorecem o melhor entendimento do comportamento hidráulico. Nesta perspectiva, a constante dielétrica, a viscosidade e a densidade de cada substância são parâmetros importantes para explicar ou prever o comportamento hidráulico, os quais são detalhados no decorrer deste capítulo.

Tabela 2.3. Tabela de valores orientadores para solos e para águas subterrâneas no nível de intervenção e risco e toxicidade dos BTEX (modificado Cetesb, 2001; Jorge, 2000)

Compostos	Solos área Residencial (mg.kg⁻¹)	Solos área Industrial (mg.kg⁻¹)	Águas Subterrâneas (µg.L⁻¹)	Risco e Toxicidade
Benzeno	1,5	3,0	5 ⁽¹⁾	Pode causar câncer Altamente inflamável Afeta sistema nervoso central Tóxico a inalação, contato dérmico, por ingestão.
Tolueno	40	140	170 ⁽²⁾	Altamente inflamável Tóxico por inalação, irritante para a pele Afeta sistema nervoso central
Etilbenzeno	—	—	—	Altamente inflamável Irritante para o sistema respiratório e para a pele Afeta sistema nervoso central
Xilenos (soma)	6,0	15	300 ⁽¹⁾	Inflamável Perigoso a inalação e a derme Afeta sistema nervoso central

¹ Padrão de potabilidade da Portaria 1.469, de 29 de dezembro de 2000 do Ministério da Saúde para Substâncias que apresentam risco à saúde.

² Padrão de potabilidade da Portaria 1.469, de 29 de dezembro de 2000 do Ministério da Saúde para aceitação de consumo (critério organoléptico).

2.2.1 - Etapas no processo de contaminação geoambiental

A contaminação geoambiental por hidrocarbonetos ocorre geralmente devido a vazamentos de combustíveis armazenados em tanques subterrâneos ou não. As condições destes vazamentos (tempo, quantidade, área atingida) podem levar o contaminante a atingir o lençol freático gerando diferentes fases de migração deste.

Azambuja (2000) propõe a classificação de 5 fases de migração, que guardam semelhanças com os dados do trabalho desenvolvido por Sauck (2000). Estas fases são descritas da seguinte forma:

a) Fase livre – No caso da gasolina quando há fluxo contínuo inicia-se desde da fonte de vazamento, com preenchimento dos poros seguindo fluxo preferencial até acumular-se formando uma pluma no nível piezométrico, a qual pode ser mais ou menos espessa, dependendo da quantidade do produto derramado e da dinâmica do sistema freático. Por esse motivo não há um limite definido, mas uma banda de transição, que pode variar de acordo com a viscosidade do hidrocarboneto, magnitude de frequência de oscilação no nível freático, quantidade de oxigênio disponível, porosidade do solo, e também do tempo transcorrido desde o vazamento, entre outros fatores intervenientes. Avaliando o aspecto geolétrico, a fase livre não possui a mesma resistividade do produto original, geralmente apresenta-se mais condutiva que este. Isso se deve não só a bioconversão do hidrocarboneto, mas à interposição da água no meio saturado. Entretanto, no caso de solos argilosos na zona subsaturada, pouco acima do nível freático, costuma ser significativamente resistivo.

b) Fase adsorvida - Caracteriza-se por uma fina película de hidrocarbonetos adsorvida nas partículas de solo ou uma pequena quantidade residual, que ocupa os vazios do solo quando cessa o fluxo da fonte de contaminação ocorrendo geralmente na zona não saturada. Devido a isto, esta fase é também considerada como fase residual. Sauck (2000) demonstra que apenas 50% dos vazios do solo são ocupados por hidrocarbonetos, sendo que o restante é ocupado por água e ar. Esse percentual não é constante. No caso de rochas, ocupa as discontinuidades existentes no material, sendo mais importante para produtos mais viscosos como o diesel. Os hidrocarbonetos mais viscosos possuem maior mobilidade durante a drenagem do que durante a etapa de saturação. Este arraste é conhecido como histerese. A resistividade elétrica tende a ser maior para solos argilosos em caso de contaminações recentes, porque a bioconversão dos hidrocarbonetos em ambiente óxico é rápida e pode implicar na formação de ácidos orgânicos e na lixívia de sais, promovendo maior condutividade.

c) Fase dissolvida - Esta contaminação é promovida pela co-solvência que possibilita a dissolução de compostos hidrofóbicos em água, ou ainda por uma fração emulsionada de hidrocarbonetos que possuem maior mobilidade. Estes fatores podem dissipar os hidrocarbonetos para níveis mais profundos da água subterrânea. Esta fase é mais importante para fluidos menos

viscosos como a gasolina, pois, devido a sua densidade, ocupa geralmente a parte superior do aquífero.

d) Fase vaporizada - Constitui uma fase gasosa dos componentes voláteis dos combustíveis, que ocupa vazios do solo ou rocha. Esses compostos são geralmente denominados de COV (Compostos Orgânicos Voláteis). A fase gasosa pode estar presente nas outras fases, porém é mais significativa na região vadosa do subsolo.

e) Fase condensada - Aparece em áreas urbanas, onde a pavimentação do solo é intensa e pouco permeável, caracterizando-se pela acumulação de produtos condensados sobre os pavimentos. Esta fase é semelhante à fase adsorvida, porém com composição diferenciada do produto original em virtude do fracionamento seletivo da vaporização.

Das fases anteriormente discutidas, as mais relevantes para o diagnóstico da contaminação de solos por combustíveis em áreas de postos de abastecimento são as fases adsorvida e livre. No entanto, a fase dissolvida possui em algumas situações um impacto ambiental igual ou até maior em relação as anteriores, considerando o risco que pode causar à vida humana e ao ecossistema.

Após ter discutido as fases de migração da pluma contaminação serão abordados a seguir os mecanismos de transporte dos contaminantes através do solo.

2.2.2 - Mecanismos de transporte de contaminantes

Neste texto poluente, soluto e fluido possuem a mesma designação. O transporte de poluentes no solo pode ocorrer através dos meios porosos e dos meios fraturados saturados ou não saturados. Este transporte ocorre por processos físicos e químicos ou através de uma interação entre os dois processos.

O processo químico pode ser evidenciado quando a velocidade do fluido não é suficientemente elevada (isto é, menor que 1×10^{-9} m/s), gerando um gradiente devido ao fluxo do soluto (contaminante) do meio mais concentrado para um meio menos concentrado. Este processo é denominado difusão molecular (Rowe, 1988; Pastore & Miotto, 2000).

Tal evento manifesta-se devido a energia termocinética das partículas do contaminante. Este tipo de fluxo foi amplamente estudado com metais e compostos orgânicos contaminantes em chorume de aterros sanitários, visando aplicação em barreiras de solo compactado, também

denominados de “*liners*” (Shackelford & Daniel 1990; Rowe 1988; Barone *et al.*, 1988). A difusão de uma espécie química qualquer em solução é regida pela Lei de Fick, que no caso unidimensional pode ser escrita da seguinte forma:

$$J = -D_o \times \frac{\partial C}{\partial X} \quad (2.2)$$

Onde:

J = fluxo de massa

C = concentração do soluto em fase líquida.

X= direção do transporte.

D_o= coeficiente de difusão da solução.

O sinal negativo significa que a difusão se processa no sentido da concentração decrescente. O coeficiente D considera a força dos íons ou moléculas do soluto em gradiente de potencial químico ou de espécies químicas que podem afetar a solução química. Uma das equações consideradas nesta expressão é a de Nernst- Einstein (Jost,1960) para soluções com diluição infinita:

$$J = \frac{-uRT}{N} \times \frac{\partial C}{\partial X} \quad (2.3)$$

Onde:

R = constante universal dos gases (8,314j.mol⁻¹.K⁻¹)

T = temperatura absoluta

N = número de Avogadro (6,022 x 10²³ mol⁻¹)

u = mobilidade absoluta da partícula.

A mobilidade absoluta é a velocidade limite alcançada por uma partícula. No caso de soluções concentradas a mobilidade pode ser limitada pela condutividade iônica equivalente, a resistência da viscosidade das moléculas do solvente, isto é, a lei de Stokes (Bird et al. 1960), resultando em duas expressões adicionais para D:

$$D_o = \frac{RT\lambda_o}{F^2|z|} \quad (2.4)$$

$$D_o = \frac{RT}{6\pi N\eta r} \quad (2.5)$$

Onde:

F = Constante de Faraday (96.490 Coulombs/equivalente)

|z| = valência iônica em valor absoluto

λ_o = condutividade iônica limitante

η = viscosidade absoluta em solução

r = raio molecular ou raio iônico hidratado

A Equação 2.3 é mais importante para solutos que possuem moléculas polares; já para moléculas apolares (hidrofóbicas), se torna interessante o uso da Equação 2.4.

No solo, o fluxo J ocorre de forma mais complexa, pois o fluido segue um caminho tortuoso através de pequenos poros. Nesta perspectiva, o coeficiente de difusão (D) difere da difusão em solução, pois considera as particularidades do solo, sendo denominado de coeficiente de difusão efetivo D^* .

$$D^* = D_o \times \frac{n}{\tau^2} \quad (2.6)$$

Onde:

n = porosidade

τ = a tortuosidade do fluxo (razão do comprimento do fluxo real pelo comprimento em linha reta na direção do fluxo)

O coeficiente de difusão efetivo apresentado acima é válido quando não há atenuação do poluente em estudo promovido pela sorção. Quando ocorre atenuação, deve-se determinar o coeficiente de retardo, o qual é função da porosidade (n), peso específico seco do solo (γ_d) e do

coeficiente de sorção molecular (K_d), que será abordado em um sub-item posterior. Com este novo parâmetro chega-se a uma nova expressão com a seguinte relação:

$$D^* = D_o \times R_d \quad (2.7)$$

$$R_d = 1 + K_d \left(\frac{n}{\gamma_d} \right) \quad (2.8)$$

No entanto, quando a velocidade de escoamento do fluido não é muito elevada, este tende a sofrer dispersão no meio devido a dois fatores denominados de mistura ou dispersão mecânica, que ocorre devido ao atrito do fluido nas partículas do solo ou nas paredes das fraturas, e a difusão molecular que se manifesta em função da energia termocinética das partículas do soluto (poluente). A dispersão mecânica possui duas componentes, que são a dispersão longitudinal (α_L) e a transversal (α_T). As duas componentes da dispersão são denominadas de dispersão mecânica, que juntamente com o fenômeno de difusão molecular é geralmente denominado de dispersão hidrodinâmica. No caso unidimensional, a dispersão hidrodinâmica longitudinal (D_L) e o coeficiente de difusão efetivo (D^*) podem ser determinados em laboratório com uso do ensaio de coluna empacotada com solo. A dispersão é determinada a partir dos ensaios de coluna, o qual se obtém o volume de poros de fluido (Fetter, 1993). Os cálculos para determinação de D_L a partir do número de volume de poros total, U , é obtido da seguinte maneira:

$$U = \frac{v_p t}{L} = t_R \quad (2.9)$$

U também pode ser visto como equivalente ao numero de volume de poros a um tempo dimensionado t_R .

Onde:

v_n = velocidade de percolação, que é vazão dividida pela área da seção transversal e porosidade (m/s).

t = tempo da vazão (s).

L = comprimento da coluna de solo (m).

Neste ensaio a concentração do efluente, C , deve ser medida para vários valores de U , e a partir da razão da concentração do efluente (C), pela concentração inicial (C_0) em função de $[(U - 1).(U)^{-1/2}]$, é gerando um gráfico. A partir deste gráfico calcula-se a inclinação da reta, que é denominada de coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal (D_L). A dispersão longitudinal (α_L) pode ser calculada utilizando a seguinte Equação:

$$\alpha_L = \frac{D_L - D^*}{v_n} \quad (2.10)$$

Quando há carga hidráulica (h), a velocidade do solvente é relativamente elevada, o transporte do soluto é praticamente regido pela velocidade do solvente, sendo este mecanismo conhecido como processo de advecção. Neste processo a velocidade do fluido é governada pela lei de Darcy, que considera não só as características do solo, como também as do fluido. A carga hidráulica pode ser expressa da seguinte forma:

$$h = y + \frac{\mu}{\rho g} \quad (2.11)$$

Onde:

h = carga hidráulica

y = elevação de um ponto a uma referência

μ = viscosidade do fluido

ρ = densidade do fluido

g = aceleração gravitacional

A velocidade de fluxo é dada pela seguinte Equação:

$$v = -K \frac{\partial h}{\partial y} \quad (2.12)$$

Onde

v = velocidade de fluxo.

K = condutividade hidráulica.

$\frac{\partial h}{\partial y}$ = gradiente de carga hidráulica na direção vertical.

A condutividade hidráulica (K) é tradicionalmente conhecida como coeficiente de permeabilidade ou simplesmente como permeabilidade. Sua unidade dimensional é dada em $m.s^{-1}$ (Freeze & Cherry, 1979). Este parâmetro, como relatado anteriormente, considera os parâmetros físicos do solo como a disposição das partículas, ou seja, o arranjo estrutural e fluxo tortuoso, como também as características do fluido como viscosidade (μ) e o peso específico (densidade), do fluido (ρ). Já a permeabilidade intrínseca ou específica (k) desconsidera as características do fluido, sendo, portanto, função apenas do meio. A sua unidade é dada em m^2 .

A relação entre as duas permeabilidades citadas é dada pela seguinte Equação:

$$K = k \frac{(\rho)}{\mu} \quad (2.13)$$

Além das características do fluido, as sinergias físicas do meio poroso não saturado são limitantes para o fluxo de um determinado contaminante. A permeabilidade é correlacionada com o grau de saturação (S), índice de vazios (e) e umidade medida em termos volumétricos (θ_w).

A percolação de um fluido não remove todo o ar existente num solo não saturado. As bolhas de ar ficam oclusas devido à tensão superficial da água. Estas bolhas constituem

obstáculos ao fluxo de água (Fig. 2.2). Conforme há um aumento da carga hidráulica, ocorre a redução do tamanho das bolhas e maior facilidade para sua saída dos poros. Nesta perspectiva, quando um solo possui alta sucção mátrica (baixa quantidade de água), seu coeficiente de permeabilidade é baixo (Fredlund & Rahardjo, 1993). Há varias equações que representam o coeficiente de permeabilidade em função da sucção mátrica (Gardner, 1958; Brooks & Corey, 1964; Kunze *et. al.*, 1968).

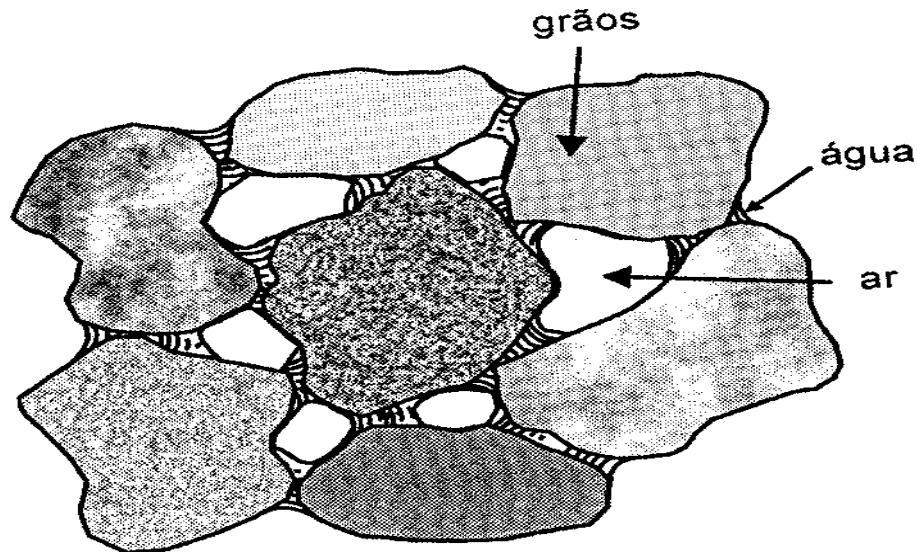


Figura 2.2 - Disposição das bolhas oclusas no esqueleto de solo (Pinto, 2000).

O tipo de granulometria do solo também influencia no índice de vazios e, conseqüentemente, na permeabilidade do solo. Sendo assim, solos mais argilosos possuem permeabilidade (K) em torno de 10^{-8}m.s^{-1} , enquanto que solos arenosos possuem K na ordem de 10^{-3}m.s^{-1} (Lambe e Whitman, 1970). A permeabilidade não depende só de vazios do solo, mas da disposição das partículas de tamanho argila. Para solos coesivos, as partículas do solo podem estar estruturadas de duas formas: floculada ou dispersa. A situação floculada favorece um maior fluxo em relação a estrutura dispersa das partículas (Figs. 2.3 a e b).

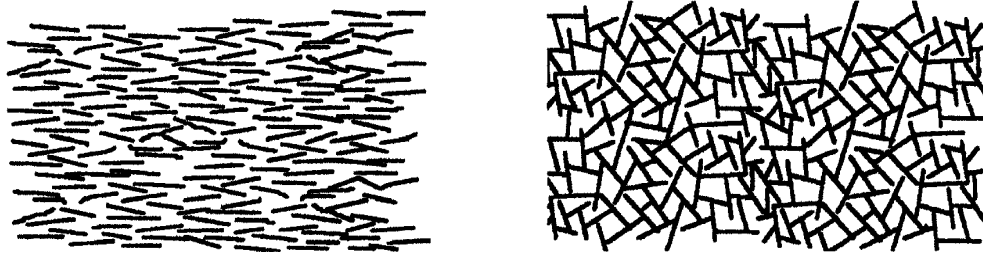


Figura 2.3 - Estrutura dispersa (a)

Estrutura floculada (b).

Os solos quando compactados em condições abaixo da umidade ótima de compactação, ou seja, no ramo seco, a disposição das partículas estão floculadas, permitindo maior passagem de água do que quando compactada no ramo úmido (disposição dispersa), ainda com mesmo índice de vazios (Pinto, 2000).

2.2.3 - Influência dos Parâmetros Físico-Químicos na Condutividade Hidráulica

A percolação no solo por hidrocarbonetos geralmente ocorre em conjunto com a água pluvial. Esta percolação de hidrocarbonetos com água depende da natureza dos compostos orgânicos, os quais podem influenciar na permeabilidade de barreiras de solo compactado. Desta forma, pode-se considerar duas classes de hidrocarbonetos quanto à solubilidade:

1. Compostos orgânicos que são insolúveis em água; isto inclui a Fase Líquida Não Aquosa Densa (FLNAD) e a Fase Líquida Não Aquosa Leve (FLNAL).
2. Orgânicos que são solúveis em água.

A solubilidade é geralmente controlada pela polaridade, sendo que para moléculas com a mesma função orgânica decresce com o tamanho. Substâncias não polares ou fracamente polares dissolvem em solventes semelhantes. Portanto, compostos altamente polares dissolvem em solventes polares como a água. A polaridade ou momento de dipolo é proporcional a constante dielétrica, ϵ .

Sendo assim, compostos com alta constante dielétrica (valores de 80 para água, 34 para o metanol), dissolvem íons, pela hidratação das espécies dissociadas. Na superfície dos argilominerais a água adsorvida forma a dupla camada (figs. 2.4 e 2.5), reduz a força de interação entre as cargas negativas das partículas de argila e os cátions na solução coloidal. Hidrocarbonetos hidrofóbicos possuem baixa ϵ (Fig. 2.7), provocando assim o fenômeno de

colapso da dupla camada elétrica. Este colapso ocorre devido a contração da dupla camada pelo efeito de atração dos contra-íons, que estão mais próximos da carga superficial dos argilominerais, favorecendo a floculação (Fig. 2.6) e, conseqüentemente, o aumento da permeabilidade em função do aumento no espaço do poro (Mesri & Olson, 1971; Fernandez & Quigley, 1985 e 1988).

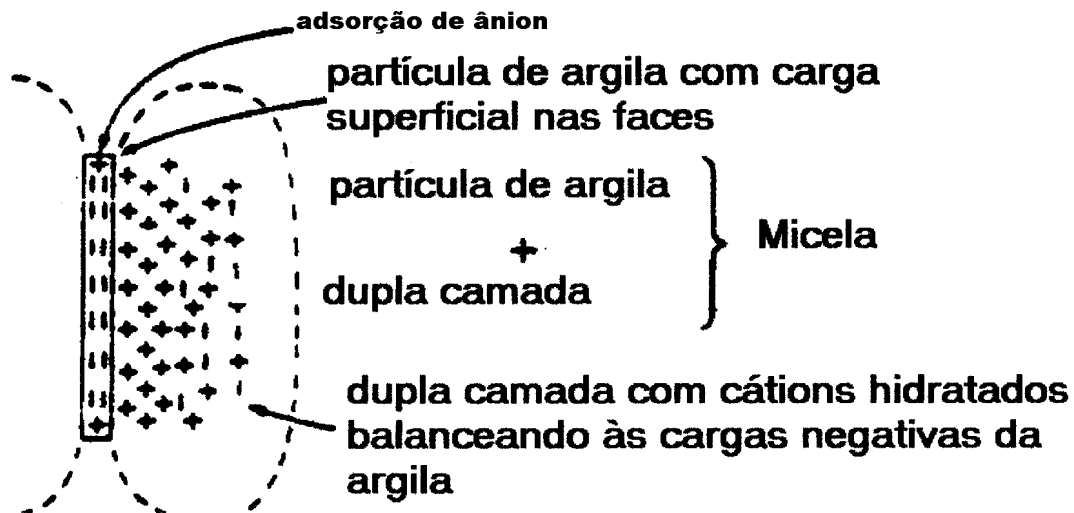


Figura 2.4 - Natureza da micela de argila e água (Rowe *et al.*, 1995).

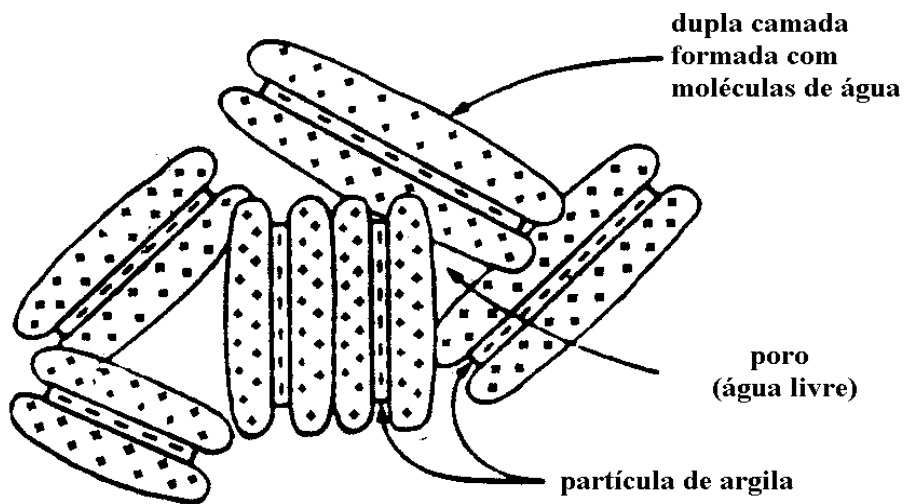


Figura 2.5 - Estrutura do sistema solo-água (Rowe *et. al.*, 1995)

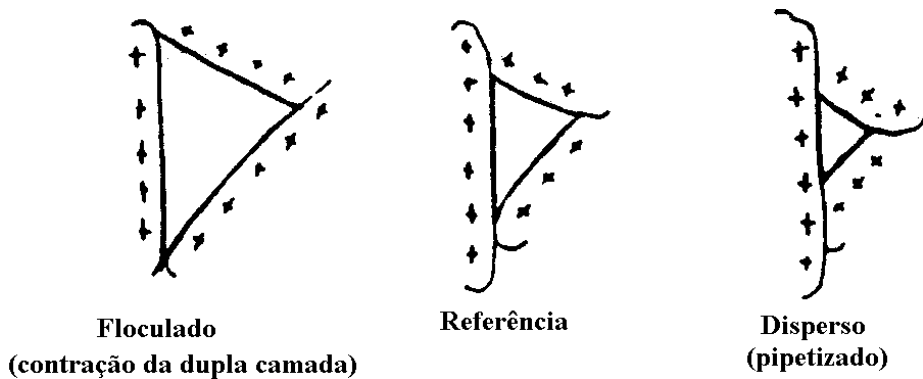


Figura 2.6 - Mostra os efeitos de floculação e dispersão no poro espaço para razão de vazios constante (Rowe *et al.*, 1995).

Estas interações de contração e expansão da dupla camada tem sido amplamente estudada em trabalhos de condutividade hidráulica, permeada por hidrocarbonetos puros ou associados ao churume em barreiras de solo compactado (Fernandez & Quigley, 1990; Rowe *et al.*, 1995).

A teoria do potencial de Goy-Chapman, que trata da parte interna da dupla camada, é adequada para o entendimento do comportamento da dupla camada nas aplicações de transporte de comtaminantes na prática de geotécnia ambiental. A distribuição do potencial elétrico na dupla camada (de cátions e água) ao redor das cargas negativas da superfície das argilas pode ser calculado como segue:

$$\psi_x = \psi_o^{-kx} \quad (2.14)$$

Onde:

ψ_x = potencial a uma distância x da partícula de argila.

ψ_o = potencial na superfície da partícula de argila.

$$K = \left[\frac{8\pi e \sum n_i z_i^2}{\epsilon \kappa T} \right]^{1/2}$$

ϵ = constante dielétrica

κ = constante de Boltzmann

T = Temperatura absoluta

e = carga elementar (4.803×10^{-10} esu)

n_i = número de íons por unidade de volume de poro fluido

z_i = valência dos cátions

O efeito da redução da dupla camada com a diminuição da constante dielétrica pode ser visualizado na Fig. 2.7. A dupla camada constituída de cátions monovalentes diluídos em água pode sofrer redução de 100 nm para 15 nm (benzeno) com a mudança de fluido em função da floculação (Van Olphen, 1977).

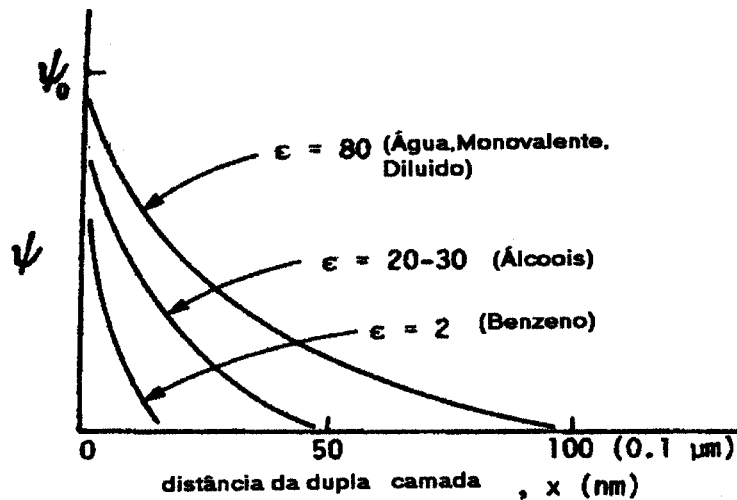


Figura 2.7 - Potencial elétrico ψ , em função da distância da partícula de argila para variados valores de constante dielétrica ϵ (Fernandez & Quigley, 1985; Rowe, *et al.*, 1995).

O aumento do espaço poroso devido a contração da dupla camada (colapso), reflete no comportamento físico do solo (Fernandez & Quigley, 1985). A condutividade hidráulica pode aumentar sensivelmente com a mudança do fluido (Fig. 2.8).

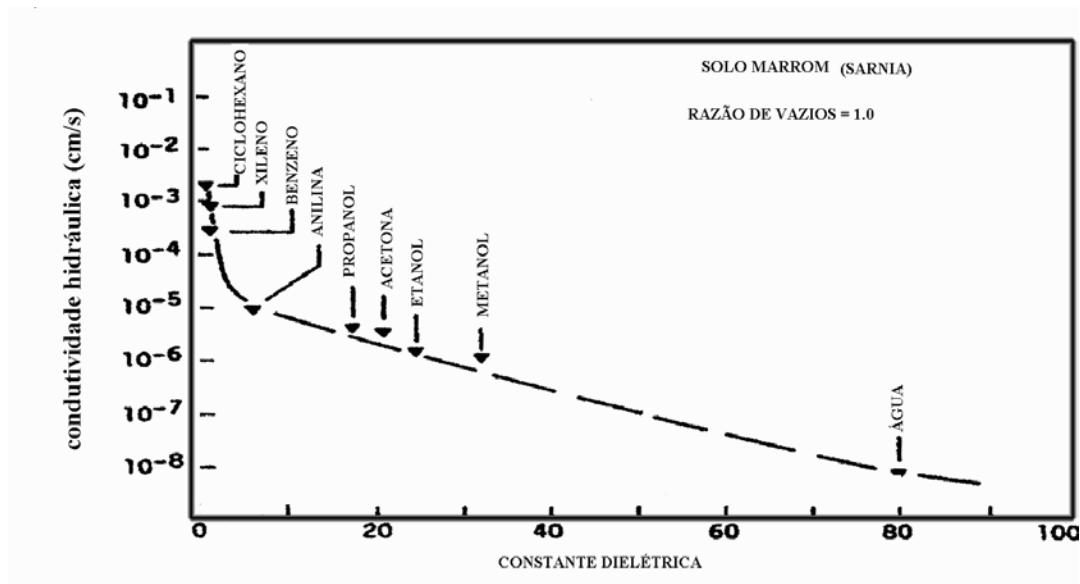


Figura 2.8 - Condutividade hidráulica versus constante dielétrica para razão de vazios constante (Fernandez & Quigley, 1985).

A viscosidade é um outro fator físico-químico que pode afetar na condutividade hidráulica e na permeabilidade intrínseca. Vários testes realizados por Fernandez e Quigley (1988), demonstram que até 60% de etanol e/ou dioxano diluídos em água gera um decréscimo na permeabilidade devido à elevada viscosidade das soluções. Quando se utilizam concentrações acima de 60%, aumentam as concentrações de etanol e dioxano em água baixando a viscosidade dos fluidos, e a permeabilidade passa a aumentar. Isto ocorre pelo colapso da dupla camada. Então, tem-se dois processos químicos agindo dinamicamente. A medida que se tem baixas concentrações de etanol ou dioxano em água favorece o efeito da viscosidade, já quando os líquidos orgânicos estão em maior concentração, o efeito de colapso predomina sobre o efeito da viscosidade promovendo aumento de K.

As partículas de argila com carga negativa nos solos tropicais, possuem água adsorvida na superfície. Estes materiais são chamados de colóides com carga superficial eletrostática. Devido ao intemperismo, as cargas superficiais são parcialmente neutralizadas em função das pontes de argila e dos oxi-hidróxidos de Al e Fe (goethita, gibbissita, hematita) amorfos, que possuem propriedades eletrostáticas agindo como agente cimentante nos solos. A pequena carga residual restante é ocupada por cátions adsorvidos, que podem interagir com matéria orgânica (carga negativa) do solo, formando complexos entre metais adsorvidos nas superfícies dos argilominerais formando colóides de partículas de argila agregada (Sposito, 1984). Dessa forma,

cargas que geram acidez são provenientes de fraturas nas argilas 1:1 (caulinita), dos cátions das argilas 2:1 que possuem substituição isomórfica ou proveniente dos sítios ácidos da matéria orgânica existente no solo (Kiehl, 1979).

2.3 - PROCESSOS DE ATENUAÇÃO

A atenuação no transporte de contaminantes orgânicos pelo solo depende da adsorção química, por influência das cargas superficiais nas partículas de argila ou pela matéria orgânica constituinte do solo. A outra forma de atenuação pode ser biológica, através da mineralização da matéria orgânica ou pela degradação dos contaminantes, gerando metabólitos.

Para que haja processo de adsorção de compostos hidrofóbicos como a gasolina, pelo solo, deve se explicitar os fatores do meio poroso não saturado, que influenciam na interação contaminante e solo.

Estudos em solo arenoso não saturado, com ar seco e baixa umidade, usando a técnica de “cryo-scanning” demonstraram que quanto maior a quantidade de matéria orgânica maior é a saturação residual da gasolina nos poros. Um aumento na densidade do solo também promove maior saturação de gasolina nos poros. A presença de água residual efetiva na superfície dos solos dificulta a adsorção por parte da gasolina, sendo independente da densidade do solo. A água interage melhor com o solo ocupando os poros, dificultando a acessibilidade da gasolina pelo solo (Hayden *et. al.*, 1997).

Solos com grandes poros interconectados em meio poroso não saturado promovem certo aumento na volatilização passiva da fase imissível, no fluxo difuso. No entanto, solos com 20 a 30 % de água reduzem a volatilização (Gidda *et al.*, 1999).

2.3.1 - Papel da Matéria Orgânica

A matéria orgânica no solo é responsável tanto pela mobilidade como pela retenção de compostos no solo. Ela pode ser dividida em matéria não humificada e humificada. As substâncias não humificadas são compostas por vegetais em decomposição devido à ação de biomassa e das características da atividade do solo. Os compostos mais encontrados na fração não humificada do solo são carboidratos, aminoácidos, proteínas, lipídios, ácidos nucleicos e lignina

(Stevenson, 1994). Estes compostos são sujeitos a degradação e reações de decomposição (inclusive em situações anaeróbias), que podem ser adsorvidos na forma de complexo por componentes inorgânicos do solo como os óxidos de Fe e Al e os argilominerais.

A fração humificada é conhecida como humos, ou compostos húmicos, sendo produto da síntese da decomposição de plantas e resíduos de animais no solo com e sem a ação de microorganismos. O processo de formação é chamado de humificação.

O termo ácido húmico foi designado por Berzelius em 1830. A fração húmica pode ser dividida em:

- Ácido húmico, fração solúvel em bases.
- Ácido fúlvico, fração solúvel em água.
- Humina, parte inerte e insolúvel.

Atualmente os compostos húmicos são caracterizados como substâncias amorfas coloidais polidispersas, com cor amarela e marrom-preto, com peso molecular relativamente alto. Felbeck (1965) acreditava que os termos ácido fúlvico e húmico não eram adequados por serem heterogêneos na natureza, entendiam que estes termos representavam apenas a descrição de métodos de extração. Stevenson (1994) opinava que dependendo da relação dos átomos de C, O e acidez e o grau de polimerização pode mudar peso molecular do ácido húmico. Lobartini et al. (1997), indica que ácido húmico pode ter composição mais homogênea que previamente esperado.

Farias *et al.* (1999), em estudo de horizonte superficial de solo tropical do cerrado do DF, encontrou correlação inversa entre pH e matéria orgânica com a profundidade. O perfil apresentava valores de pH crescentes com a profundidade, correlacionados aos teores de matéria orgânica decrescente.

Como o ácido fúlvico (FA) é solúvel em água, pode gerar um fracionamento de maior quantidade deste em profundidade e maior quantidade de ácido húmico (HA) na superfície, gerando modificações no processo de adsorção.

A adsorção de compostos hidrofóbicos por parte da matéria orgânica em perfil de solo depende da composição, conformação e acessibilidade da matéria orgânica em solos. O aumento de FA em profundidade e o aumento da relação FA/HA reflete no aumento da hidrofilicidade (maior interação com água), da matéria orgânica em profundidade e redução na adsorção de

compostos hidrofóbicos. O acréscimo da área superficial promovido pelo aumento de óxidos de ferro e argilas pode não contribuir para sorção de compostos hidrofóbicos, pois reduzem a adsorção por alterar a configuração da matéria orgânica e/ou a acessibilidade (Njoroge *et al.*, 1998).

2.3.2 - Isotermas de Adsorção

O contato de um composto volátil, vapor ou líquido com uma superfície sólida gera uma partição de parte deste composto, que fica ligado à superfície na forma de uma ou várias camadas adsorvidas. O sólido é geralmente chamado de adsorvente e o volátil, é o adsorbato. É possível que ocorra também uma adsorção uniforme no interior do sólido, e como nem sempre é possível distinguir experimentalmente adsorção de absorção, o termo genérico sorção é usado às vezes para descrever o fenômeno genérico de retenção de moléculas ou íons em sólidos (Shaw, 1975).

Nos solos, o termo retenção refere-se à capacidade de um solo de reter uma molécula orgânica ou íons, evitando que ela se mova tanto dentro como para fora da matriz do solo. Desta forma, retenção se refere principalmente ao processo de sorção, mas também inclui absorção na matriz e na fração biológica do solo, plantas, microorganismos e matéria orgânica evoluída (Oliveira Jr., 2002).

A intensidade ou grau de adsorção no equilíbrio depende da temperatura, pressão e da área da superfície efetiva do sólido. Os melhores adsorventes são sólidos altamente porosos como carvão, sílica-gel, zeólitas (peneiras moleculares), e minerais com estrutura 2:1 (grupo das esmectitas) e pós finamente divididos (argilominerais).

Os argilominerais e a matéria orgânica do solo (adsorvente), pode adsorver moléculas orgânicas (adsorbato) fracamente ou fortemente dependendo da força de interação entre adsorvente-adsorbato. As fortes interações são indicativas de adsorção química ou quimissorção, que são ligações covalentes ou ligações eletrostáticas entre molécula e superfície. A adsorção química só é possível ocorrer em mono-camada molecular. Este processo pode exigir uma energia de ativação, sendo relativamente lento e pouco reversível. Já na adsorção física, a interação é fraca (ocorre com compostos hidrofóbicos da gasolina); as ligações são de baixa energia (<10 kcal/mol de adsorbato), o equilíbrio é atingido rapidamente, já que não há energia de ativação, o processo é facilmente reversível. Existe possibilidade de adsorção física em

camadas múltiplas. As forças de ligação que agem na adsorção física são as de London e van der Waals (McBride, 1994).

As forças atrativas de van der Waals existem entre moléculas neutras, que também se originam de interações elétricas. Podem ocorrer de três formas:

1. Duas moléculas com dipolos permanentes se orientam mutuamente de tal maneira que resulta, ao final, numa atração.
2. Moléculas polares induzem a formação de dipolos em outras moléculas, provocando também o surgimento de uma atração.
3. Existem também forças atrativas entre moléculas apolares. Essas forças atrativas universais (conhecidas como forças de dispersão) foram explicadas pela primeira vez por London (1930), e são devidas à polarização provocada em uma das moléculas ligantes pela flutuação das distribuições de cargas na molécula vizinha, e vice-versa. Exceto em materiais altamente polares, essas forças de dispersão de London explicam quase todas as atrações do tipo van der Waals realmente operantes (Castellan, 1986).

A avaliação da sorção é feita por meio da estimativa de coeficientes de partição entre solo e solução de equilíbrio, denominada de coeficiente de adsorção ou constante de adsorção. O coeficiente de sorção K_d , pode ser determinado pela relação:

$$K_d = \frac{C^*}{C} \quad (2.15)$$

Onde C^* e C representam, respectivamente, as concentrações do contaminante sorvido pelo solo e a concentração do contaminante que permanece em equilíbrio em solução. O K_d , na maioria dos casos, não é suficientemente exato para descrever a sorção de um determinado composto contaminante numa faixa ampla de concentrações. A relação da concentração de equilíbrio em relação à concentração de material sorvido pelo solo a uma dada temperatura constante, é chamada de isoterma de adsorção.

As isotermas de adsorção foram desenvolvidas a partir dos mecanismos de adsorção propostos traduzidos em expressões matemáticas, que se adaptaram as diferentes isotermas

experimentais. As equações de isotermas usadas com frequência são as de Langmuir, Freundlich, e Brunauer, Emmett e Teller (BET).

A isoterma de Freundlich é uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Esta isoterma tem sido a mais utilizada para descrever o fenômeno de sorção no solo. A sua maior utilização se deve a facilidade de resolver a equação e por considerar a multicamada de moléculas adsorvidas. A equação de Freundlich pode ser descrita como segue:

$$C^* = K_d C^b \quad (2.16)$$

Onde:

C^* = massa do composto adsorvido pelo solo (μg de adsorvente por g de adsorbato)

C = concentração da solução de equilíbrio (μg do composto por litros de solução)

b = constante

K_d = inclinação da reta ou coeficiente de distribuição entre fase líquida e sólida.

O comportamento da isoterma pode ser não linear quando simplesmente se plota C^* em função de C (Fig. 2.9).

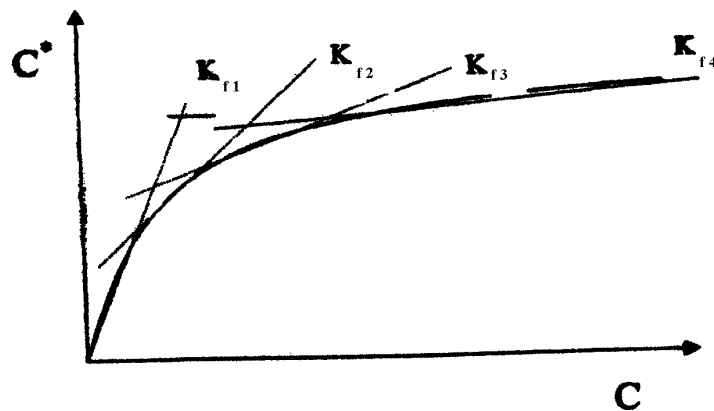


Figura 2.9 - Isoterma de adsorção com comportamento não linear.

A equação Freundlich não linear pode se tornar linear utilizando o gráfico bilog. As constantes K_f e b podem ser determinadas pela expressão de linearização a seguir:

$$\text{Log}C^* = \text{Log}K_f + b \text{log} C \quad (2.17)$$

Neste novo ajuste $\log K_f$ é a interseção da reta com o eixo das ordenadas. O coeficiente b leva em conta a não linearidade da isoterma e pode ser escrito como $b = 1/n$. Quando $1/n = 1$ o comportamento é linear, então K_d e K_f se equivalem. Entretanto, quando $1/n$ se desvia de 1, o K_d se torna específico para a concentração na qual ele foi determinado, então K_f se torna mais adequado para descrever a sorção (Fig. 2.10).

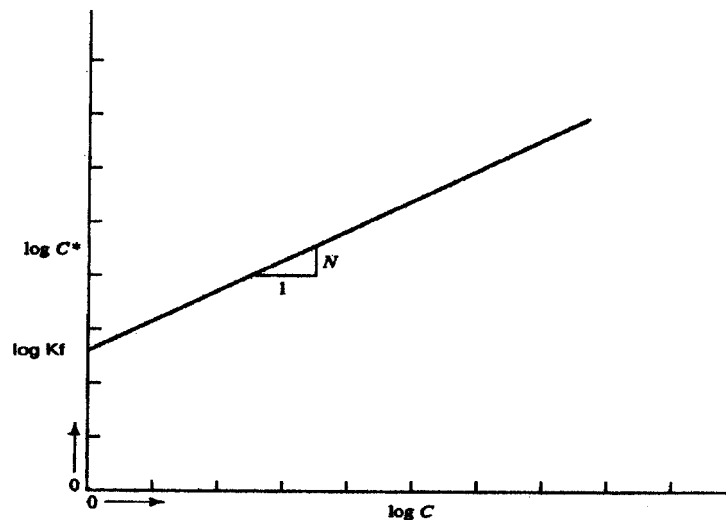


Figura 2.10 - Linearidade da isoterma de Freundlich.

A contribuição da matéria orgânica para sorção no solo é de extrema importância. Então criou-se um novo coeficiente de adsorção padronizado para o teor de carbono orgânico (CO), no solo. A padronização de K_f ou K_d para o teor de CO é feito pela relação abaixo:

$$K_{MO} = \frac{K_f \times 100}{\%MO} \quad (2.18)$$

$$K_{OC} = K_{MO} \times 1,724 \quad (2.19)$$

Nesta equação, MO é o teor de matéria orgânica, que pode ser convertido em CO pela constante 1,724. Esta conversão é conhecida às vezes como f_{oc} (Murphy *et al.*, 1990).

A isoterma de Freundlich é limitada quando a concentração (ou pressão) do adsorvente é muito alta (Castellan, 1986).

Após ter abordado a natureza dos compostos BTEX, serão apresentados os mecanismos de transporte da gasolina.

2.4 - COMPORTAMENTO DOS HIDROCARBONETOS DA GASOLINA NO SOLO

Nos solos de textura fina da região dos cerrados as partículas não se arranjam de maneira compacta, em função do alto grau de agregação que possibilita a formação de vazios no solo (Cardoso, 1995). Especialmente no Distrito Federal, os latossolos, apesar de serem bastante porosos e permeáveis, tendem a ser fortemente argilosos, com teores de argila entre 20-70% (Embrapa, 1978).

O comportamento da gasolina no meio poroso irá depender das propriedades físico-químicas, da mineralogia e da matéria orgânica do solo (Hayden *et al.*, 1997; Njoroge *et al.*, 1998). Dessa forma, haverá diferentes possibilidades tanto de infiltração quanto de interação dos contaminantes com as partículas do solo. O fluxo dos produtos poderá se dar em: fluxo aquoso, quando o meio de transporte é a água e os produtos em estados líquido, sólido ou gasoso encontram-se dissolvidos na fase aquosa (compostos hidrofílicos); e fluxo não aquoso ou fluxo da fase líquida não aquosa (FLNA), que ocorre quando os produtos não são solúveis em água, formando uma bifase, onde os hidrocarbonetos são os produtos imiscíveis, ou seja, compostos hidrofóbicos (Rowe *et al.*, 1995).

Os componentes da gasolina são considerados compostos da fase líquida não aquosa leve (FLNAL), por possuírem densidade menor que a da água. O transporte desses compostos através da zona não saturada e saturada é intimamente dependente da quantidade de FLNAL liberada no meio.

Quando um volume pequeno de FLNAL flui pela zona não saturada, migra até atingir o estado de saturação residual (SR). Este estágio de SR é definido como o volume de hidrocarbonetos armazenados nos poros em relação ao volume total de poros. Parte das substâncias da gasolina contida nos poros da zona não saturada podem volatilizar facilmente por existir pouca água nos poros e uma maior quantidade de ar, situação comum em clima tropical. Nesta situação, há uma partição de modo que uma porção do volátil fica adsorvida no solo e outra

vai para a atmosfera ou se difunde até uma zona próxima do aquífero, onde se dissolve na água, retomando à fase líquida (liquefação). Caso ocorra infiltração de água da chuva ou flutuação no nível freático pode haver lixiviação da gasolina da matriz do solo. Os compostos mais solúveis como benzeno, tolueno e xileno são transportados com maior facilidade até a zona saturada por estarem dissolvidos na água de infiltrações. Estas substâncias dissolvidas formam uma pluma de contaminantes, que se propaga por difusão e/ou advecção.

No caso de um grande volume de FLNAL ser liberado, este se desloca no sentido da franja capilar próxima à zona saturada. Os componentes solúveis do FLNA atravessam e ultrapassam os componentes menos solúveis. No topo da franja capilar, onde a água satura um grande volume de poros, o material acumulado causa uma elevada redução na permeabilidade relativa do FLNAL. Impedido de mover-se para baixo em função da sua baixa densidade, o FLNAL tende a se espalhar lateralmente sobre o topo da franja capilar, fazendo com que este comece a fluir na mesma direção da água subsuperficial.

Já o derramamento contínuo de FLNAL na zona não saturada favorece uma condutividade hidráulica progressiva, até que se acumulem na interface da zona saturada. Este fluxo, quando cessa o volume acumulado, mantém o movimento descendente até atingir a saturação residual, onde não pode mais avançar (Béraud & Gatellier, 1996; Hayden *et al.*, 1997).

As barreiras geológicas podem ser consideradas de aplicação tecnológica como contenções ao redor dos tanques de combustíveis nos postos. Estas camadas impermeabilizantes não evitam a total passagem do fluido contaminante, mas pode reduzir drasticamente a velocidade de fluxo.

2.5 - LINERS

“Liners” são considerados barreiras geológicas ou tapetes de estanqueidade, que podem estar dispostas em posições horizontais ou inclinadas. Estas barreiras são formadas por camadas compactadas de espessura em torno de um metro, compostas por argilas e siltes argilosos (Acar e Seals, 1984; Daniel, 1987), pela mistura solo-betonita (Chapuis *et al.*, 1992) ou por geomembranas (Koerner & Daniel, 1993).

Experiências de permeabilidade com solos argilosos indicam que a compactação na umidade ótima produz menos fraturas e macroporos no solo. No entanto, pode gerar complicados processos de interação química nos micro canais de fluxo (Mitchell *et al.*, 1965).

Aplicação de efetiva tensão estática ($\sigma'_v = 0$) no teste de condutividade hidráulica de solo compactado representa situação conservativa (Foreman and Daniel, 1986). Nos trabalhos que usam como efluente hidrocarbonetos polares sob tensão vertical de arraste variando de 3 a 225 kPa, induz uma percolação. Esta tensão pode promover efeito físico de consolidação causado pela interação do permeante e solo através do efeito de colapso da dupla camada do efluente (Fernandez & Quigley, 1988).

Segundo Rowe *et al.* (1995), para possuírem um bom desempenho, os liners de argila compactada devem apresentar permeabilidade em torno de 10^{-10} m/s. Este baixo fluxo está normalmente associado à presença de argilominerais e um mínimo de 15 a 20% de partículas com tamanho menor que $2\mu\text{m}$, além de um índice de plasticidade maior que 7%, atividade acima de 0,3 e capacidade de troca de cátions (CTC) de 10 meq /100 g de solo.

A condutividade hidráulica na faixa de 10^{-10} m/s se torna negligenciável fazendo com que o fluxo de massa seja governado preferencialmente pela difusão molecular e não pela advecção e dispersão mecânica.

Entretanto, para que haja um baixo fluxo de massa através do solo por difusão em água pura, deve-se considerar as seguintes características do solo: fluxo tortuoso ao redor das partículas, viscosidade alta, pequeno volume de fluido por fluxo (porosidade, n , ou água volumétrica contida, θ), desequilíbrio elétrico, retardo devido à sorção mineral ou orgânica. A matéria orgânica natural do solo tem demonstrado ser eficiente no processo de sorção de hidrocarbonetos hidrofóbicos, que são também encontrados na gasolina (Chiou *et al.*, 1983; Karickhoff *et al.*, 1979; Schwarzenbach *et al.*, 1993). Esta sorção da matéria orgânica do solo por hidrocarbonetos hidrofóbicos é dependente da composição e morfologia, que podem variar de um tipo de solo para outro (Garbarini & Lion, 1986; Grathwohl, 1990).

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo apresenta os critérios de escolha dos solos estudados nesta dissertação e as suas descrições de campo, além das metodologias aplicadas para caracterização destes materiais nos aspectos físico, químico, mineralógico e micromorfológico.

3.1 - CRITÉRIOS DE ESCOLHA DOS SOLOS ESTUDADOS

Os solos estudados são típicos da região do Distrito Federal. O objetivo principal para a escolha destes materiais foi analisar a grande diversidade de propriedades químicas, mineralógicas, físicas e estruturais existentes nestes solos e, desta forma, compreender a influência dos diferentes componentes encontrados.

Foram selecionadas três amostras de solo. A primeira amostra pode ser caracterizada por possuir um grande teor de oxi-hidróxidos de Fe e Al e por ser pobre em matéria orgânica. As outras duas amostras fazem parte de um mesmo perfil de solo, porém coletadas em horizontes distintos. Estas se caracterizam pela importante variação do teor de matéria orgânica no interior do perfil e por serem pobres em oxi-hidróxidos de Fe e Al.

Assim, a partir destes materiais selecionados, procurou-se verificar a influência da matéria orgânica e dos oxi-hidróxidos de Fe e Al no processo de adsorção e, conseqüentemente, analisar o desempenho destes solos como liners de argila como barreiras ao fluxo de hidrocarbonetos de gasolina.

3.1.1 - Descrição de campo

Para os dois perfis de solo em que se coletaram as três amostras, empregaram-se em campo duas diferentes terminologias de descrição de perfis de intemperismo. A primeira classificação apresentada foi a do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (1999), utilizada para diferenciar os dois solos estudados (classificação do tipo de solo). A segunda, complementar, foi a classificação de Pastore (1995), para delimitação dos horizontes (classificação vertical do material).

A Tabela 3.1 apresenta a localização dos dois pontos de coleta em coordenadas geodésicas, obtidas com GPS da marca Magellan, modelo 2000 XL e cujo *Datum* foi o *SAD 69*. A Figura 3.1 apresenta o mapa de localização dos pontos de coleta.

Tabela 3.1 - Localização dos pontos de coleta dos solos estudados.

SOLOS	COORDENADAS GEODÉSICAS
Latossolo Vermelho	15 ^o 45'56" S 47 ^o 52'20" W
Gleissolo	15 ^o 35'24" S 47 ^o 43'12" W

3.1.2 - Solo com grande teor de oxi-hidróxidos de Fe e Al e pobre em matéria orgânica

Este solo está situado no Campo Experimental de Fundações e Ensaio de Campo do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Brasília, localizado no próprio Campus (Tabela 3.1 e Figura 3.1). Trata-se na realidade de um solo Laterítico, de cor vermelha, coletado na profundidade de 4 m. Possui textura silto-argilosa, grande quantidade de agregados granulares e pequenos poros. Visualmente é homogêneo e isótropo, sem a presença de descontinuidades.

Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (1999), este solo pertence à classe do Latossolo Vermelho Escuro. Em relação à definição do horizonte a partir da classificação de Pastore (1995) é denominado de Horizonte Laterítico.

3.1.3 - Solo com importante variação do teor de matéria orgânica no perfil e pobre em oxi-hidróxidos de Fe e Al

Este solo está situado próximo ao Córrego Sarandi, no Campo Experimental da EMBRAPA-CERRADOS, localizado em Planaltina - DF (Tabela 3.1 e Figura 3.1). Trata-se de um solo hidromórfico com perfil bastante distinto em função da profundidade. Apresenta horizonte superficial bastante rico em matéria orgânica (primeiros 50 cm), caracterizado por possuir cor negra, textura argilo-siltosa e pequena quantidade de agregados. Visualmente é homogêneo e isótropo, sem a presença de descontinuidades, porém pequenas raízes estão presentes. O horizonte subsuperficial é caracterizado por possuir cor cinza clara, com teor de matéria orgânica bastante inferior ao horizonte anterior. A textura é siltosa e apresenta pequena quantidade de agregados. Visualmente é homogêneo e isótropo.

Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (1999), este solo pertence a classe dos Gleissolos. Foram coletadas duas amostras de solo neste perfil: a primeira no horizonte superficial (horizonte A), na profundidade entre 20 e 30 cm, definido pela classificação de Pastore (1995) como Horizonte de Solo Orgânico. A segunda amostra foi coletada no horizonte subsuperficial (Horizonte B), na profundidade de 80 cm, definido pela classificação de Solos (1999) como Gleissolo háplico.

Os solos estudados receberam no campo uma identificação, que foi mantida nas análises laboratoriais e em toda redação desta dissertação. Para efeito de padronização será descrita a classificação com sua respectiva designação adotada neste trabalho (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 . Tipos de solo e suas designações adotadas neste trabalho.

SOLO	DESIGNAÇÃO
Horizonte Laterítico do Latossolo Vermelho	Laterítico
Horizonte A do Gleissolo háplico	Glei A
Horizonte B do Gleissolo háplico	Glei B

3.2 - ANÁLISES QUÍMICAS

Este sub-item apresenta as metodologias da caracterização química, que envolvem os experimentos de pH, CTC, química total, determinação da matéria orgânica, ensaio de sorção molecular do benzeno e gasolina e a técnica de cromatografia (Apêndice C).

3.2.1 - Determinação do pH (H₂O e KCl)

O potencial hidrogeniônico (pH) dos solos é de grande importância neste estudo, pois este é um fator que influencia fortemente a agregação das partículas e, conseqüentemente, a distribuição estrutural entre os vazios e sólidos do solo.

O método utilizado foi o potenciométrico, cuja determinação do pH é quantitativa e mede somente a concentração efetiva ou ativa do hidrogênio. O aparelho empregado denomina-se potenciômetro (pH-metro); com um eletrodo de vidro combinado (junção dupla) com eletrodo de referência de Ag / AgCl. O princípio do aparelho é baseado na concentração dos íons de

hidrogênio na solução do solo, com a qual o eletrodo está em contato, criando um potencial através da membrana de vidro. Este potencial é medido contra o eletrodo de referência e o aparelho indica a concentração de hidrogênio na solução do solo, em valores de pH.

O pH foi determinado a partir de dois líquidos extratores, água destilada e KCl 1 mol l^{-1} , do seguinte modo:

- Em um copo plástico de 50 ml, foram colocados 10 ml de solo e 25 ml de água destilada ou 25 ml de KCl 1 mol l^{-1} ;
- Em seguida, agitou-se com um bastão ou colocou-se em agitador por 5 min;
- Após a agitação a amostra permaneceu em repouso por 1 h, procedendo-se após as leituras em pH-metro, nunca excedendo o prazo de 3 h.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Química de Solos da EMBRAPA/Cerrados.

A diferença aritmética entre o pH em solução de KCl 1 mol l^{-1} e em água destilada, conhecida como ΔpH , pode ser positiva ou negativa. O fato do resultado se mostrar positivo, indica que na amostra ocorre uma predominância de oxi-hidróxidos de Fe e Al. Na situação inversa, ou seja, quando o resultado se apresenta negativo, significa que ocorre na amostra um predomínio de argilas silicatadas (Kiehl, 1979).

3.2.2 - Determinação de Matéria Orgânica

Para determinação da matéria orgânica realizou-se previamente a extração via úmida pela oxidação com dicromato de potássio em meio sulfúrico, empregando como fonte de energia o calor desprendido do ácido sulfúrico e/ou aquecimento. O excesso de dicromato, após a oxidação foi titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr). O procedimento adotado foi o seguinte:

- Utilizou-se aproximadamente 20 g de solo, triturou-se em almofariz e passou-se em peneira de nº 80 (malha de 0,180 mm);
- Pesou-se 0,5 g do solo triturado e colocou em erlenmeyer de 250 ml;
- Adicionou-se 10 ml (pipetados) da solução de dicromato de potássio 0,2 mol l^{-1} . Incluiu-se um branco com 10 ml da solução de dicromato de potássio e anotou-se o volume de sulfato ferroso

amoniacal gasto na titulação (o ponto final da titulação quando a cor azul desaparecer, cedendo lugar à verde);

- Colocou-se um tubo de ensaio de 25 mm de diâmetro e 250 mm de altura, cheio de água, na boca do erlenmeyer, funcionando este como condensador;
- Aqueceu-se em placa elétrica até a fervura branda, durante 5 min;
- Deixou-se esfriar e adicionou-se 80 ml de água destilada, medido com proveta, 2 ml de ácido ortofosfórico (H₃PO₄ 85%) e 3 gotas do indicador difenilamina;
- Titulou-se com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,025 mol l⁻¹ até que a cor azul desaparecesse, cedendo lugar à verde;
- Anotou-se o volume gasto;
- Calculou-se o Carbono orgânico a partir da expressão:

$$C \text{ (g/kg)} = (40 - \text{volume gasto}) \times a \times 0,6 \quad (3.1)$$

onde “a” é igual a 40 / volume de sulfato ferroso gasto na prova em branco.

- Para o cálculo da percentagem de matéria orgânica, multiplica-se o resultado do carbono orgânico por 1,724. Este fator é utilizado em virtude de se admitir que, na composição média do húmus, o carbono participa com 58%, conforme a seguinte expressão:

$$\text{Matéria Orgânica (\%)} = \frac{C \text{ (g/kg)} \times 1,724}{100} \quad (3.2)$$

Observação: Os reagentes mais complexos desta determinação podem ser obtidos das seguintes maneiras:

- a) Solução de K₂Cr₂O₇ 0,2 mol l⁻¹ em meio ácido - dissolver 39,22 g de K₂Cr₂O₇ previamente seco em estufa a 130°C por uma hora, em 500 ml de água contida em balão volumétrico de 2 litros. Juntar uma mistura, já fria, de 1000 ml de ácido sulfúrico concentrado e 500 ml de água. Agitar bem para completar o volume do balão com água.
- b) Sulfato ferroso amoniacal 0,025 mol l⁻¹ - pesar 40 g de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O e dissolve-lo em 500 ml de água destilada, adicionando-se 10 ml de H₂SO₄ concentrado, e completar o volume a um litro com água destilada.

c) Indicador de Difenilamina - dissolver 0,5 g de difenilamina em 50 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Química de Solos da EMBRAPA/Cerrados.

3.2.3 - Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A CTC do solo é definida como sendo a soma total dos cátions que o solo pode reter na superfície coloidal. Estes cátions adsorvidos podem ser removidos por soluções salinas de amônio, cálcio, bário e soluções de ácidos diluídas e, posteriormente, determinados por métodos volumétricos, de emissão ou absorção atômica.

Muitos métodos têm sido propostos para a determinação da CTC do solo, entretanto o mais utilizado parte do princípio da soma simples de bases trocáveis e a acidez titulável. Para esta dissertação aplicou-se esta técnica, realizada no Laboratório de Química de Solos da EMBRAPA/Cerrados, onde a metodologia usada é simplificada e apresentada nos itens 3.2.4 a 3.2.5.

3.2.4 - Determinação das bases trocáveis

Inicialmente utilizou-se duas técnicas de extração para a posterior determinação das bases trocáveis.

Método do KCl 1 mol l⁻¹

- Pesou-se 7,5 g de solo, colocar em erlenmeyer de 250 ml e adicionar 150 ml de solução de KCl 1 mol L⁻¹.
- Fechou-se com rolha de borracha e agitou-se com movimentos circulares, evitando-se molhar a rolha; repetiu-se essa operação várias vezes ao dia.
- Depois da última agitação, foi desfeito o montículo que se forma na parte central do fundo do erlenmeyer e deixou-se em repouso durante uma noite.

- Pipetou-se para um erlenmeyer de 200 ml duas alíquotas de 50 ml da parte sobrenadante da solução, para determinação do cálcio + magnésio trocáveis.

Método do HCl 0,05 mol l⁻¹

- Pesou-se 10 g de solo, colocou-se em erlenmeyer de 200 ml e adicionou-se 100 ml da solução de ácido clorídrico 0,05 mol l⁻¹.
- Fechou-se com rolha de borracha e agitou-se com movimentos circulares, evitando-se molhar a rolha; repetiu-se esta operação várias vezes ao dia.
- Depois da última agitação, desfez-se o montículo que se forma na parte central do fundo do erlenmeyer e deixa-se em repouso durante uma noite.
- Filtrou-se e, no filtrado, determinou-se o sódio e o potássio em Fotômetro de Chama, diretamente ou em alíquotas diluídas conforme os teores da Na⁺ e K⁺ existentes na amostra.

Determinação de Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis

A determinação destes íons trocáveis tem como princípio a extração com solução KCl 1 mol l⁻¹ e a determinação complexiométrica em presença do indicador negro de eriocromo. O procedimento consiste em:

- em uma das alíquotas de 50 ml obtidas na extração com KCL 1 mol L⁻¹, adicionou-se 3 gotas de azul de bromotimol (pH 6,0 - 7,6) e titulou-se com solução de NaOH 0,010 mol l⁻¹, até a coloração verde-azulada persistente;
- adicionou-se 1 gota de água de bromo para eliminar o azul de bromotimol;
- adicionou-se 3 ml do coquetel tampão e 4 gotas do indicador negro de eriocromo e titulou, imediatamente, com solução de EDTA 0,01 mol l⁻¹, até viragem da cor vermelho-arroxeadada para azul puro ou esverdeada (com esta titulação são determinados conjuntamente (Ca²⁺ e Mg²⁺);
- anotou-se o volume de EDTA gasto, onde:

$$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \text{ (cmol/kg)} = \text{ml EDTA} \quad (3.3)$$

Observação: Os reagentes mais complexos desta determinação foram obtidos da seguinte maneira:

- a) Azul de bromotimol (pH 6,0 - 7,6) – Pesou-se 100 mg do indicador, colocou em um almofariz (gral), e juntou-se 1,6 ml de NaOH 0,1 mol l⁻¹, triturou bem até que o todo ficasse verde, e transferiu para balão de 100 ml e completou-se o volume com água destilada.
- b) Coquetel tampão: solução tampão pH 10 – dissolveu-se 67,5 g de NH₄Cl em 200 ml de água e colocou-se em balão aferido de 1 litro. Adicionou-se 600 ml de NH₄OH concentrado, 0,616 g de MgSO₄.7H₂O e 0,930 g de EDTA, sal dissódico. Agitou bem até dissolver e completar o volume. Verificou-se a “neutralidade” da solução em relação ao EDTA e ao magnésio, colocando-se 50 ml de água em erlenmeyer de 125 ml, 3 ml da solução tampão e 4 gotas de negro de eriocromo; a cor avermelhada deverá virar para azul puro pela adição de uma gota do EDTA 0,01 mol l⁻¹. Misturou-se 300 ml da solução tampão pH 10 com 300 ml de trietanolamina e 50 ml de cianeto de potássio a 10%, agitou-se e guardou em frasco próprio.
- c) Solução de EDTA 0,01 mol l⁻¹ – pesou-se 1,8613 g do EDTA previamente seco em estufa e dissolveu-se em água contida em balão de 1 litro, completando o volume.
- d) Indicador negro de eriocromo - dissolveu-se 100 mg do indicador em 10 ml de álcool metílico (metanol) e 10 ml de trietanolamina.

Determinação de potássio trocável

A determinação do K⁺ trocável ocorre a partir de sua extração com solução diluída de ácido clorídrico e posterior determinação por Espectrofotometria de Chama. O procedimento pode ser resumido da seguinte forma:

- Passou-se o extrato de solo obtido com HCl 0,05 mol l⁻¹ no Fotômetro de Chama, utilizando o filtro próprio do potássio;
- Fez a leitura e diluiu-se a solução caso a leitura ultrapasse a do padrão utilizado;
- Para o cálculo da percentagem do K⁺ utilizou-se a seguinte expressão:

$$K^+ (\text{cmol}_c/\text{kg}) = L \times \text{diluição} \times f_k \quad (3.4)$$

onde L = Leitura da amostra

Observação: Para a obtenção do fator f_K , preparou-se 4 soluções padrão de K^+ e Na^+ contendo 0,1 – 0,2 – 0,3 e 0,4 $cmol_c/l$, a partir de:

- a) Solução padrão de KCl e NaCl (0,1 $cmol_c/l$) – pesou-se 0,0746 g de KCl e 0,0585 g de NaCl previamente secos em estufa e dissolveu-se em HCl 0,05 $mol\ l^{-1}$ até completar o volume de 1 litro;
- b) Solução padrão de K^+ e Na^+ - pipetou-se para balões aferidos de 500 ml as seguintes quantidades da solução anterior: 50, 100, 150 e 200 ml. Completou o volume com solução de HCl 0,05 $mol\ l^{-1}$. Em seguida transferiu-se para frascos e anotou-se no rótulo as concentrações de 0,1 – 0,2 – 0,3 e 0,4 $cmol_c/l$, respectivamente.

Passou-se essas 4 soluções no fotômetro e anotou-se os valores das leituras, sendo recomendável que a leitura do padrão de 0,02 $cmol_c/l$ de K^+ e Na^+ represente exatamente a metade da escala do galvanômetro.

Traçou-se o gráfico leitura x concentração e determinando-se o fator f_K .

Determinação de sódio trocável

A determinação do Na^+ trocável ocorreu a partir da sua extração com solução diluída de ácido clorídrico e posterior determinação com espectrofotometria de chama, conforme o seguinte procedimento:

- Analisou-se o extrato de solo obtido com HCl 0,05 $mol\ l^{-1}$ no fotômetro de chama, utilizando o filtro próprio do sódio;
- Para o cálculo da percentagem do Na^+ usou a seguinte expressão:

$$Na^+ (cmol_c/kg) = L \times diluição \times f_{Na} \quad (3.5)$$

onde L = Leitura da amostra

Observação: Para a obtenção do fator f_{Na} , preparar 4 soluções padrão contendo 0,1 – 0,2 – 0,3 e 0,4 cmolc/l, conforme o item anterior, determinar a curva, ou traçar o gráfico leitura x concentração de Na^+ , para o cálculo do fator f_{Na} .

A solução padrão de sódio foi preparada isoladamente; entretanto, como as determinações dos trocáveis envolvem as duas determinações (Na^+ e K^+), uma só solução tornou-se mais prático.

Soma de cátions trocáveis (valor S)

$$S \text{ (cmol}_c\text{/kg)} = (Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+) \quad (3.6)$$

3.2.5 - Determinação da Acidez Titulável

A acidez titulável ou trocável é definida pela acidez ($H^+ + Al^{3+}$) liberada pela reação com solução não tamponada de KCl. Estas soluções não produzem acidez por dissociação de radicais carboxílicos (H^+), e assim o $H^+ + Al^{3+}$ determinados correspondem às formas trocáveis.

A determinação foi feita titulando-se com NaOH em presença de fenolftaleína como indicador. O método usado para esta dissertação foi o de $BaCl_2$ 0,1 mol l^{-1} descrito a seguir.

Método do $BaCl_2$ 0,1 mol l^{-1}

- Colocou-se 10 g de solo em erlenmeyer de 250 ml e adicionou 100 ml de $BaCl_2$ 0,1 M;
- Agitou-se em agitador mecânico por 1 hora e manualmente por 1 minuto, deixando a suspensão em equilíbrio por uma noite;
- Pipetou-se 50 ml do sobrenadante;
- Determinou-se a acidez com NaOH 0,025 N, usando 3 gotas de fenolftaleína 1% como indicador;
- Fez a prova em branco e comparou-se com o ponto de viragem do indicador;
- Para o cálculo da acidez titulável utilizou-se a seguinte expressão:

$$H^+ + Al^{3+} \text{ (cmol/kg)} = V \times 0,5 \quad (3.7)$$

onde V = volume de NaOH 0,025 mol l⁻¹ gasto na titulação.

3.2.6 - Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A CTC pode então finalmente ser calculada:

$$CTC \text{ (cmol/kg)} = (S + \text{acidez}) \quad (3.8)$$

onde: $S \text{ (cmol/kg)} = (Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+)$

$\text{Acidez (cmol/kg)} = (H^+ + Al^{3+})$

3.2.7 - Determinação química total dos elementos maiores

A composição química das amostras pulverizadas foi determinada por meio de ataque de 0,05 g de amostra e 1,5 g de hidróxido de sódio como fundente, levados em cadinho de níquel à fusão em 450°C por 40 minutos, e posterior diluição em fator 10000 em 0,2 mol l⁻¹ HCl. Os resultados foram certificados a partir da análise do padrão BG1 - Basalto, seguindo o mesmo procedimento relativo às amostras.

Os elementos Si, Al, Fe, Ti, Ca, e Mg nas soluções de ataque foram determinados por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Acoplamento Induzido (ICP/AES) marca Spectro, modelo Spectroflame FVM03. Os elementos K e Na foram quantificados por Espectrofotometria de Chama em Absorção Atômica (AAS). Estas análises foram realizados no laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UnB.

A perda ao fogo (PF) foi determinada por Análise Termogravimétrica (ATG), calculada pela diferença entre a perda total de massa, até 1200°C, e a perda devida à umidade, até 150°C. A unidade de medida da PF é em % da massa total.

3.2.8 - Extração parcial da matéria orgânica

Na extração da MO utilizou-se 15 g de solo em cápsula de porcelana com 10ml de H₂O₂ volume 30 % com agitação em bastão de vidro. Após a agitação ocorreu reação efervescente, então a cápsula foi coberta com vidro de relógio durante 1 noite.

O processo foi repetido até o completo desaparecimento da reação. Depois lavou-se de 3 a 5 vezes em água destilada utilizando funil de Büchner com filtração sobre pressão reduzida. Em seguida secou-se a temperatura ambiente, para ensaio de sorção da gasolina.

3.2.9 - Ensaio de sorção da gasolina

Este ensaio não teve o intuito de utilizar as isotermas de Fredlich. O objetivo foi verificar a influência da matéria orgânica (MO) no processo de sorção e a influência da mineralogia. Para isto realizou-se experimento de sorção da gasolina com amostras tratadas via oxidação da MO e natural (sem extração). A sorção utilizou 2g de solo com 25 ml de gasolina acondicionada em frasco de vidro ambar sobre agitação por 24 horas a temperatura de 22 °C. Após isso, as amostras foram centrifugadas como no processo prescrito anteriormente com a retirada de alíquota de 15 ml.

As determinações foram realizadas no laboratório CEPAT da Agencia Nacional do Petróleo (ANP) em Brasília, utilizando-se um equipamento de Infravermelho com Transformada de Furrier (FTIR) marca Grabner Instruments modelo IROX 2000. Este analisador qualificou e quantificou os compostos dando a percentagem em massa e volume dos seguintes compostos etanol, benzeno, tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno, e a percentagem de aromáticos, olefinas e saturados.

3.3 -ANÁLISES MINERALÓGICAS

A análise mineralógica, nesta dissertação, teve por objetivo identificar e quantificar os minerais dos materiais estudados, de forma bastante precisa, e cujo erro fosse insignificante para a realização das correlações com os aspectos físicos, químicos e micromorfológicos destes solos.

Para isto foi usada a metodologia desenvolvida por Martins (2000), onde se utiliza uma união de várias técnicas instrumentais de identificação e quantificação mineralógica. (difratometria de raios-X, Tabela de Munsell, análises térmicas e micromorfológicas), além da análise química total das amostras estudadas, cuja metodologia encontra-se apresentada no item 3.2.7.

3.3.1 - Preparação das amostras

As amostras foram secas e destorroadas com pistilo com ponta de borracha, e depois passadas na peneira de 2 mm para retirada da fração grosseira da areia. Em seguida as amostras foram trituradas em gral de ágata, com adição de acetona para evitar possíveis modificações na estrutura do mineral. Este processo foi realizado para fazer a lâmina da amostra total (sem separação das frações).

As frações de areia, silte e argila foram separadas por metodologia desenvolvida por Farias (1999). Esta consiste em utilizar 50 g de amostra passada nas peneiras de 2 e 0,074 mm. Nesta etapa separa-se a fração areia, que fica retida na peneira. Quando se deseja uma quantificação precisa das frações deve-se lavar a fração areia na peneira 0,074 mm, simplesmente com água destilada ou utilizar uma solução de hidróxido de sódio 1 mol l^{-1} para deflocular as partículas de argila.

Do material fino passado na peneira 0,074 mm, foram pesados cerca de 10 a 15 g que foram transferido para a proveta de 1 litro. Em seguida foram adicionados 980 a 990 ml de água destilada, com adição de 10 ou 20 ml de NaOH mol l^{-1} . Após isto, o líquido foi agitado até obter-se uma completa suspensão coloidal. Esta suspensão foi centrifugada a 750 rpm por 10 min, sendo que, o corpo de fundo ficou constituído de silte e o sobrenadante de fração argila. O sobrenadante foi retirado cuidadosamente e centrifugado a 3000 rpm por 30 min. O corpo de fundo obtido foi a fração argila. Caso a parte sobrenadante ainda não estivesse transparente seria necessário realizar nova centrifugação para completa decantação da fração argila.

3.3.2 - Preparação das lâminas

A amostra total de solo foi realizada com lâmina não orientada, utilizando-se a técnica de “*back loading*” (montagem em lâmina de alumínio vazada). Este processo consistiu no pressionamento do pó para o preenchimento da abertura da lâmina, que ficou apoiada sobre a superfície lisa e firme (geralmente de vidro).

A fração argila decantada nos tubos Nalgers da centrífuga, na forma de pasta foi retirada para preparação de lâminas orientadas em triplicata de cada amostra para identificação dos argilominerais nas lâminas orientada, glicolada e aquecida. A técnica empregada para orientação foi a da espatulação através do espalhamento da pasta sobre a lâmina de vidro, utilizando-se de uma espátula, com movimentos repetidos na mesma direção. Estes movimentos orientam os argilominerais evidenciando o plano basal (001), colocando as partículas paralelas entre si, simulando um cristal de dimensões maiores. Depois as amostras foram secas ao ar para tratamento posterior.

3.3.3 - Tratamentos para identificação dos argilominerais

Considerando que as esmectitas, cloritas e a vermiculita, bem como alguns interestratificados têm as mesmas distâncias interplanares, as quais estão em torno de 14 Å, a distinção desses minerais, bem como a possível intercalação de minerais expansivos nas ilitas e caulinitas, exige tratamentos adicionais de glicolagem e aquecimento.

A glicolagem da lâmina orientada da fração argila foi feita na atmosfera de etileno-glicol por cerca de 12 horas, favorecendo a entrada do composto nos espaços da intercamada dos minerais expansivos, promovendo aumento nas distâncias interplanares.

No aquecimento, a lâmina foi submetida a temperatura de 490 °C, em mufla por 3 horas e meia. Na análise de difratometria de Raios-X (DRX) pode-se verificar as mudanças de posição dos picos, pela perda do material do sítio intercamada, ou pelo colapso da estrutura de alguns minerais.

3.3.4 - Difractometria de Raios-X

A difratometria de raios-X (DRX) é a técnica mais empregada na identificação, caracterização e quantificação das fases minerais que compõem os solos. Baseia-se na interação de uma radiação monocromática de raios-X com a amostra em diversos ângulos de incidência. No método do pó, que foi empregado neste trabalho, o resultado dessa interação foi coletado em um detector que o transformou em sinal elétrico amplificado e registrado na forma digital ou analógica, designado de difratograma. Os picos são resultados da difração de raios-X em planos cristalográficos existentes na amostra, relacionando a posição, intensidade e forma. Os minerais apresentaram padrões difratométricos específicos, podendo ser diferenciados uns dos outros em função disso.

A DRX constitui um complemento dos estudos petrográficos e pode, em condições experimentais apropriadas, gerar informações acerca da estrutura cristalina e de substituições isomórficas.

Utilizou-se um difratômetro da marca Rigaku modelo Geigerflex D/ MAX-2A/C, do Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geociências da UnB, que dispõe de dois goniômetros e filtro em linha, sendo que um deles é controlado por computador. Este equipamento dispõe de programas de tratamentos de dados (procura automática de picos, suavização da curva, correção de *background*, cálculo da largura a meia altura, procura dos possíveis minerais, análise qualitativa). A radiação $\text{CuK}\alpha$ foi a empregada nos estudos. A inconveniência de empregar a radiação $\text{CuK}\alpha$ para minerais de Fe deve-se à elevada fluorescência produzida por esses minerais, o que diminui a resolução e a qualidade dos dados difratométricos, mas este problema não chegou a prejudicar os objetivos desta pesquisa. A utilização de tubo de Fe ou de Co para as análises de amostras ricas em Fe é mais conveniente, uma vez que o problema de fluorescência desaparece. Entretanto, o laboratório não dispunha de um desses tubos em bom estado para as análises.

3.3.5 - Análise Térmica

A análise térmica envolve a observação de uma propriedade física de uma amostra e como essa propriedade física se modifica em resposta à mudança de temperatura (Giese, 1990).

As técnicas mais empregadas em mineralogia são: análise termo-diferencial (ATD), análise termo-gravimétrica (ATG) e varredura calorimétrica diferencial (VCD) (Mackenzie, 1981).

Na ATD compara-se a temperatura de uma amostra com a de um material de referência (geralmente alumina) que tenha comportamento térmico conhecido, enquanto ambos estão sendo aquecidos na mesma taxa. Qualquer mudança na temperatura entre os dois é medida por termopares, cujo sinal é proporcional à temperatura. Dessa forma, medem-se reações endotérmicas, se a temperatura da amostra diminui em relação à referência, ou exotérmicas, no caso da temperatura da amostra aumentar em relação à referência.

Na ATG, as variações de massa em função da variação da temperatura são medidas, em tempo real, por uma termobalança. Os termogramas típicos apresentam as reações como rampas.

A VCD é uma evolução da ATD, no sentido que a geometria do forno permite controlar o fluxo térmico, e dessa forma, além de medir as reações térmicas, como na ATD, também se pode quantificar a quantidade de calor envolvida na reação.

Os resultados dos experimentos são obtidos na forma de termogramas, onde são identificados picos referentes às reações, que são específicas para cada mineral. No entanto, é possível ocorrer sobreposição das reações. Por isso, é necessário conhecer a composição das amostras, com certa profundidade, para que essas técnicas sejam úteis ao mineralogista.

O equipamento utilizado nesta pesquisa foi um TGA-50H da Shimadzu, do Laboratório de Física e Mineralogia do solo da EMBRAPA / Cerrados, onde se dispõe da ATG para análises simultâneas, sendo possível variar entre a temperatura ambiente (em torno de 20° C) e 1500° C, em velocidades que vão de 0,2 até 60° C/min. O *software* aplicado para o tratamento destes dados foi o TAS 60WS.

Amostras pulverizadas foram preparadas em cadinho de alumina, com capacidade de 10 a 40 mg e pesadas no próprio analisador térmico. As condições utilizadas foram constantes: temperatura ambiente até 1200° C e velocidade de varredura de 10° C/min.

Para esta dissertação, as análises térmicas foram realizadas por ATG, apenas para a gibbsita e caulinita, uma vez que a metodologia de Martins (2000) não utiliza esta técnica para a quantificação dos outros minerais encontrados nos solos.

3.3.6 - Tabela de Munsell

A cor do solo é resultante obviamente de todos os seus componentes (minerais, matéria orgânica, umidade) e constitui uma das maneiras mais simples de caracterizá-los. Para o fim específico de descrever as cores dos solo, a Tabela de Munsell (Munsell Color Company Inc., 1954), que é baseada em três variáveis - o matiz (“*hue*”), o valor (“*value*”) e o croma (“*chroma*”) - é o sistema mais amplamente usado pelos pedólogos. Nesta pesquisa, a utilização deste sistema tem como objetivo principal a determinação da razão entre hematita e goethita nas amostras.

A determinação da cor do solo por meio da Tabela de Munsell (Munsell Color Company Inc., 1954) foi realizada para este trabalho a partir das recomendações da Comissão de Solos (1960).

3.3.7 - Identificação mineralógica

Como já descrito anteriormente, os minerais foram identificados empregando vários procedimentos analíticos. Inicialmente, as amostras pulverizadas sem nenhum pré-tratamento são estudadas por DRX. As condições analíticas foram as seguintes: amostra preparada por “back loading”; varredura contínua; velocidade de 4°/min; intervalo de 2 a 80° 2 θ , goniômetro com monocromadora voltagem de 40 KV e corrente de 20 mA fonte com tubo de cobre e radiação α . A técnica de “back loading” consiste no pressionamento do pó contra a abertura de lâmina de alumínio, disposta sobre superfície lisa e firme (geralmente vidro). O pó fica estável na abertura da lâmina, apesar de “suspense”, graças ao ajuste de uma lâmina de vidro por fita adesiva no lado que o material foi prensado, aderindo-o por pressão. Dessa forma, o lado que fica para baixo é o que vai ser varrido por raios-X. Martins (2000) considera que tal técnica reproduz com eficiência as condições de matriz e diminui os problemas de orientação preferencial.

Nesta fase, a partir dos dados em formato digital, os minerais são identificados por meio dos *softwares* D-MAX B da Rigaku e JADE 3.0 da MDI, que dispõem de rotinas de suavização de curva, eliminação de “background”, procura automática de picos, cálculo da largura a meia-altura, tamanho médio de partículas e pesquisa de possíveis minerais no banco de dados mineralógicos do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

A finalidade deste procedimento foi fazer uma primeira aproximação qualitativa dos minerais existentes nas amostras e averiguar quais amostras exigiam pré-tratamentos específicos para uma identificação mais precisa. Os solos estudados exigiram tratamento devido a vermiculita e illita.

3.3.8 - Quantificação mineralógica

A quantificação de goethita e hematita realiza-se empregando os seguintes parâmetros: razão %Hm / (%Hm + %Gt), (RHG), % Fe₂O₃ total (% de Fe₂O₃ obtida da análise química total) e a %Fe₂O₃ na estrutura desses minerais.

A RHG nas amostras com 10% ou mais de Fe₂O₃ é obtida por meio da relação de intensidade.

$$RHG = 3,5 \times \left(\frac{I_{Hm(012)}}{I_{Hm(012)} + I_{Gt(110)}} \right) \quad (3.9)$$

No caso de teores inferiores a 10% de Fe₂O₃, a RHG é determinada utilizando-se a relação proposta por Santana (1986), adaptada de Torrent *et al.* (1983), que emprega a cor obtida da Tabela de Munsell, como segue:

$$RHG = \frac{(FV - 3,5)}{8,33} \quad (3.10)$$

onde, FV é o fator de vermelho. Este fator FV é definido como:

$$FV = M * + C/V \quad (3.11)$$

onde, C é o croma e V o valor.

A quantificação desses minerais segue os procedimentos resumidos adiante na forma de equações.

A relação RHG é descrita da seguinte forma:

$$RHG = \frac{\%Hm}{(\%Hm + \%Gt)} \quad (3.12)$$

onde: %Hm é a % de hematita e %Gt é a % de goethita na amostra em g/100g.

A equação 3.12 pode ser escrita isolando o termo %Hm:

$$\%Hm = (RHG \times \%Hm) + (RHG \times \%Gt) \quad (3.13)$$

e

$$\%Hm = \frac{RHG \times \%Gt}{1 - RHG} \quad (3.14)$$

A %Fe₂O₃total pode ser escrita da seguinte forma:

$$\%Fe_2O_3total = \frac{\%Gt \times \%Fe_2O_3Gt + \%Hm \times \%Fe_2O_3Hm}{100} \quad (3.15)$$

onde %Fe₂O₃Gt é a %Fe₂O₃ na composição da goethita e %Fe₂O₃Hm é a %Fe₂O₃ na composição da hematita.

Substituindo a equação 3.14 na equação 3.15, obtém-se:

$$\%Fe_2O_3total = \frac{\%Gt \times \%Fe_2O_3Gt + \%Fe_2O_3Hm \times \left(\frac{RHG \times \%Gt}{1 - RHG} \right)}{100} \quad (3.16)$$

A Equação 3.20 também pode ser escrita da seguinte forma:

$$\%Fe_2O_3total = \frac{(\%Fe_2O_3Gt - \%Fe_2O_3Gt \times RHG + \%Fe_2O_3Hm \times RHG) \times \%Gt}{100 \times (1 - RHG)} \quad (3.17)$$

Isolando o termo %Gt, obtém-se:

$$\%Gt = \frac{100 \times (1 - RHG) \times \%Fe_2O_3total}{(\%Fe_2O_3Gt - \%Fe_2O_3Gt \times RHG + \%Fe_2O_3Hm \times RHG)} \quad (3.18)$$

Dessa forma, a %Gt é determinada a partir dos valores de RHG, de %Fe₂O₃total, de %Fe₂O₃Gt e de %Fe₂O₃Hm, obtidos de forma independente.

A %Hm pode ser obtida por meio da equação, substituindo a %Gt obtida na Equação 3.14:

$$\%Hm = \frac{RHG \times \%Gt}{1 - RHG} \quad (3.19)$$

Obviamente, quando a RHG tem valor 1, ou seja, com %Gt nula, a Equação 3.14 é indeterminada, uma vez que o denominador e o numerador são nulos. Neste caso, a %Hm é calculada a partir da %Fe₂O₃total e da %Fe₂O₃Hm, da seguinte forma:

$$\%Hm = \frac{\%Fe_2O_3total \times 100}{\%Fe_2O_3Hm} \quad (3.20)$$

A quantificação da gibbsita e caulinita é realizada empregando ATG. Inicialmente, os intervalos das reações de desidroxilação desses minerais foram determinados pela 1ª derivada da curva da ATG e, em seguida, a perda de massa foi obtida nesses intervalos. Os intervalos ficam, geralmente, entre 200-300°C para gibbsita e entre 400 e 600°C para caulinita. Considerando a quantidade de água nos minerais, 34,62% para gibbsita e 13,95% para caulinita, as relações utilizadas para a quantificação final são as seguintes:

$$\%Gb = \frac{\%peso(200 - 300^\circ C) \times 100}{34,62} \quad (3.21)$$

$$\%Ct = \frac{\%peso(400 - 600^\circ C) \times 100}{13,95} \quad (3.22)$$

onde, %Gb é a porcentagem em massa de gibbsita e %Ct é a porcentagem em massa de caulinita na amostra. Deve-se lembrar que estes valores são dados diretamente sobre os termogramas após o tratamento com o *software* TAS 60WS.

A quantificação de illita pode ser realizada de duas maneiras. A primeira é feita a partir dos dados de K₂O do ataque total, considerando como a única fase que tem K. Assumindo 8,52

como a porcentagem de K_2O na composição estequiométrica do mineral (Tabela 4.3), a seguinte relação é utilizada para quantificar illita:

$$\%It = \frac{\%K_2O_{total} \times 100}{8,52} \quad (3.23)$$

onde, %It é a porcentagem em massa de illita na amostra.

Na segunda forma, a illita é obtida por meio da quantificação da caulinita ao empregar o ATG, e que foi expressa pela Equação 3.16. Sabendo-se do valor obtido para o teor de caulinita com esta equação, pode-se obter a illita por meio da relação das áreas das intensidades dos picos relativos a (001) da illita e (001) da caulinita, obtidos na DRX, da seguinte forma:

$$Rct/It = \frac{ICt}{ICt + It} \quad (3.24)$$

$$\%It = \frac{\%Ct \times (1 - Rct/It)}{Rct/It} \quad (3.25)$$

onde, Rct/It é a razão entre as áreas das intensidades dos picos relativos a (001) da illita (It) e (001) da caulinita (ICt).

Nesta dissertação foi utilizada esta última forma, visto que os dados de K_2O do ataque total não foram completamente confiáveis. Além disso, os teores de K_2O na illita podem ser bastante variáveis, o que torna o método da razão dos picos mais preciso.

As quantificações de rutilo e anatásio, considerados como um único mineral, foram realizadas a partir da %TiO₂ da química total das amostras.

A sílica na forma de quartzo é quantificada por meio do balanço químico entre as fases cristalinas e a composição química total.

3.4 - ANÁLISES MICROMORFOLÓGICAS

A pedografia, definida como o conjunto de técnicas microscópicas para a análise de solos e rochas alteradas, é uma das ferramentas de laboratório mais adequadas para a compreensão de muitos problemas identificados no campo em diversas áreas da ciência do solo (Brewer, 1976; Bullock *et al.*, 1985; Paula *et al.*, 1991).

A pedografia é dividida em micromorfologia e micromorfometria. A micromorfologia consiste no estudo de amostras não perturbadas de solos e de rochas alteradas com a ajuda de técnicas microscópicas e ultramicroscópicas para identificar estruturas e os constituintes elementares e precisar suas relações mútuas no espaço e, se possível, no tempo relativo de geração (Delvigne, 1988). Esta abordagem é qualitativa, sendo que o estudo quantitativo, através de medidas das dimensões, dos volumes e das distâncias é relativo à micromorfometria (Bullock *et al.*, 1985). A estas técnicas podem ser associadas a análise química puntual ou em áreas de observação através da microsonda eletrônica com WDS e/ou EDS (Delvigne, 1988).

Tal técnica tem um potencial de aplicação na geotecnia e geologia de engenharia de modo a complementar os outros tipos de análises realizadas convencionalmente, como por exemplo: qualificação e quantificação do índice de vazios, caracterização dos agregados e indicação do seu comportamento mecânico, semi-quantificação granulométrica, caracterização dos tipos de ligações estruturais, determinação do grau de isotropia e homogeneidade, auxiliar nos estudos mineralógicos e químicos dos solos etc. Estas aplicações já foram utilizadas por Cardoso (1995), Cardoso *et al.* (1995), Forero-Dueñas (1995), Camapum de Carvalho *et al.* (1996), Carvalho Jr. *et al.* (1999) e Palocci *et al.* (1999).

Nesse sentido, pode ser necessário o estudo pedográfico de dezenas de amostras para a compreensão de algumas propriedades dos solos de uma região, sendo imprescindível a otimização das técnicas de amostragem e preparação para os estudos microscópicos.

A terminologia utilizada para as descrições micromorfológicas é proposta por Cardoso *et al.* (1996), que foi adaptada e simplificada dos estudos de outras áreas da ciência do solo (Brewer, 1976; Leprun, 1979 e Bullock *et al.*, 1985), dando ênfase aos aspectos microestruturais de maior relevância para geotecnia e geologia de engenharia (apêndice A).

3.4.1 - Técnica de impregnação de amostras e confecção de lâminas

Esta etapa foi realizada inteiramente no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília. Para cada solo foram confeccionadas lâminas delgadas (LD) em seções vertical de amostras indeformadas de solo compactado na energia de Proctor normal produzindo um total de 9 LD.

Inicialmente, a confecção dos micromonólitos se realizou a partir dos solos compactados estaticamente na energia Proctor normal. Os micromonólitos foram confeccionados com dimensões de 40 x 25 x 25 mm.

A impregnação foi realizada através do preenchimento dos poros do corpo de solo com uma resina plástica que, após a polimerização, tornou a amostra rija, resistente e sem perda da estrutura original, permitindo, assim, o seu posterior corte na fase de laminação.

O procedimento habitual da manipulação consiste na utilização de um dessecador conectado a uma bomba de vácuo (compressor). No entanto, os dessecadores, apesar de serem bastante eficientes, apresentam, como inconveniente, um espaço interno pequeno, reduzindo assim o número de amostras que podem ser processadas de uma só vez. Com o objetivo de otimizar o processo desenvolveu-se uma caixa de impregnação com maior espaço interno que o dos dessecadores, mas que pode ser manipulada dentro de capelas. Com o objetivo de otimizar o processo utilizou-se uma caixa de impregnação com maior espaço interno que os dos dessecadores, mas que pode ser manipulada dentro de capelas Martins *et al.* (2003).

3.4.2 - Procedimento de impregnação

A impregnação das amostras foi realizada seguindo o procedimento descrito:

Preparação da amostra

Os micromonólitos, confeccionados de acordo com o Item 3.4.1, foram colocados diretamente em caixas de impregnação de alumínio, sendo identificadas por etiquetas de papel, tendo o cuidado de escrever usando-se grafite, pois tinta comum pode ser dissolvida durante a impregnação. As embalagens de alumínio (tipo marmitex) foram utilizadas por serem resistentes

aos produtos usados na impregnação e porque podem ser facilmente destacadas após o endurecimento da resina.

Substituição com acetona

Antes de iniciar o processo de impregnação com a resina, realizou-se uma prévia substituição da água gravitacional da amostra por acetona. Este procedimento proporciona a substituição da água, que reage com a resina danificando a amostra, pela acetona que não reage. Para tanto, utilizam-se estopas embebidas de acetona ao redor das caixas de alumínio, em condições de vácuo (100 milibars) para que se processe a substituição. É importante que a substituição com acetona seja feita com duração mínima de 48 h.

Impregnação com Resina

Nesta etapa, que também se processa sob vácuo, a resina foi adicionada dentro das caixas de alumínio. A adição da resina foi feita progressivamente em várias etapas (Tabela 3.3), sendo absorvida pela amostra através dos orifícios existentes na base da caixa plástica em condições de vácuo. Para solos pobres em matéria orgânica, caso de dois solos estudados, a resina utilizada é composta por monômero de estireno, resina de poliéster e um catalisador (peroxol) numa proporção que varia com o avanço da impregnação (Tabela 3.3). Teve-se o cuidado de não despejar a resina diretamente sobre as amostras para evitar a destruição de estrutura. Para isto, adicionou-se a resina através de um funil de vidro na base da caixa de alumínio. Nos dois primeiros dias, a quantidade de resina adicionada em cada turno foi o suficiente para cobrir o fundo da caixa de alumínio, enquanto que, no último dia, preencheu todo o recipiente, aumentando o vácuo. A velocidade de impregnação deve ser monitorada pelo grau de saturação observado na superfície da amostra, podendo ser mais lento que o apresentado aqui, dependendo das características da amostra (Fig. 3.2).

Secagem

A partir da suspensão do vácuo o processo de polimerização é acelerado. Quando a resina tornou-se mais gelatinosa, a amostra foi transferida para uma estufa sob temperatura máxima de 55°C, durante 24 a 48 horas, até que se tornou completamente endurecida.



Figura 3.2 - Sistema completo durante o processo de impregnação.

3.4.3 - Laminação e polimento

Após o endurecimento da amostra, procedeu-se a sua laminação da mesma forma como é feito na confecção de lâminas delgadas para rochas.

Utilizando-se uma serra, as amostras resinadas são fatiadas, se possível em óleo, nas direções e tamanhos adequados. Posteriormente, cada fatia é polida num disco em rotação com abrasivo (alumina) e água, até alcançar uma superfície lisa e plana o suficiente para ser colada em lâmina de vidro (1 x 25 x 45 mm).

Tabela 3.3 - Proporção dos constituintes da resina no decorrer da impregnação.

Dias	Resina de Poliéster	Monômero de Estireno	Catalisador
1º dia (turno matutino)	40 a 60%	60 a 40%	3 a 5 gotas/litro
1º dia (turno vespertino)	40 a 60%	60 a 40%	3 a 5 gotas/litro
2º dia (turno matutino)	40 a 60%	60 a 40%	3 a 5 gotas/litro
2º dia (turno vespertino)	40 a 60%	60 a 40%	3 a 5 gotas/litro
3º dia (turno matutino)	50 a 70%	50 a 30%	6 a 10 gotas/litro
3º dia (turno vespertino)	50 a 70%	50 a 30%	6 a 10 gotas/litro

As amostras coladas foram desbastadas em serras especiais até alcançarem o tamanho ideal de lamina. A seguir, as amostras são novamente polidas em disco com abrasivo de alumina bem fino. O polimento final foi feito em politriz, onde é usado pó de diamante como abrasivo.

Finalmente, o material a ser estudado nas lâminas delgadas apresenta espessura em torno de 30 µm, adequada para estudos microscópicos em luz transmitida.

3.4.4 - Técnicas instrumentais

A única técnica instrumental utilizada nesta dissertação para visualização microscópica das LD foi a Microscopia Ótica, cujo procedimento é largamente conhecido no meio técnico, não sendo, portanto, necessário ser detalhado nesta dissertação.

3.5 - ANÁLISES FÍSICAS

Este sub-item tem o objetivo de complementar os capítulos anteriores, os quais trataram da caracterização dos solos estudados. Ainda deve se destacar a importância deste, pelo fato de mesmo incluir o ensaio de condutividade hidráulica da gasolina, que é um dos ensaios de maior relevância para a escolha do melhor solo para aplicação tecnológica de impermeabilizante para o fluxo de hidrocarbonetos da gasolina.

3.5.1 - Ensaio Geotécnicos

Todos os ensaios geotécnicos foram realizados no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília. A maior parte dos ensaios realizados, é rotineira em qualquer laboratório de geotecnia, sendo, por isso, apresentados resumidamente neste capítulo.

3.5.1.1 - Caracterização dos solos

Os ensaios de caracterização foram realizados seguindo fundamentalmente as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Foram adotados os seguintes procedimentos:

Umidade Higroscópica (w_o): ABNT NBR 6457/86.

Determinação do peso específico (γ): ABNT NBR 10838/88.

Densidade Real dos Grãos (D_r): ABNT NBR 6508/84.

Ensaio de Compactação: ABNT NBR 7182/86.

Limite de Plasticidade (w_p): ABNT NBR 7180/84.

Limite de Liquidez - Método Casagrande (w_L): ABNT NBR 6459/84.

Índice de Plasticidade (I_p)

É determinado pela diferença entre w_L e w_p .

Índice de Liquidez (I_L)

É expresso por $I_L = (w_n - w_p) / I_p$. (3.26)

Índice de Atividade do Solo (I_A)

Segundo a proposta de Skempton (1953). Obtido pela equação:

$I_A = I_p / \% \text{ de partículas de diâmetro inferior a } 2 \mu\text{m}$ (3.27)

onde:

- $I_A < 0,75$ = solos inativos;

- $I_A = 0,75$ a $1,25$ = solos de atividade normal; e
- $I_A > 1,25$ = solos ativos.

Peso Específico Aparente Seco (γ_d)

$$\text{Cálculo a partir da equação } \gamma_d = \gamma_o / (1 + w). \quad (3.28)$$

Índice de Vazios (e)

$$\text{A partir da equação } e = (\gamma_s / \gamma_d) - 1. \quad (3.29)$$

Porosidade (n)

$$\text{Cálculo a partir da equação } n = e / (1 + e). \quad (3.30)$$

Grau de Saturação (S_r)

$$\text{Obtém-se pela equação } S_r = \gamma_s \times w / \gamma_w \times e. \quad (3.31)$$

Granulometria

A análise granulométrica foi realizada usando o granulômetro digital da marca Malvern Mastersizer, com lente 300 Rf para as granulometrias de 0,05 a 900 μm , à temperatura de 25 °C. Para esta análise, a amostra foi previamente seca destorroada e peneirada na peneira nº 40.

As determinações das amostras ocorreram em condições com e sem ultra-som, dispersas e, água destilada. No caso do ultra-som, o tempo de ensaio foi de 5 min com nível de sonicação em 5. O peneiramento da granulometria acima da peneira nº 40, bem como as texturas das frações mais finas foram definidas pela norma da ABNT, NBR 6502/93.

3.5.1.2 - Ensaio de compactação tipo Mini-MCV

O ensaio de compactação Mini-MCV juntamente com o ensaio de Perda por Imersão são ensaios básicos da Classificação MCT. Devido às limitações apresentadas pelas classificações convencionais com relação aos solos tropicais, Nogami em 1981 apresentou a classificação MCT (Miniatura Compactada Tropical). A finalidade desta classificação é caracterizar os solos tropicais quanto às propriedades mecânicas e hidráulicas.

O Mini-MCV é uma adaptação miniaturizada do ensaio de compactação MCV (Moisture Condition Value), desenvolvido por Parsons. Neste ensaio são compactados dinamicamente os

solos passados na peneira de 2 mm de abertura, os corpos de prova têm diâmetro de 50 mm. São determinados a partir deste ensaio coeficientes empíricos para fins de caracterização e classificação dos solos tropicais.

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma DNER-ME 258/94. O ensaio iniciou-se preparando-se cinco porções de solo com teores de umidade uniformemente crescente, utilizando para cada corpo de prova cerca de 300 g de solo, sendo 200 g para moldar o corpo de prova e 100 g para determinação da umidade. Após a homogeneização as porções de solo foram acondicionadas em recipiente hermeticamente fechado, no qual repousaram por um período de 24 horas.

Em seguida, foram introduzidos no molde 200 g de solo e posicionados no pistão inferior do aparelho de compactação, com discos de plástico sobre o topo do pistão e da amostra de solo para execução do ensaio. Mediu-se a altura A_0 (leitura do extensômetro para número de golpes igual à zero) do corpo de prova. Foram aplicados golpes sucessivos crescentes medindo-se as alturas sucessivas do corpo de prova, após os números de golpes, seguindo a série: 1, 2, 3, 4, 6, 8, n, 4n, obtendo-se as alturas $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n, \dots, 4n$. Para a interrupção do ensaio seguiram-se os seguintes critérios: a diferença de altura $A_n - A_{4n}$ ser inferior a 2 mm, exudação nítida de água, e atingir 256 golpes. Repetiu-se o processo para os vários teores de umidade.

Para os vários teores de umidade foram traçadas as curvas de deformabilidade, nas quais são plotadas no eixo das abcissas em escala logarítmica, o número de golpes n e no eixo das ordenadas as diferenças de altura do corpo de prova Δh em mm. A interseção dessas curvas com $\Delta h = 2$ mm fornece o número de golpes e o respectivo Mini-MCV que pode ser expresso como:

$$\text{Mini-MCV}_i = 10 \cdot \log n_i \quad (3.32)$$

O coeficiente c' foi determinado a partir da inclinação das curvas de deformabilidade, sendo assim expresso:

$$c = \frac{\Delta(A_n - A_{4n})}{10 \Delta \log n} \quad (3.33)$$

Para fins de classificação utilizou-se o valor de c' correspondente ao Mini-MCV igual a 10. Foram traçadas as famílias de curvas de compactação utilizando os teores de umidade e as massas aparentes secas para cada número de golpes. Através da curva correspondente a 12 números de golpes determinou-se o coeficiente d' , para isto, encontrou-se a inclinação da referida curva no ramo seco.

Ensaio de Perda por Imersão

Os corpos de prova utilizados no ensaio de compactação Mini-MCV foram extraídos parcialmente de modo a deixar uma saliência de 1 cm e fora do cilindro, sendo em seguida colocados horizontalmente em recipiente contendo água, por um período de 24 h. Após este período, determinou-se a massa seca desprendida e também a perda da massa por imersão P_i , relação entre a massa seca obtida e a massa seca da parte inicialmente saliente do corpo de prova expressa em porcentagem.

Obteve-se a classificação MCT mediante utilização de gráfico $e' \times c'$ (Nogami, 1981), onde o parâmetro e' pode ser obtido a partir da seguinte expressão:

$$e' = (P_i/100 + 20/d')^{1/3} \quad (3.34)$$

3.5.1.3 - Condutividade hidráulica para água

Os ensaios de condutividade hidráulica encontram-se entre os ensaios mais relevantes deste trabalho, pois poucos são os estudos existentes a cerca deste assunto realizado com solos tropicais. Em vista disto foram realizados ensaios com água em equipamento convencional e com gasolina em células apropriadas para compostos voláteis. Os ensaios de condutividade hidráulica foram realizados utilizando solos compactados na energia de Proctor normal visando sua aplicação com “liners”. Como o coeficiente de permeabilidade geralmente é muito baixo para solos argilosos compactados, empregou-se, então, o ensaio de carga variável (Stancati et al., 1981). Neste ensaio verificou-se o tempo que a água na bureta superior leva para baixar da altura

inicial h_i , à altura final h_f . Num instante t qualquer, a partir do início, a carga é h e o gradiente é h/L . A fórmula usada para a permeabilidade foi a seguinte:

$$K = 2,3 (aL/At)\log(h_i/h_f) \quad (3.31)$$

onde:

a = área interna do tubo de carga.

t = tempo

A = área do permeâmetro.

L = distância ao longo da qual a carga se dissipa (altura do corpo de prova).

K = condutividade hidráulica.

Os ensaios foram realizados em células convencionais do laboratório de geotécnia da Universidade de Brasília.

3.5.1.4 - Condutividade hidráulica para gasolina

A condutividade hidráulica para gasolina não pode ser realizada no sistema convencional que utiliza uma coluna de fluido para medir a permeabilidade do solo compactado. Os hidrocarbonetos da gasolina por possuírem compostos voláteis e de baixa densidade necessitam de uma célula especial selada para evitar perdas por evaporação ou vazamento.

3.5.1.5- Confeção da célula

As células especiais foram construídas com capacidade de realizar os ensaios de permeabilidade sobre pressão constante e difusão molecular para determinação do fluxo de contaminantes no solo.

Para a confeção das células o material escolhido foi o aço inoxidável, para evitar problemas de reação e adsorção nas paredes como acontece com o plástico ou o acrílico (Donahue et al.,1999).

A célula é totalmente desmontável em 3 partes. A primeira parte constituiu-se de um cilindro, onde reside o corpo de prova e o reservatório. Esta peça possui uma espessura de 5 mm com 110 mm de comprimento com diâmetro interno de 77,2 mm. As duas últimas peças são as tampas superior e inferior. Ambas possuem cavidades preenchidas com anel de borracha constituída de matéria prima para evitar reação com hidrocarbonetos da gasolina e funcionar como sistema de vedação no encaixe do cilindro. A tampa superior possui duas entradas, uma para o fluido e outra para pressão de ar comprimido, sendo que uma das entradas possui a possibilidade de possuir um septo de silicone na entrada evitando assim a perda por volatilização no momento da coleta com seringa em ensaios de difusão molecular. A tampa inferior é constituída de um registro. As duas tampas possuem geometria de um quadrado 120 x120 mm² com espessura de 10 mm.

As conexões foram feitas de latão por ser um material de baixo custo, e maleável para confecção; as juntas das conexões foram vedadas com cola 3M e veda rosca, com o intuito de prevenir o surgimento de vazamentos e dar maior segurança ao sistema (Figs. 3.3 e 3.4).



Figura 3.3. - Célula compartimentada.



Figura 3.4. - Célula montada para o ensaio de condutividade hidráulica.

3.5.1.6 - Ensaio de condutividade hidráulica e monitoramento do percolado

O ensaio de condutividade foi realizado com corpos de prova contendo 5 cm de comprimento, compactados estaticamente na energia de Proctor normal na umidade ótima. Após isto, colocou-se disco delgado de pedra porosa na parte superior do corpo de prova. O pequeno espaço existente entre o disco e a parede do cilindro do corpo de prova foi preenchido com cola 3M para evitar o possível fluxo preferencial pela parede para garantir que a gasolina só passe pela pedra porosa(Fig. 3.5).

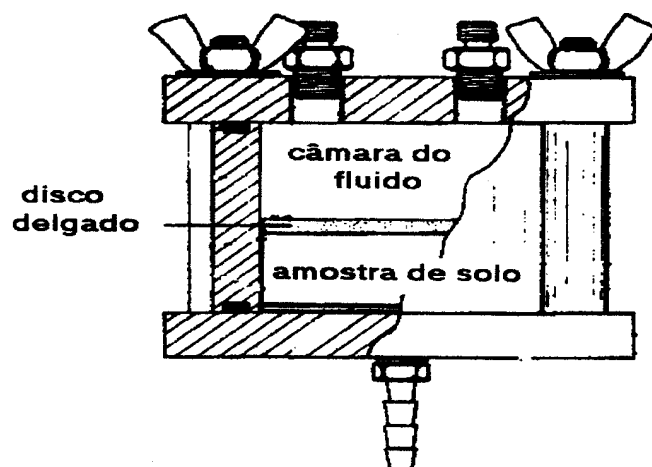


Figura 3.5. Disposição interna da célula

Em seguida montou-se a célula conectando a tampa superior e inferior ao cilindro. Como o cilindro possui 11 cm sendo os 6 cm restante foram preenchidos com gasolina tipo C. Depois a célula foi totalmente selada e conectada ao sistema de ar comprimido com pressão, controlada por um manômetro, interligado por mangueiras plásticas com capacidade de suportar alta pressão. O registro da parte inferior da célula foi conectado por meio de mangueiras a um frasco coletor para monitorar o volume e qualificar e quantificar a gasolina percolada pelo corpo de prova de solo compactado.

Os ensaios de condutividade, foram realizados utilizando fluxo constante por meio de tensão vertical aplicada. A cada tensão aplicada mediu-se a condutividade hidráulica. As tensões foram variadas para verificar como o corpo de prova se comportava com aumento de tensão sobre o fluxo de gasolina. As tensões aplicadas foram variadas de 50 a 300 kPa, criando um cenário não conservativo, pois os tanques de combustível nos postos possuem cerca de 2 m de altura o que equivale 15 kPa de coluna de água.

O percolado do ensaio foi previamente filtrado em filtro de separação para decantação da água misturada na gasolina.

As leituras dos hidrocarbonetos da gasolina percolada pelo solo, foram realizadas pela técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O equipamento é um analisador portátil IROX 2000 da marca Grabner Instruments, cedido pelo laboratório do CEPAT da

Agência Nacional do Petróleo ANP. Este equipamento realizou as determinações dos seguintes compostos: etanol, benzeno, tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno, , e somatório das funções, olefinas, aromáticos e dos compostos saturados todos em percentagem de massa e volume. Além de medir a condutividade hidráulica (K), também foi calculada a permeabilidade específica ou intrínseca (k).

4 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo apresenta resultados e discussão preliminar dos experimentos de caracterização química, mineralógica, micromorfológica e física dos solos estudados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A química total é um parâmetro importante para realizar a quantificação na reconstituição mineralógica, além de qualificar e quantificar os constituintes maiores do solo. Os resultados obtidos desta caracterização encontram-se apresentados na Tab. 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados de química total juntamente com perda ao fogo.

AMOSTRA	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	PF*	total
glei A (%)	62,24	0,93	19,36	1,96	0,30	0,21	0,75	0,10	13,40	99,25
glei B (%)	76,34	1,06	13,55	1,61	0,18	0,14	0,87	0,15	5,00	98,90
laterítico (%)	42,34	1,57	30,33	11,68	0,21	0,18	0,90	0,20	14,40	101,81

*PF = perda ao fogo.

O pH do solo indica a concentração do íon H⁺ na solução solo/água. Como no solo H⁺ está em equilíbrio dinâmico entre as formas trocáveis e solúveis, torna-se importante também conhecer as possíveis fontes de acidez no solo. A partir dos dados de cátions trocáveis, teor de matéria orgânica e acidez total (H⁺ + Al³⁺) é possível prever a origem da acidez, propiciando uma melhor compreensão das cargas superficiais no solo. A matéria orgânica do solo gera acidez a partir dos sítios ácidos e Al³⁺ complexado, que pode ser deslocado para solução do solo. Quando isto ocorre, o Al³⁺ tende a reagir com água do solo por meio da hidrólise, liberando íons H₃O⁺ para solução do solo, gerando, conseqüentemente, um pH ácido no material. O ΔpH é um importante parâmetro como indicativo de carga superficial nos solos, indicando se o mesmo possui o predomínio de argilas silicatadas (ΔpH negativo) ou oxi-hidróxidos de Fe e Al (ΔpH positivo). Os resultados de mineralogia e química total podem confirmar se a constituição do solo é formada predominantemente por oxi-hidróxidos ou por argilas silicatadas (Tabs. 4.2 e 4.3).

Tabela 4.2 – Resultados de pH dos solos.

Amostra	pH _{kCl}	pH _{H₂O}	Δ pH	pH _{gasolina+H₂O} *
glei A	4,07	5,20	-1,13	5,55
glei B	3,80	5,33	-1,53	6,00
laterítico	6,35	5,70	0,65	6,30

*solo contaminado com gasolina.

Tabela 4.3 – Resultados de CTC e teor de matéria orgânica (M.O).

Amostra	Al ³⁺ (mmol _c .dm ⁻³)	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ (mmol _c .dm ⁻³)	K ⁺ (mmol _c .dm ⁻³)	H ⁺ + Al ³⁺ (mmol _c .dm ⁻³)	CTC (mmol _c .dm ⁻³)	MO* (%)	V** (%)
glei A	12,5	14,0	0,6	145,2	159,8	5,44	9,1
glei B	18,4	3,6	0,0	38,20	41,8	0,10	8,6
laterítico	0,0	1,2	0,0	5,20	6,4	0,41	18,6

*Matéria Orgânica

**Saturação de Bases

4.2 – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

A mineralogia é importante parâmetro para diagnosticar os constituintes inorgânicos do solo e seu comportamento mecânico e químico. A Difratomia de Raios-X (DRX) é a técnica utilizada para determinação da estrutura cristalina dos minerais que compõe o solo.

Neste item serão apresentados os resultados dos difratogramas e a análise dos mesmos (Figs. 4.1 a 4.3). As análises realizadas utilizam tratamentos para identificação e o banco de dados do programa Jade 3.0 da MDI para qualificar os argilominerais.

A amostra de solo glei A apresenta no difratograma total (difratograma da amostra sem fracionamento) maior intensidade do pico principal de quartzo com distância interplanar (d) iguais a 3,203 e 4,2194 Å. Na amostra orientada, a qual evidencia o plano basal, há o realce dos picos principais dos argilominerais, devido concentração destes pelo fracionamento da fração argila, como descrito na metodologia. Nesta, o desaparecimento dos picos do quartzo indica que este mineral possui granulometria do tamanho silte ou areia. A caulinita foi confirmada com a presença de picos com d iguais a 7,0466 e 3,5481 Å, com maior intensidade no difratograma da amostra orientada, não apresentando expansão quando glicolada, uma vez que se trata de um mineral com estrutura 1:1.

O pico com d igual a 14,0104 Å tem a possibilidade de ser clorita, esmectita ou vermiculita. A amostra glicolada não apresenta expansão, denotando não existir esmectita.

Quando aquecida, o pico se deslocou para as proximidades de d igual a 12 ou 10 Å, confirmando ser vermiculita. A illita foi confirmada por ter pico com d igual a 10 Å, não ter sofrido expansão quando glicolada e nem deslocado ou desaparecido quando a lâmina foi aquecida.

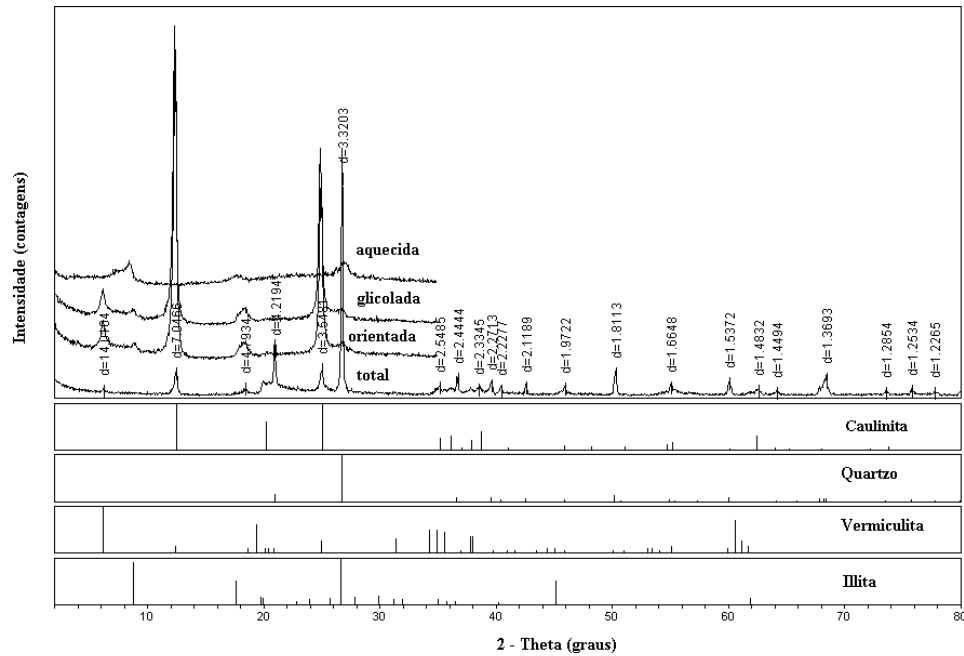


Figura 4.1 – Difratoograma do solo glei A.

Na Difractometria de Raios-X do solo glei B (Fig. 4.2) aparecem picos principais de intensidade na amostra total com d iguais a 3,3444 e 4,2592 Å, que confirmam o quartzo. Com o desaparecimento destes picos na fração argila presume-se que este mineral possui dimensão silte ou areia.

Os principais picos da caulinita, d iguais a 3,5742 e 7,1914 Å, estão realçados na amostra orientada, indicando sua maior presença na fração argila. Na amostra glicolada estes picos não sofrem expansão, desaparecendo no difratograma da amostra aquecida e, desta forma, confirmando a presença da caulinita.

A distância interplanar d igual a 14,6662 Å possibilita a presença de clorita, esmectita ou vermiculita. Este pico se encontra com sua intensidade destacada no difratograma da amostra orientada, não sofrendo expansão quando glicolada, o que descarta a presença de esmectita. No

difratograma da amostra aquecida este pico desaparece. Fato incomum, pois no caso da vermiculita deveria ocorrer o deslocamento para d igual a 12 ou 10 Å. Esta anomalia pode ter ocorrido pela perda de cristalinidade durante o aquecimento. No caso de uma clorita deveria este pico ter d igual a 14 Å após o aquecimento. Desta forma, possivelmente trata-se de uma vermiculita.

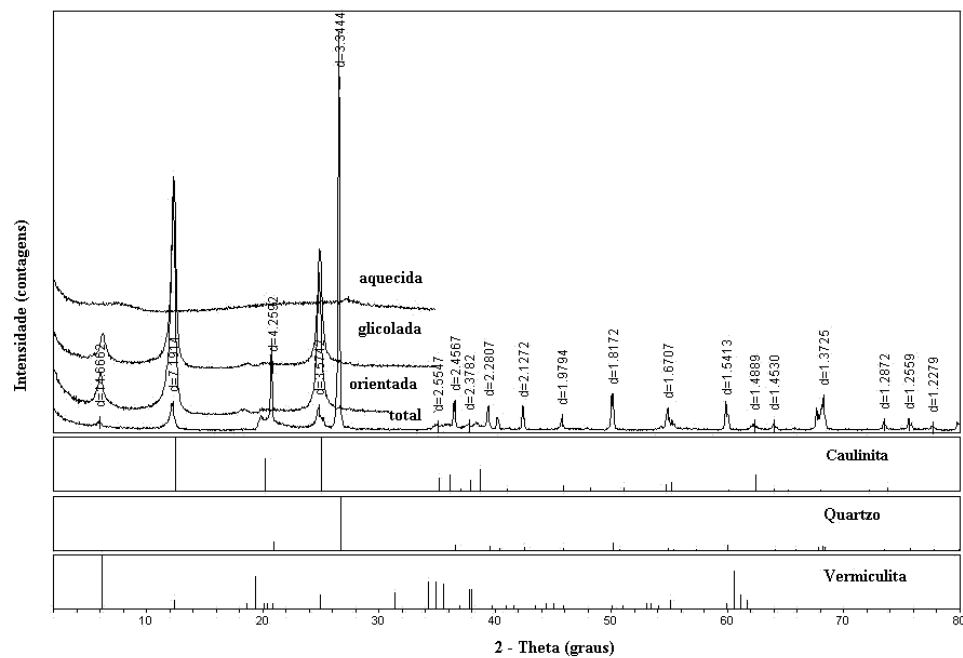


Figura 4.2 - Difratograma do solo glei B.

O difratograma da amostra total do solo laterítico apresenta picos com intensidades maiores para o quartzo ($d = 3,3381$ e $4,310$ Å). Contudo, existem traços na amostra orientada, indicando sua presença na fração silte ou areia. A gibbsita apresenta d igual a $4,8296$ Å, que se destaca pela intensidade alta para amostra total e orientada, indicando sua presença na fração argila e silte. A amostra glicolada não apresenta expansão do pico, enquanto que o difratograma da amostra aquecida este pico desaparece, o que confirma se tratar de ser caulinita.

O pico com a distância interplanar igual a $7,1590$ Å tem sua intensidade realçada na lâmina orientada, enquanto que no difratograma da amostra glicolada não sofre expansão. O difratograma da amostra aquecida desaparece, confirmando ser caulinita.

O pico com d igual a 2,6921 Å indica a possibilidade de ser hematita em todos os tratamentos, uma vez que não houve modificação substancial do pico nos diferentes difratogramas.

A vermiculita com d igual a 14 Å também foi confirmada de acordo com as interpretações descritas para os dois últimos solos. Cabe ressaltar que o desaparecimento deste mineral na amostra aquecida não é usual.

A tridimita é um mineral de sílica com baixa cristalinidade, cujo mecanismo de sua formação deve ser ainda mais estudado em solos tropicais. Contudo, sabe-se que este mineral pode ser originado durante o aquecimento do solo nas queimadas, ou ainda ser originado de plantas. A tridimita apresenta d igual a 4,1024 Å, que pode ser confundido com aqueles gerados pelos minerais do grupo do feldspato.

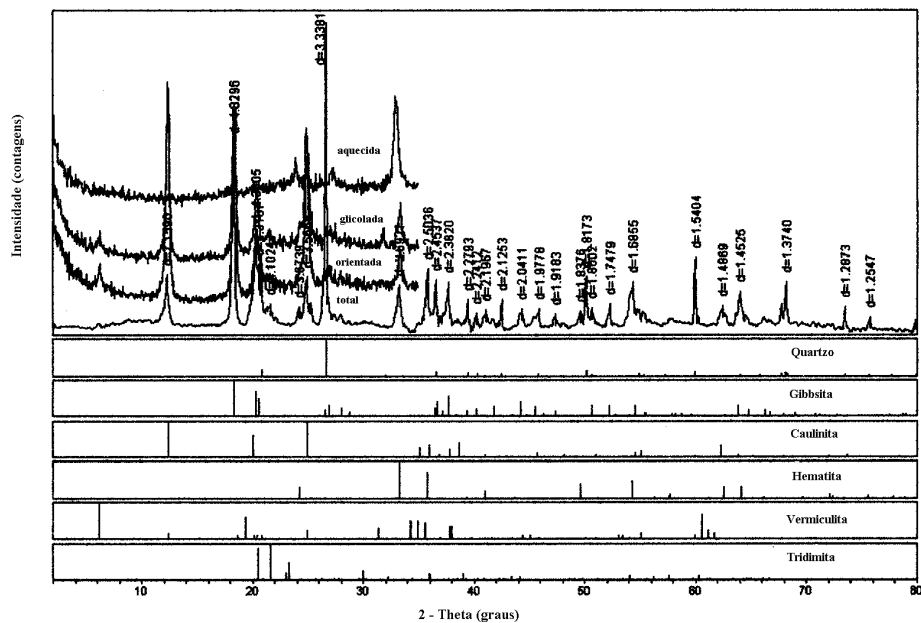


Figura 4.3 – Difratograma do solo laterítico.

Os resultados da quantificação mineralógica, apresentados na Tabela 4.4, são obtidos a partir dos dados de química total, ATG, Tabela de Munsell e DRX. Nesta tabela é apresentada para todos os solos, a quantificação da goethita (óxido de Fe), que não pode ser determinada por DRX devido à interferência da caulinita. O mineral anatásio também não foi verificado nos

difratogramas, uma vez que se apresenta como traço, mas é quantificado pela reconstituição mineralógica.

A tridimita, mineral de sílica, apesar de ter sido identificada pela DRX, não aparece na tabela supracitada. Isto se deve ao fato que o cálculo da reconstituição mineralógica do quartzo está em função da SiO₂ total (caulinita + illita + vermiculita), ou seja, toda sílica restante que não é proveniente dos argilominerais foi quantificada para quartzo.

Tabela 4.4 – Resultados da quantificação mineralógica.

Amostra	Quartzo (%)	Anatásio (%)	Caulinita (%)	Gibbsita (%)	Goethita (%)	Hematita (%)	Illita (%)	Vermiculita (%)	Total (%)
glei A	42,2	0,93	41,4	4,6	2,2	0,0	3,1	5,7	100,0
glei B	61,9	1,06	30,0	0,0	1,8	0,0	0,0	5,3	100,0
Later.	30,2	1,57	24,6	25,5	4,6	7,5	2,2	3,7	100,0

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROMORFOLÓGICA

A micromorfologia é o estudo das características morfológicas do solo em um nível que necessita do auxílio de instrumentos óticos, a qual permite resolver, no mínimo parcialmente, os problemas levantados nas ciências do solo. É assim, uma técnica complementar que intervem após os estudos de campo e as análises físicas, químicas e mineralógicas globais.

Para cada solo foram confeccionadas lâminas delgadas (LD) apenas na seção vertical dos micromonólitos das amostras compactadas e das amostras compactadas e posteriormente submetidas à percolação, em separado, de água e gasolina no ensaio de permeabilidade, produzindo um total de 9 LD. O objetivo da aplicação desta metodologia foi analisar mudanças na estrutura dos diferentes solos compactados quando submetidos à percolação, em separado, de água e gasolina. As análises, como já foi descrito, se realizaram a partir da Microscopia Ótica.

4.3.1 – Solo glei A

O estudo micromorfológico da LD da amostra de solo compactado apresentou a organização da associação plasma-esqueleto (APE) do tipo porfirosquélica, com plasma aséptico, formado por 50% do material sólido do solo (Fig. 4.4). Deste material, a metade forma agregados, sendo constituída por grânulos com forma grumosa, lisos a pouco rugosos e

orientação inexistente. O tamanho geral é de 0,09 a 0,8 mm.

Os nódulos são resultantes do preenchimento de vazios dos solos por hematita (características óticas evidentes para confirmação deste mineral). São típicos, com forma subangular, isotrópicos, ausentes de fraturamento ou alguma orientação. Representam cerca de 3% do total da amostra e possuem dimensão heterogênea e inferior a 0,05 mm. Não apresentam plasmificação.

Os grãos de quartzo perfazem cerca de 15 a 20% do total do material sólido. Possuem tamanho médio em torno de 0,12 mm e em geral são subarredondados a angulosos. Apresentam forte fraturamento e sem orientação. Seus contornos evidenciam leve corrosão. São normalmente encontrados no interior de agregados (Fig. 4.4).

Os contatos entre os elementos estruturais, no caso deste solo, os agregados, são típicos de solos compactados, ocorrendo por meio de contatos interpenetrantes entre eles, ou ainda, aparecem agregados submersos em plasma aséptico.

Os vazios ocupam cerca de 15% do total. São dos tipos Canais e Câmaras, mostrando grau de pedalidade fracamente desenvolvido.

A análise micromorfológica da LD da amostra de solo compactado submetida à percolação de água mostrou uma pequena diferença micromorfológica em relação à realizada sobre a LD da amostra de solo compactado. Houve um pequeno acréscimo quantitativo de agregados e, conseqüentemente, redução do plasma aséptico.

Já a análise micromorfológica da LD da amostra de solo compactado submetido à percolação de gasolina apresentou-se bastante diferente das duas anteriores, uma vez que houve uma total agregação do plasma aséptico. A organização da associação plasma-esqueleto (APE) é do tipo granular, com todo plasma aséptico formando agregados, sendo constituídos por grânulos com forma grumosa, lisos a pouco rugosos e orientação inexistente. O tamanho geral é de 0,3 a 2,0 mm (Figs. 4.5 e 4.6).

Os contatos entre os elementos estruturais, no caso desta nova estrutura do solo, os agregados, não são típicos de solos compactados, ocorrendo através de pequenas pontes de argila (Fig. 4.6). Os grãos de quartzo são encontrados no interior dos agregados.

Os vazios agora ocupam cerca de 45% do total. Muitos ainda do tipo canais, mas a maioria são vazios tipo simples. Mostra-se com grau de pedalidade fortemente desenvolvido (Fig. 4.6).

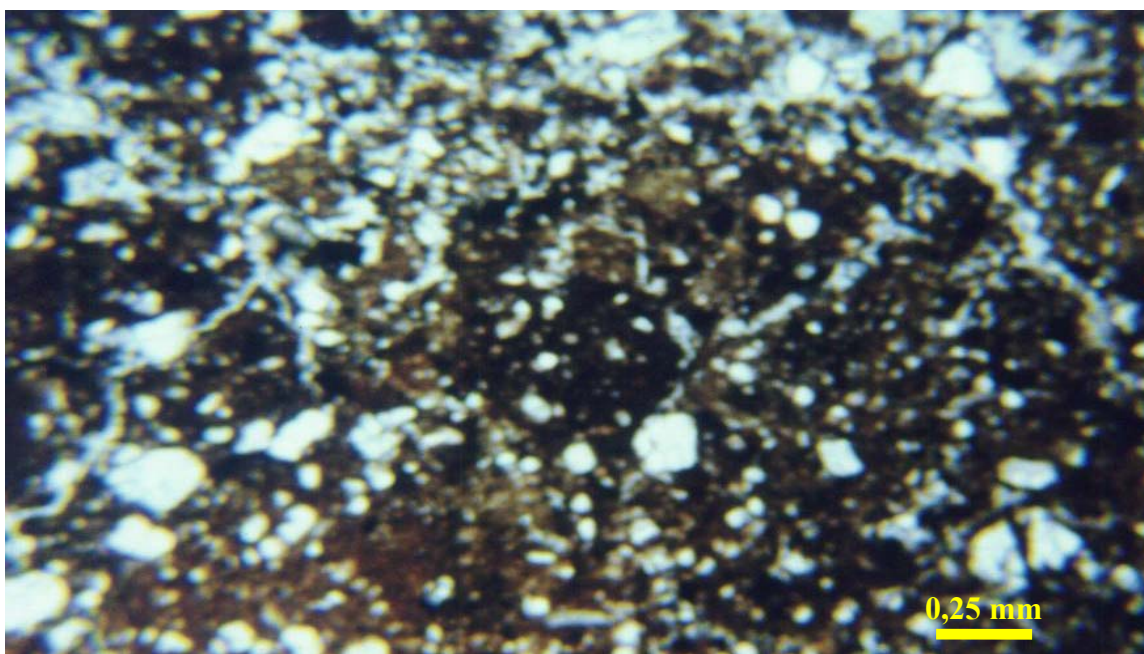


Figura 4.4 - Fotomicrografia da APE porfirosquática, agregados, plasma aséptico e grãos de quartzo do horizonte A do solo glei compactado. N//. Aumento: 40X.

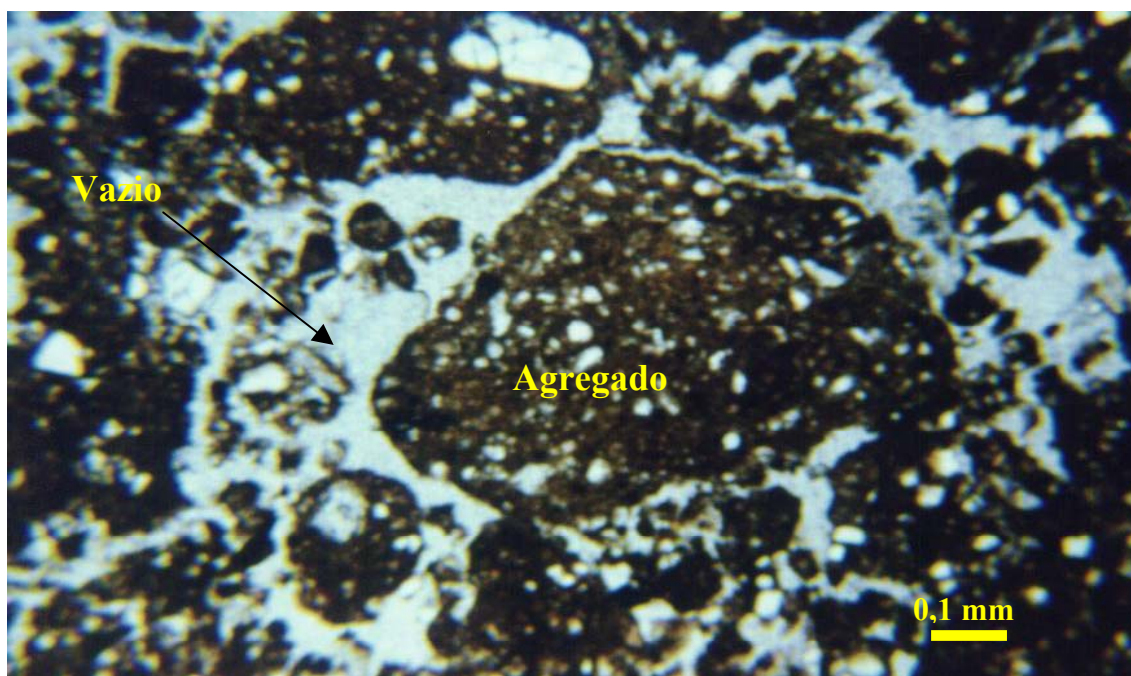


Figura 4.5 - Fotomicrografia da APE granular, agregados e vazios do horizonte A do solo glei compactado submetido à percolação de gasolina. N//. Aumento: 90X.

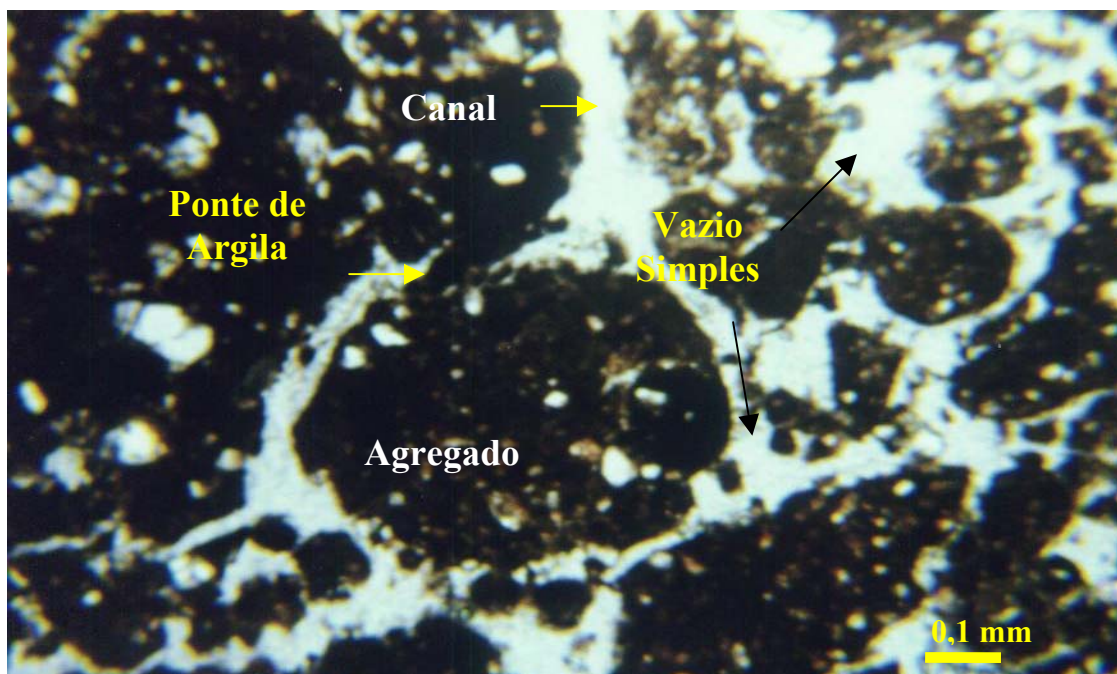


Figura 4.6 - Fotomicrografia de agregados, pontes de argila, vazios simples e canais do horizonte A do solo glei compactado submetido à percolação de gasolina. N//. Aumento: 90X.

4.3.2 – Solo glei B

A análise micromorfológica da LD da amostra de solo compactado apresenta APE do tipo porfirósquela. O plasma é aséptico, atingindo 48% do total do material sólido da amostra, formando agregados de argila em apenas 2% deste material (Fig. 4.7). Estes agregados são constituídos por grânulos com forma grumosa, lisos a pouco rugosos e orientação inexistente. O tamanho médio é de 0,5 mm.

Os nódulos são resultantes do preenchimento de vazios dos solos por hematita (características óticas evidentes para confirmação deste mineral). São típicos, com forma subangular, isotrópicos, ausentes de fraturamento ou alguma orientação. Não representam 1% do total da amostra e possuem dimensão inferior a 0,015 mm. Não apresentam plasmificação.

Os grãos de quartzo perfazem cerca de 50% do material sólido da amostra. Possuem tamanhos médio em torno de 0,12 mm e em geral são subarredondados a subangulosos. Apresentam levemente fraturados e sem orientação. Raramente, seus contornos evidenciam corrosão. São normalmente encontrados no interior do plasma aséptico (Fig. 4.7).

Os vazios ocupam menos de 10% do total. São do tipo canais (Fig. 4.8), mostrando grau de pedalidade fracamente desenvolvido.

A análise micromorfológica das LD da amostra de solo compactado submetida à percolação de água e da amostra de solo compactado submetida à percolação de gasolina não mostraram nenhuma distinção microestrutural em relação à realizada sobre a LD da amostra de solo compactado.

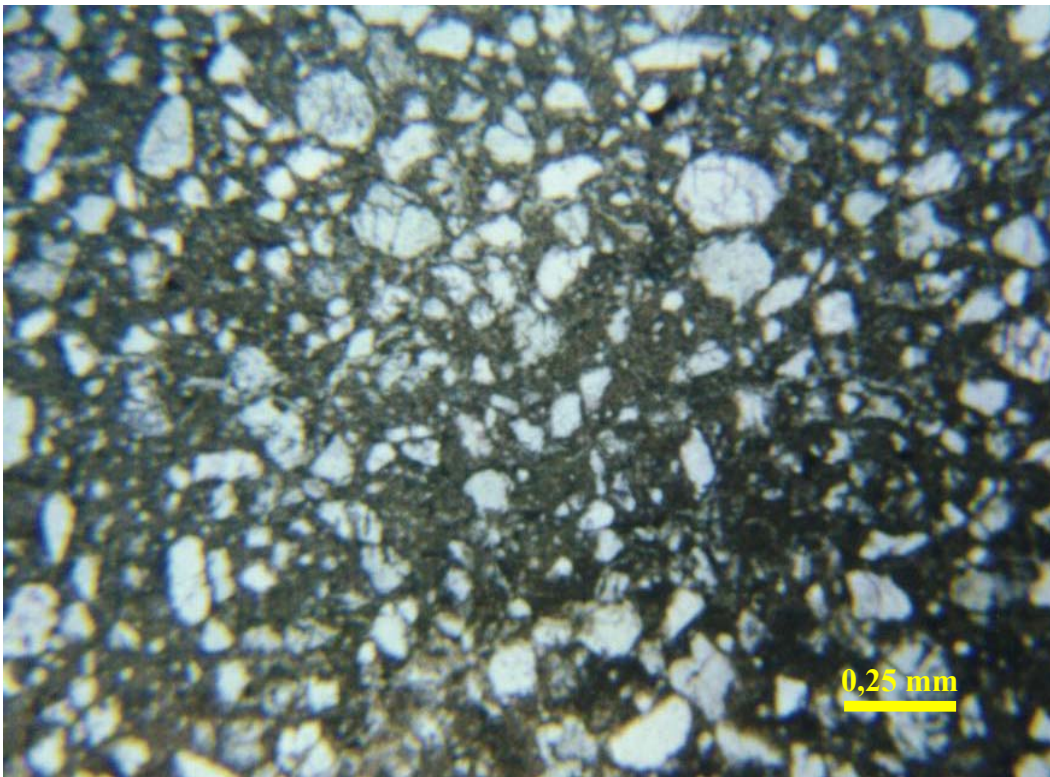


Figura 4.7 - Fotomicrografia da APE porfirósquela, plasma aséptico e grãos de quartzo do horizonte B do Solo glei compactado. N//. Aumento: 40X.

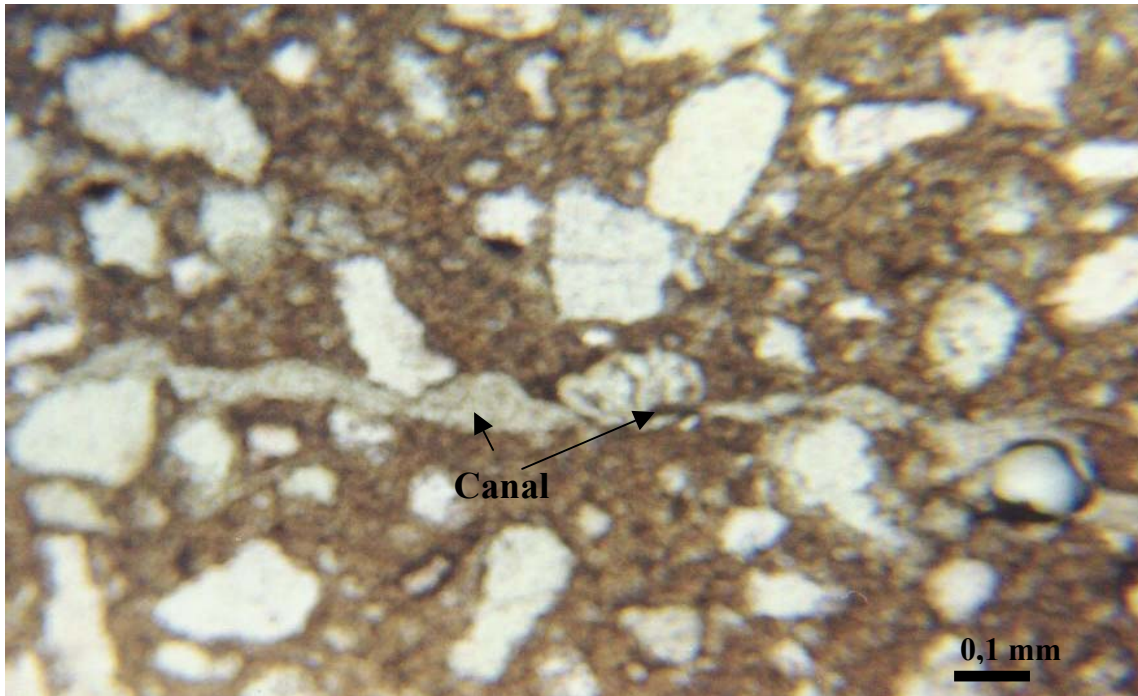


Figura 4.8 - Fotomicrografia mostrando vazio do tipo canal do Horizonte B do Solo glei compactado submetido a percolação da gasolina. N//. Aumento: 90X.

4.3.3 – Solo laterítico

O estudo micromorfológico da LD da amostra de solo compactado apresentou a organização da associação plasma-esqueleto (APE) do tipo porfirosquêlica, com plasma aséptico, o qual praticamente todo ele forma os agregados (Fig. 4.4). Estes agregados perfazem 97% do material sólido da LD, sendo constituídos por grânulos com forma grumosa, lisos a pouco rugosos e orientação inexistente. O tamanho geral é de 0,4 a 1,8 mm (Fig. 4.9).

Os nódulos são típicos com forma arredondada a subarredondada, isotrópicos sem a presença de fraturamentos e orientação. São cerca de 2 a 3% do total da amostra e possuem dimensão entre 0,04 a 0,3 mm. Pelas suas características óticas, tais nódulos são compostos predominantemente por hematita. O processo de "plasmificação" é pequeno e ocorre em poucos nódulos (Fig. 4.10). Tal processo consiste na substituição química na estrutura de tratos pedológicos de elementos mais instáveis ao intemperismo por outros mais estáveis, determinando a maturidade dos solos. No caso, é possível que seja um processo de passagem dos oxihidróxidos de ferro para gibbsita ou hidróxidos amorfos de alumínio.

Os grãos de quartzo perfazem cerca de 30% do total da matéria sólida. Possuem tamanho variável, mas médio em torno de 0,12 mm e em geral são subarredondados a angulosos. Apresentam forte fraturamento e sem orientação. Seus contornos evidenciam corrosão. São normalmente encontrados no interior de agregados (Fig. 4.9).

Os contatos entre todos os elementos estruturais, no caso deste solo, os agregados, são típicos de solos compactados, ocorrendo através de contatos interpenetrantes, facilmente perceptíveis na microscopia ótica (Fig. 4.9).

Os vazios (na realidade a partir da microscopia ótica são os macroporos) ocupam cerca de 15% do total. São dos tipos canais e câmaras (Fig. 4.10), mostrando grau de pedalidade fracamente desenvolvido.

A análise micromorfológica das LD da amostra de solo compactado submetida à percolação de água mostrou uma única diferença microestrutural em relação à realizada sobre a LD da amostra de solo compactado. Na realidade, apareceu um acréscimo quantitativo bastante pequeno de vazios do tipo canal, gerados devido ao fluxo do percolante.

A análise micromorfológica relativa às LD do solo compactado submetido à percolação de gasolina também mostrou apenas acréscimo quantitativo de vazios do tipo canal, gerados pelo fluxo do percolante. Contudo, esta variação foi superior à registrada na amostra anterior, onde os macroporos ocupam cerca de 25% da LD (Fig. 4.11).

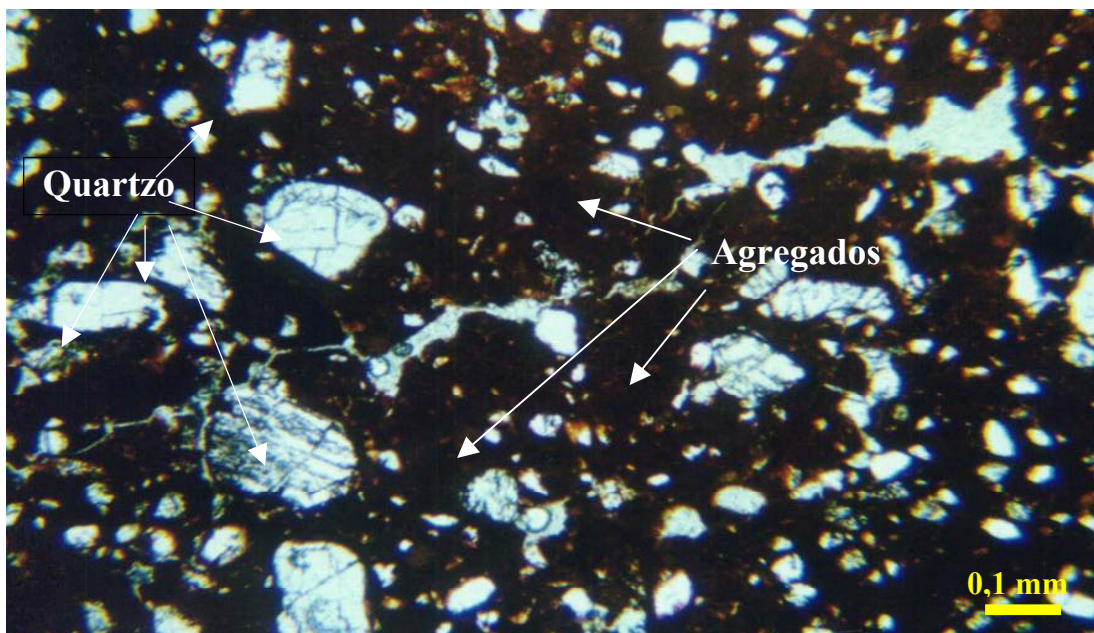


Figura 4.9 - Fotomicrografia da APE porfirósquérica, agregados e grãos de quartzo do Solo laterítico compactado. Nicóis não cruzados (N//). Aumento: 90X.

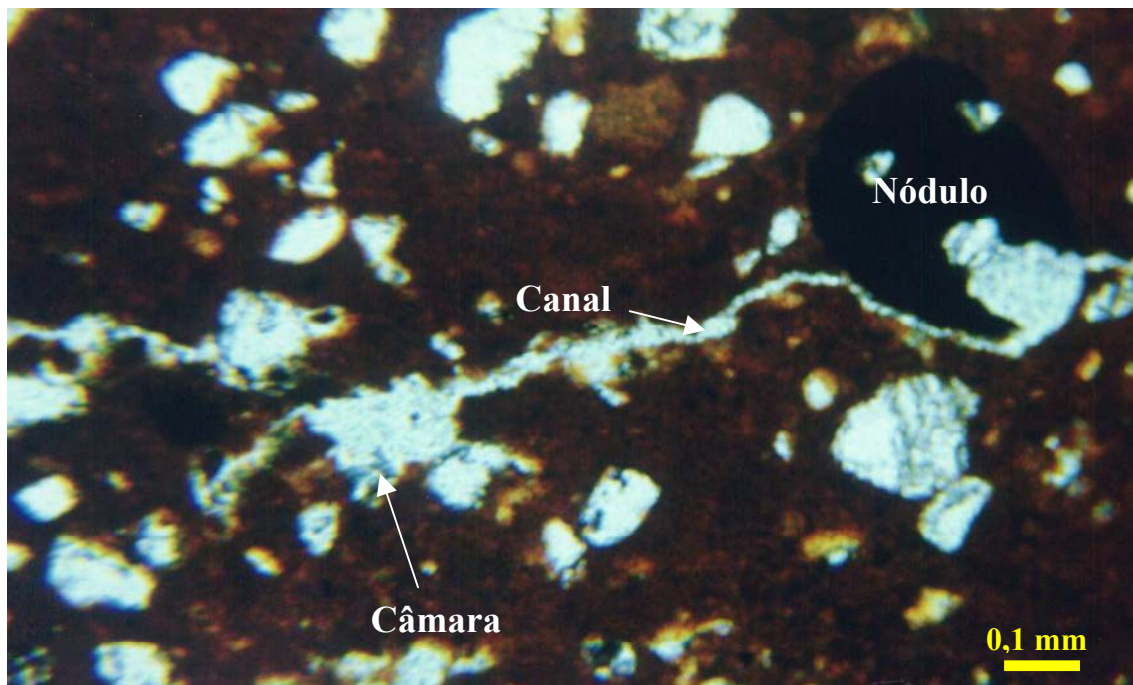


Figura 4.10 - Fotomicrografia mostrando nódulo e vazios do tipo canal e câmara do solo laterítico compactado submetido à percolação de água. N//. Aumento: 90X.

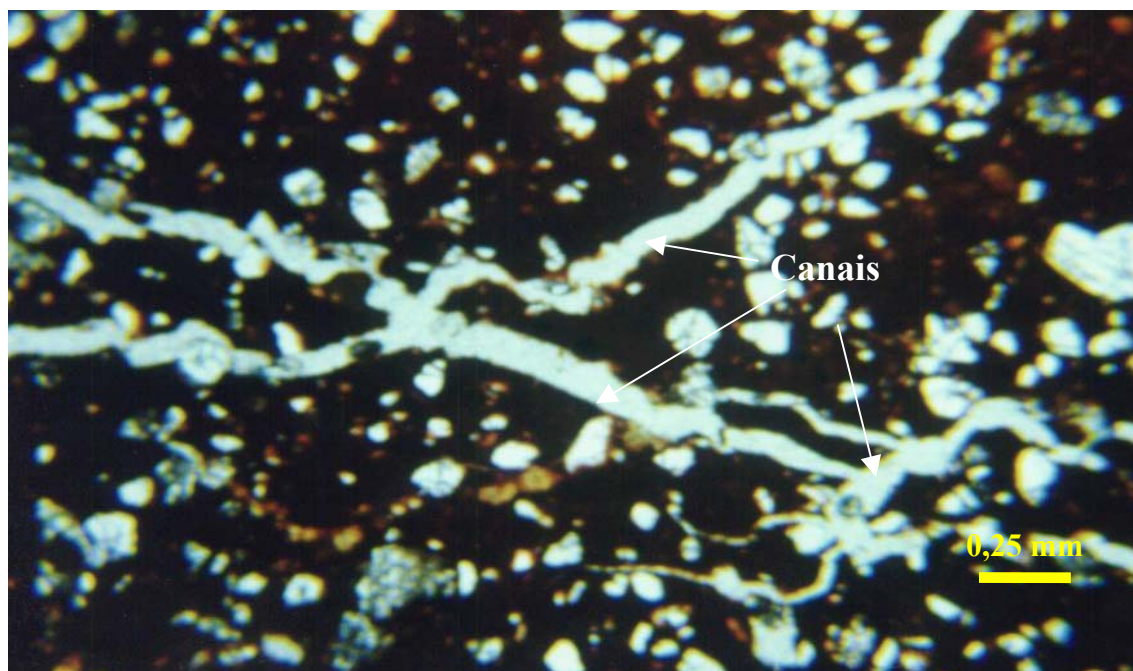


Figura 4.11 - Fotomicrografia mostrando vazios do tipo canal do Solo laterítico compactado submetido à percolação de gasolina. N//. Aumento: 40X.

4.4 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A caracterização física apresenta resultados de granulometria sem e com ultra-som. Este último apresenta efeito na dispersão das partículas de argila semelhante à utilização de defloculante em ensaios de sedimentação. Tal efeito de dispersão ocorre devido à quebra dos agregados gerados pelas pontes de argila, substâncias húmicas e argilominerais e de agentes cimentantes, como os óxidos que mascaram o real teor de argila no solo (Figs. 4.12 a 4.15). A partir das curvas granulométricas, com e sem ultra-som, pode-se determinar o grau de floculação e de dispersão. Estes parâmetros são importantes para compreender como os solos estão estruturados (Tab. 4.5). Solos que possuem fração fina não são completamente caracterizados pela granulometria, pois suas propriedades plásticas dependem do teor de umidade, da forma das partículas e de suas composições químicas e mineralógicas. Os limites de plasticidade e liquidez são propriedades que, juntamente com a granulometria, determinam as características de determinados grupos de solo, os quais são classificados pelo Sistema Unificado pela carta de plasticidade (Tab. 4.6). O ensaio de compactação Mini-MCV, juntamente com o ensaio de Perda por Imersão, são importantes para Classificação MCT. A finalidade desta classificação é de caracterizar os solos tropicais quanto às propriedades mecânicas e hidráulicas (Figs. 4.16 a 4.20). Os dados básicos de todas as tabelas e gráficos da caracterização física encontram-se no apêndice B.

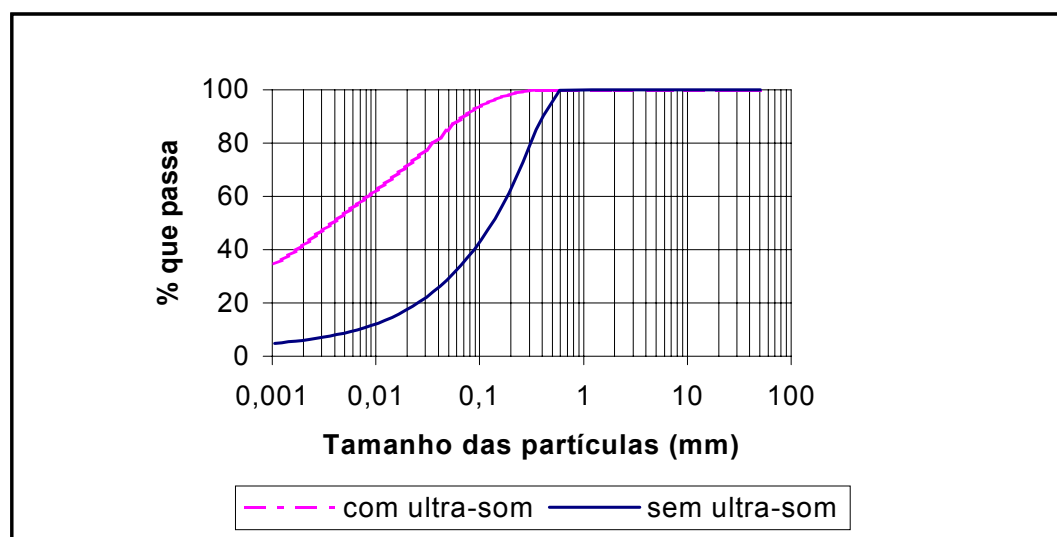


Figura 4.12 - Curva granulométrica do solo glei A.

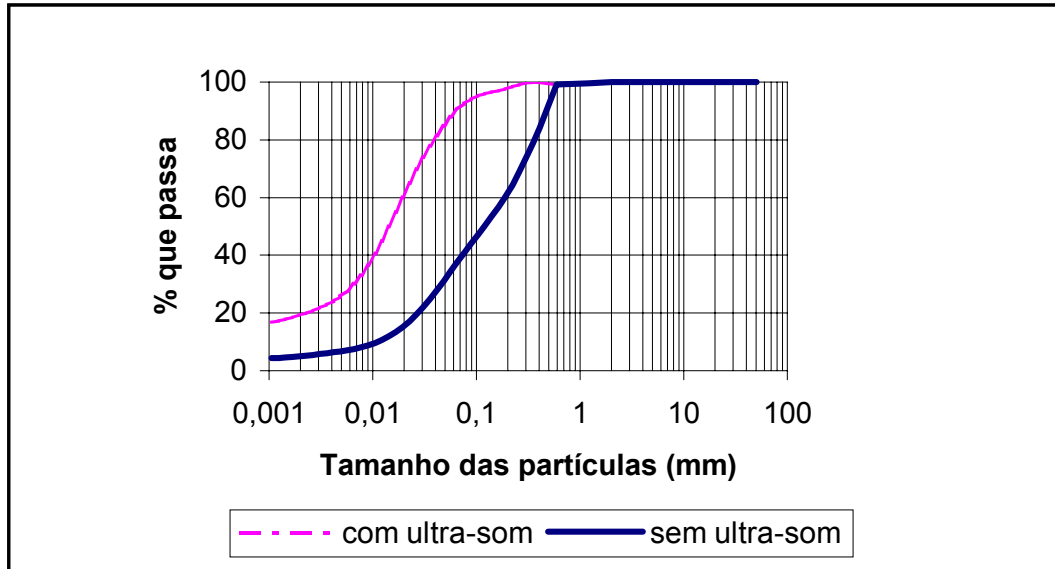


Figura 4.13 - Curva granulométrica do solo glei B.

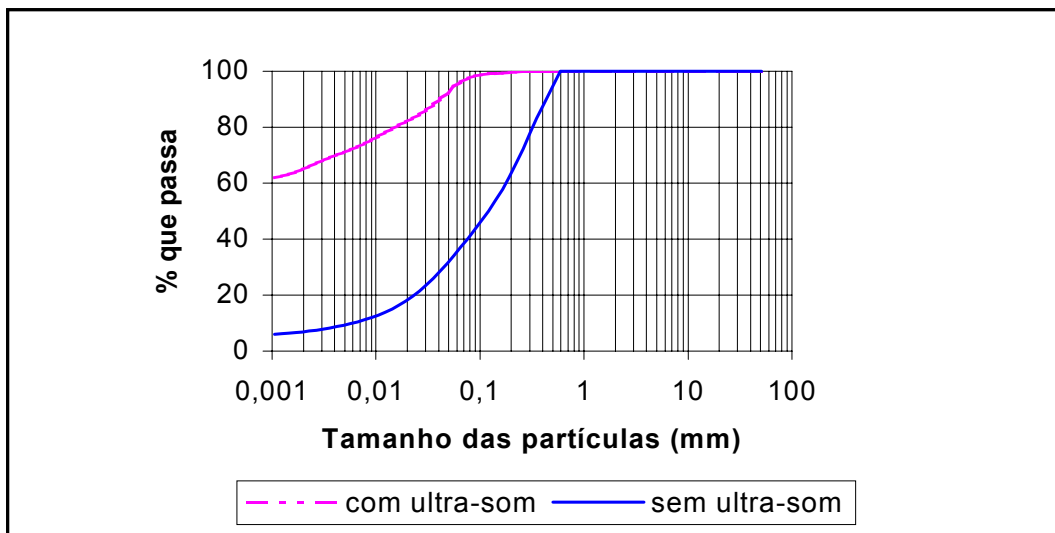


Figura 4.14 - Curva granulométrica do solo laterítico.

Tabela 4.5 - Dados dos graus de floculação e dispersão gerados a partir das curvas granulométricas.

AMOSTRA	Argila dispersa Com ultra-som (%)	Argila dispersa Sem ultra-som (%)	Grau de floculação (%)	Grau de Dispersão (%)
glei A	41	4	90,2	9,8
glei B	20	5	75,0	25,0
laterítico	64	5	92,2	7,8

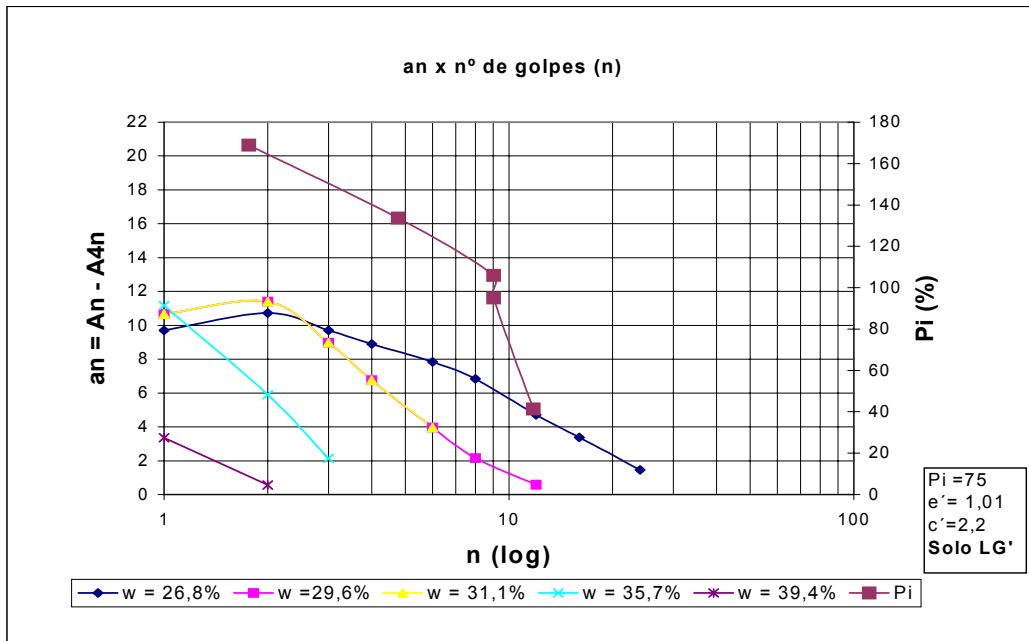


Figura 4.15 - Mini-MCV do solo glei A.

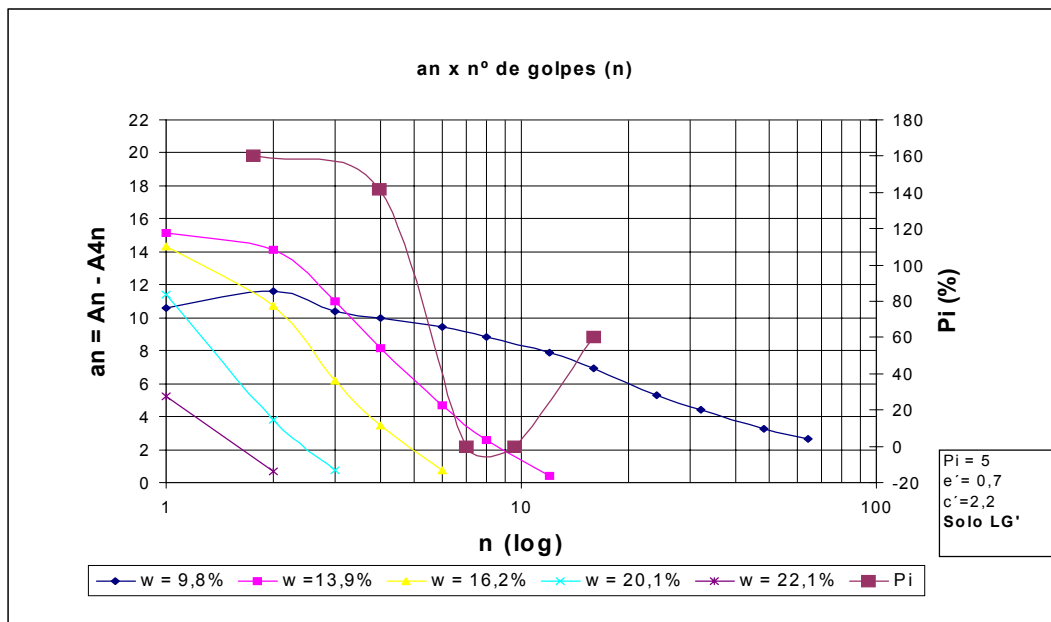


Figura 4.16 – Mini-MCV do solo glei B.

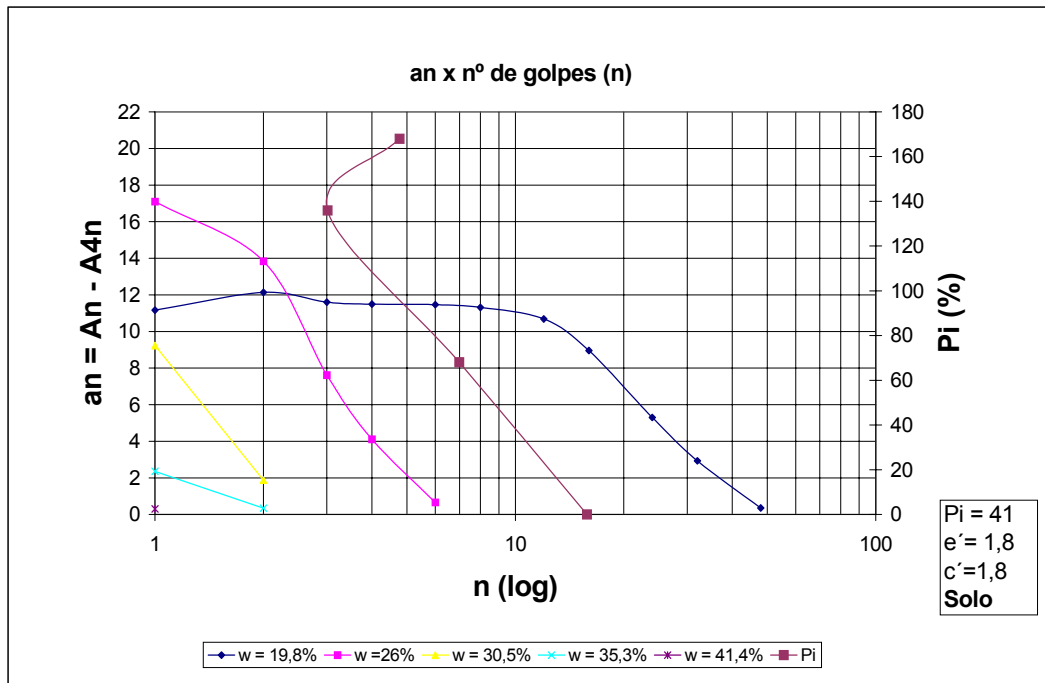


Figura 4.17 - Mini-MCV do solo laterítico.

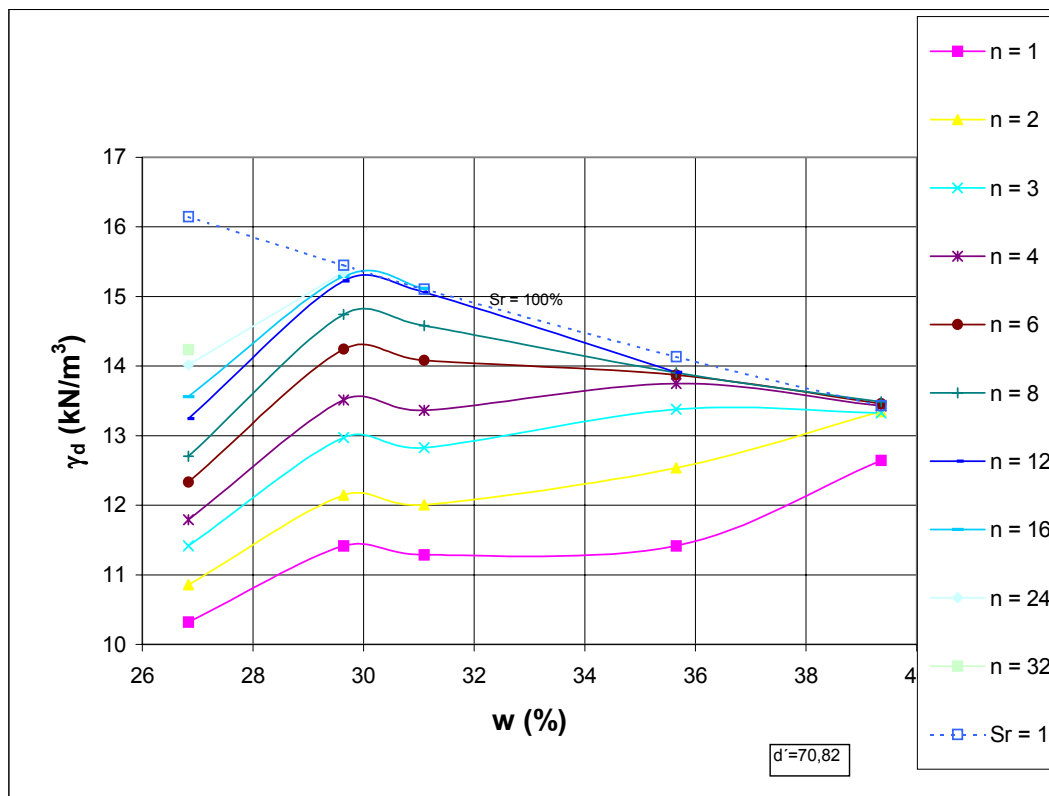


Figura 4.18 - Família de curvas de compactação do solo glei A

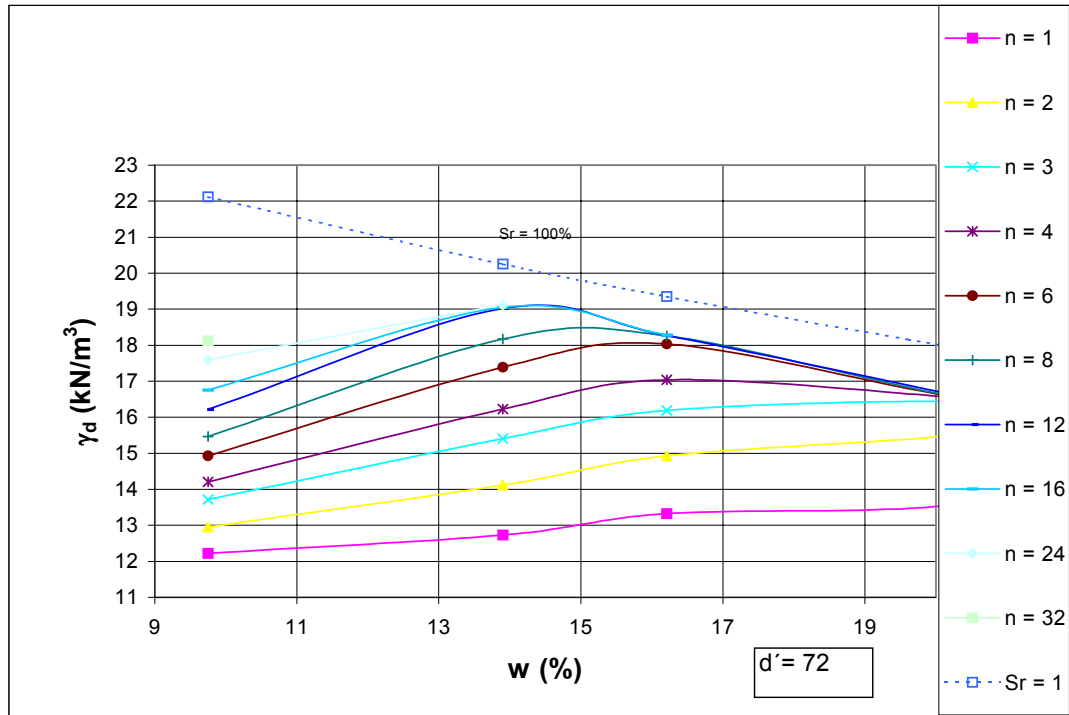


Figura 4.19 - Família de curvas de compactação do solo glei B.

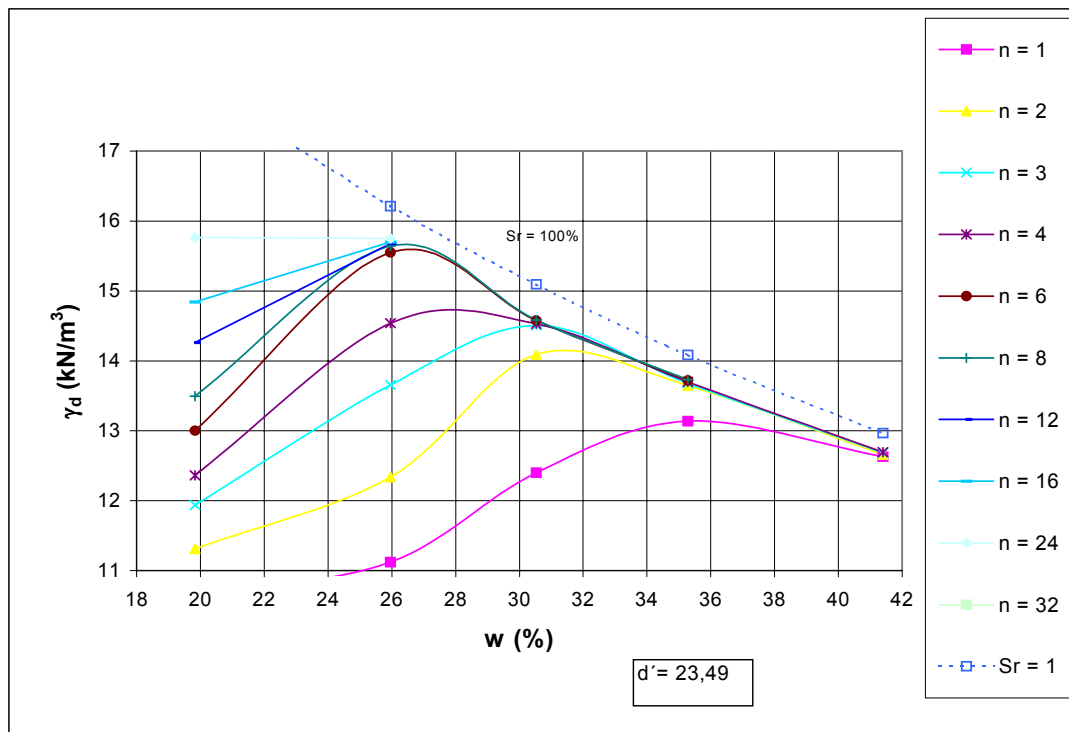


Figura 4.20 - Família de curvas de compactação do solo laterítico.

Tabela 4.6 - Resultados dos limites de consistência do solo e da condutividade hidráulica ao fluxo de água a temperatura de 20 °C.

Limites de Consistência	glei A	glei B	laterítico
Limite de liquidez w_L (%)	46	34	41
Limite de plasticidade w_P (%)	35	22	29
Índice de plasticidade I_p (%)	12	12	12
Índice de atividade I_A	0,30	0,60	0,18
Condutividade hidráulica K_{20} (cm/s)	$3,8 \times 10^{-8}$	$6,6 \times 10^{-9}$	$3,7 \times 10^{-7}$

A partir dos resultados de granulometria apresentados nas Figuras 4.12 a 4.14, o Sistema Unificado de Classificação dos solos define todas as amostras de solos analisadas como finos, uma vez que mais de 50% do material passa pela peneira #200 (0,074 mm).

A partir dos dados da Tabela 4.6 tem-se a classificação para os solos glei A, glei B e laterítico respectivamente como **OL** (solo altamente orgânico com baixa plasticidade), **ML** (silte de baixa plasticidade) e **ML**.

A classificação MCT, que é a mais adequada para solos tropicais ricos em caulinita e oxi-hidróxidos de Fe e Al, apresenta a classificação **LG'** (argila laterítica). Esta classificação considera que os solos que contém as seguintes propriedades: baixa permeabilidade (K), baixo coeficiente de sorção (s), que é dado em $\log(\text{cm} \cdot \text{min}^{-1/2})$, quando compactados são mais resistentes à erosão hidráulica, porém com maior contração por perda de umidade. Este grupo, geralmente, constitui o horizonte B dos solos conhecidos, pedologicamente, por latossolos, solos podzólicos e terras roxas estruturadas. O grupo **LG'** integra os seguintes grupos das classificações tradicionais: **MH**, **ML** e **CH**; A-6, A-7-5.

Nota-se que nos solos laterítico e glei B, existe uma correspondência bem clara entre os grupos da classificação MCT e do sistema unificado. O solo glei A, por se tratar de um solo hidromórfico rico em matéria orgânica, é melhor definido pelo sistema unificado. Quanto à atividade (Tab. 4.6), todos os solos são considerados inativos pela classificação de Skempton.

Quanto às famílias de curvas de compactação do ensaio de Mini - MCV, pode se determinar a umidade ótima e a massa específica aparente seca máxima de compactação no

Proctor Normal pela correlação com a curva de 12 golpes (Figs. 4.18 a 4.20). As umidades ótimas de compactação são 30,0; 14,5; e 26,5% e massas específicas secas de 15,2; 19,0 e 15,7 kN.m^3 , respectivamente, para os solos glei A, glei B e laterítico.

A Tab. 4.7 apresenta os resultados físicos dos corpos de prova compactados na umidade ótima com energia de Proctor normal verificando a variação dos mesmos em três estágios. O primeiro avaliando o solo simplesmente compactado e seco após evaporação da água residual dos poros devido a umidade ótima de compactação. O segundo e terceiro estágios apresentam os resultados dos corpos de prova secos após a evaporação de água e gasolina respectivamente ao final dos ensaios de condutividade hidráulica.

Tabela 4.7. - Resultados de parâmetros físicos dos corpos de prova antes e após os ensaios de condutividade hidráulica ao fluxo de água e gasolina.

AMOSTRA	w (%)	γ (kN.m^{-3})	γ_{dmax} (kN.m^{-3})	γ_s (kN.m^{-3})	e	n	S_r (%)	V_v cm^3
glei A*	4,1	13,4	12,9	25,3	0,97	0,5	10,73	225,01
glei A**	5,5	14,0	14,0	25,3	0,91	0,5	15,4	211,0
glei A***	5,1	11,2	11,2	25,3	1,38	0,6	9,4	321,3
glei B*	1,4	19,2	19,0	27,4	0,45	0,3	8,8	103,8
glei B**	1,2	19,8	19,6	27,4	0,40	0,3	8,3	93,2
glei B***	1,4	18,9	18,7	27,4	0,47	0,3	8,4	109,1
laterítico*	1,7	17,7	17,4	27,5	0,58	0,4	8,1	134,3
laterítico**	1,7	15,8	15,6	27,5	0,77	0,4	6,2	178,5
laterítico***	1,8	14,7	14,5	27,5	0,90	0,5	5,3	210,0

* Amostra antes do ensaio de condutividade hidráulica.

**Amostra após o ensaio de condutividade hidráulica ao fluxo de água.

***Amostra após o ensaio de condutividade hidráulica ao fluxo de gasolina.

4.4.1 –CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA PARA GASOLINA

Neste sub-ítem apresenta-se a condutividade hidráulica variando o gradiente hidráulico (Fig. 4.21), pois esta variação avalia o pior cenário em laboratório, provocando intemperismo acelerado das amostras de solo compactado. No campo os tanques podem gerar cargas que variam em faixa inferior, isto é, de 15 a 20 kPa devido a sua altura. Em laboratório simulou-se cargas para condutividade hidráulica da gasolina de 50, 100, 150, 200 e 300 kPa com respectivos

gradientes hidráulicos de 75, 150, 225, 300, e 450. Não foi possível realizar todos gradientes como foram feitos para o solo laterítico para os solos glei A e glei B devido a problemas no sistema de ar comprimido e tempo para realizar novos ensaios Tab. 4.8. Além da condutividade hidráulica também foi calculada a permeabilidade intrínseca, a qual considera apenas as características do solo (Fig.4.22).

Realizou-se ainda juntamente com o ensaio de condutividade hidráulica o monitoramento do percolado da fase líquida não aquosa leve da gasolina (Figs 4.23 a 4.29). Como ensaios para cada corpo de prova demorou semanas e houve perdas de percolados para o solo laterítico e conseqüentemente perda nos resultados de monitoramento dos hidrocarbonetos a variação de gradiente hidráulico. Porém foi possível obter dados importantes do processo de saturação da gasolina a partir do percolado a 50 kPa.

Tabela 4.8. Dados do ensaio de condutividade hidráulica e calculo da permeabilidade intrínseca.

Carga (kPa)	gradiente	Glei A		Glei B		Laterítico	
		k (cm ²)	K (cm/s)	k (cm ²)	K (cm/s)	k (cm ²)	K (cm/s)
50	75	3,7x10 ⁻¹³	1,0x10 ⁻⁰⁷	----	----	1,7x10 ⁻¹³	2,5x10 ⁻⁰⁸
100	150	1,9x10 ⁻¹²	2,6x10 ⁻⁰⁷	10,0x10 ⁻¹⁴	1,4x10 ⁻⁰⁸	5,2x10 ⁻¹²	7,3x10 ⁻⁰⁷
150	225	8,4x10 ⁻¹²	7,1x10 ⁻⁰⁷	3,9x10 ⁻¹³	5,5x10 ⁻⁰⁸	2,0x10 ⁻¹¹	2,9x10 ⁻⁰⁶
200	300	----	----	1,1x10 ⁻¹²	1,6x10 ⁻⁰⁷	1,6x10 ⁻¹¹	2,2x10 ⁻⁰⁶
300	450	----	----	2,9x10 ⁻¹²	4,1x10 ⁻⁰⁷	2,5x10 ⁻¹¹	3,5x10 ⁻⁰⁶

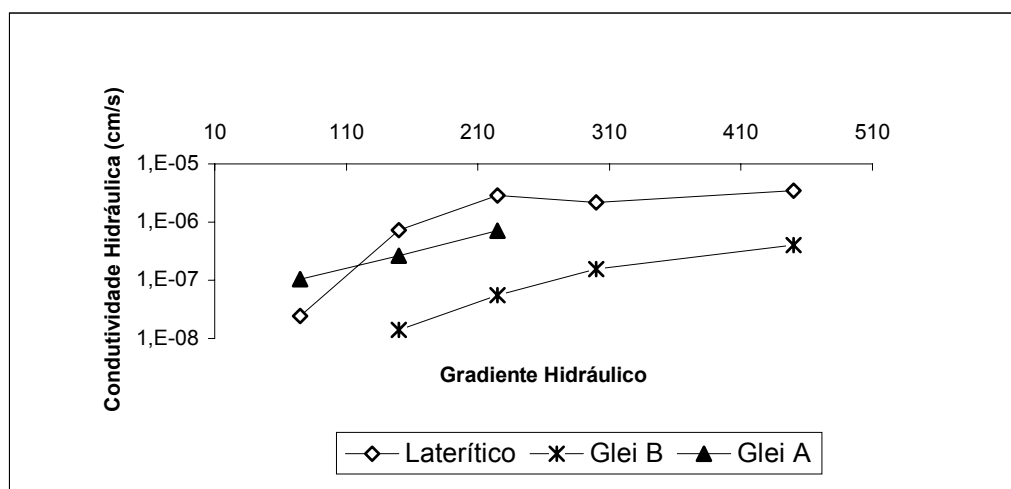


Figura 4.21 - Condutividade hidráulica em função do gradiente.

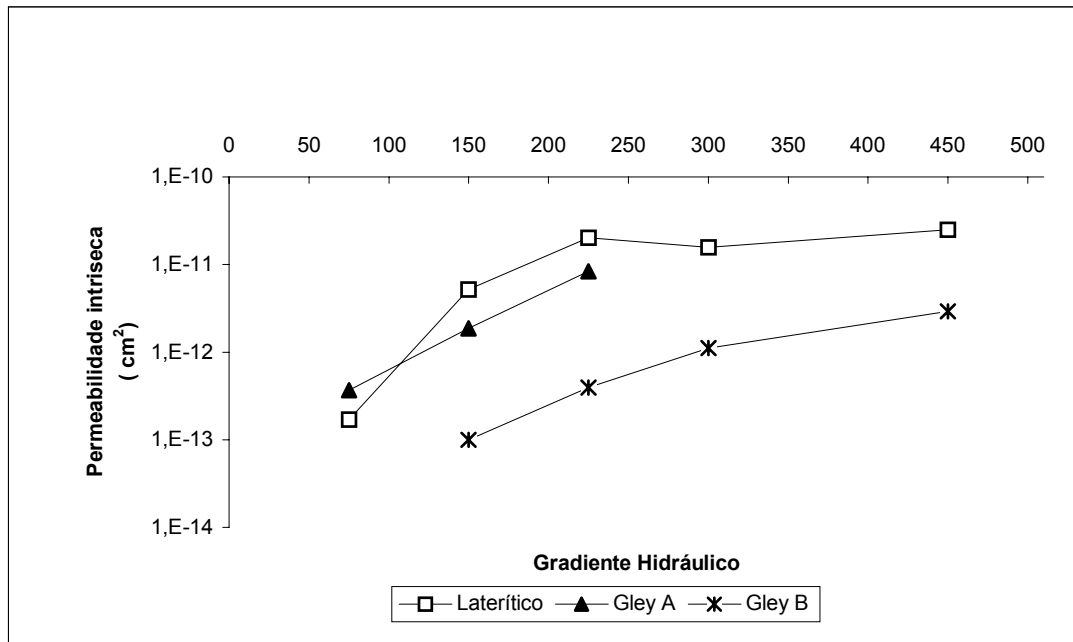


Figura 4.22 - Comportamento da permeabilidade intrínseca em função do gradiente hidráulico.

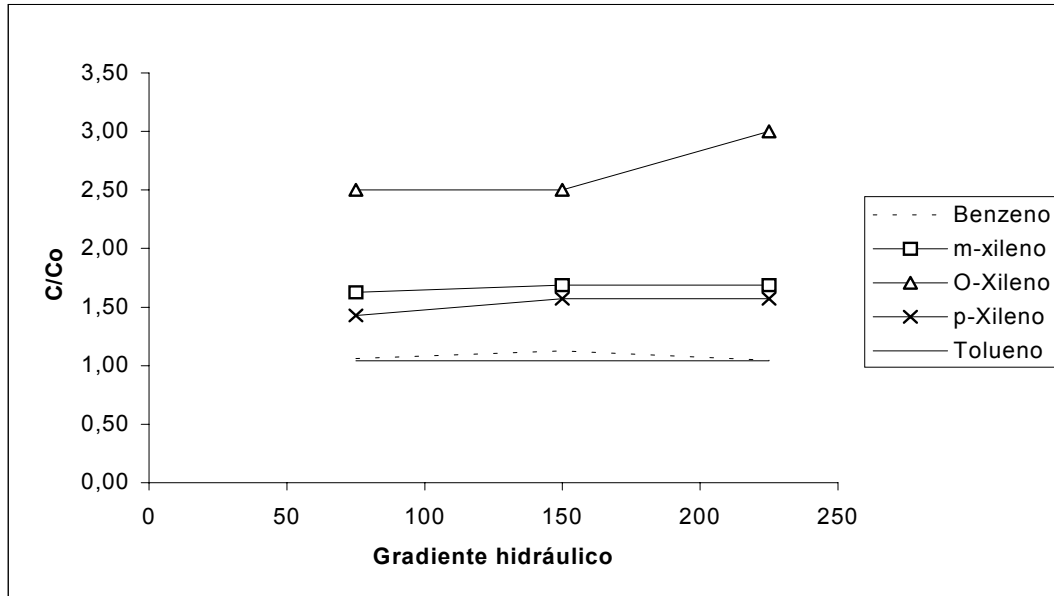


Figura 4.23 - Comportamento do BTX da gasolina da fase não aquosa leve em função do gradiente hidráulico do solo glei A.

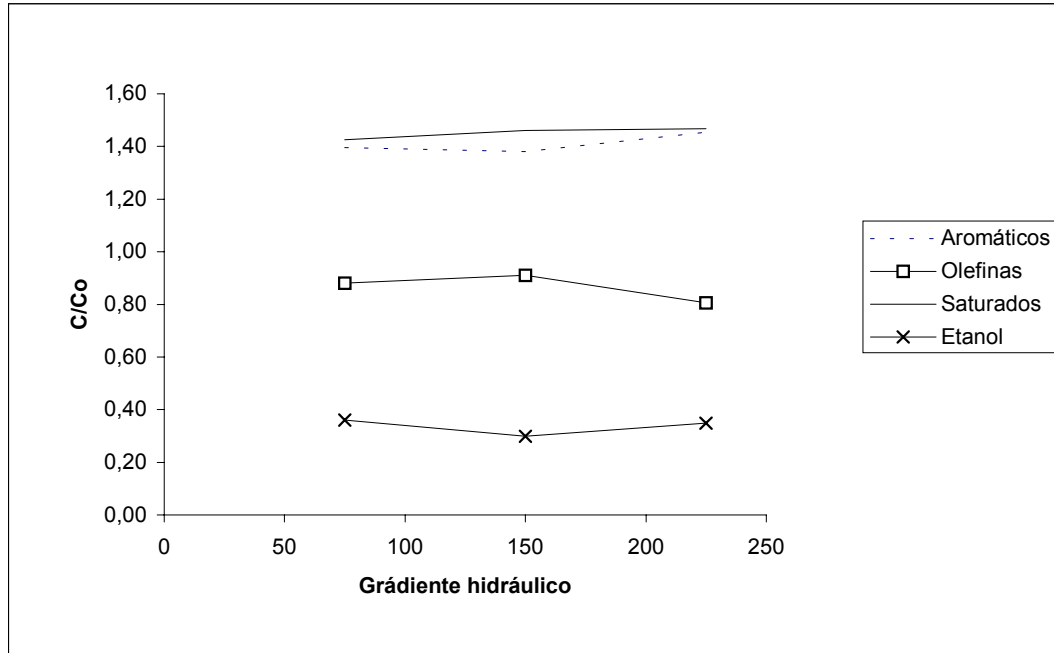


Figura 4.24 - Comportamento dos hidrocarbonetos da fase líquida não aquosa leve em função do gradiente hidráulico do solo glei A.

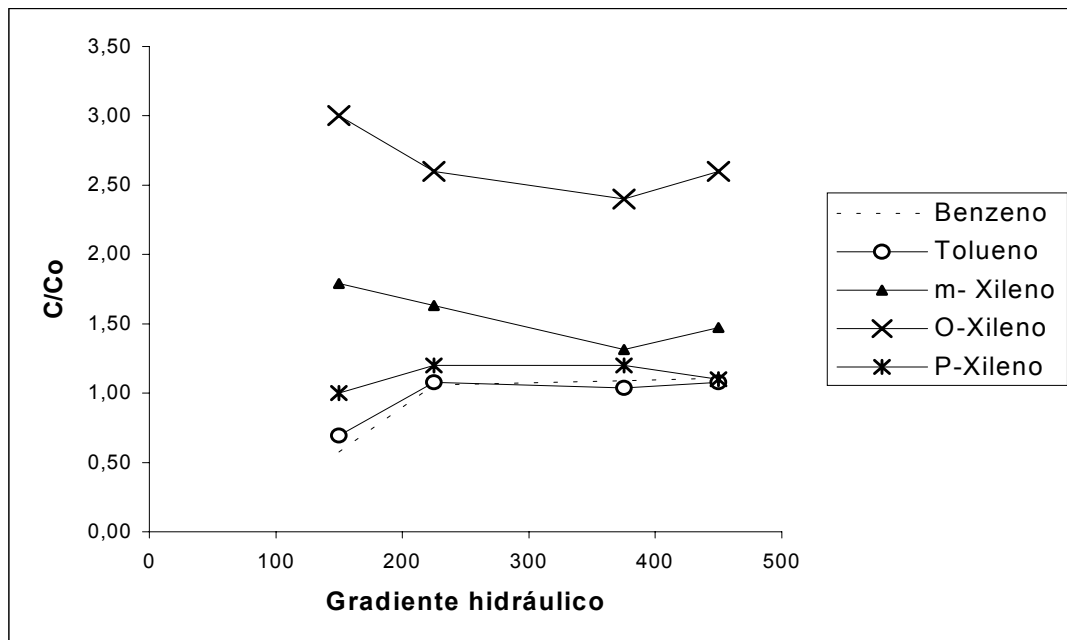


Figura 4.25 – Comportamento do BTX da gasolina da fase não aquosa leve em função do gradiente hidráulico do solo glei B.

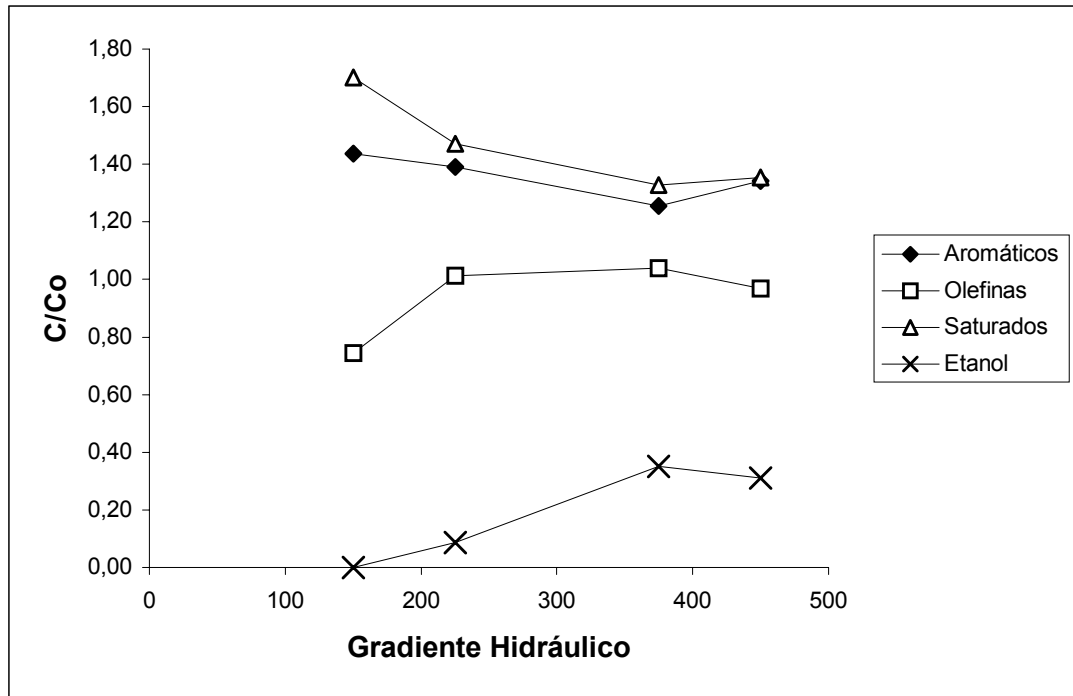


Figura 4.26 - Comportamento dos hidrocarbonetos da fase líquida não aquosa em função do gradiente hidráulico do solo glei B.

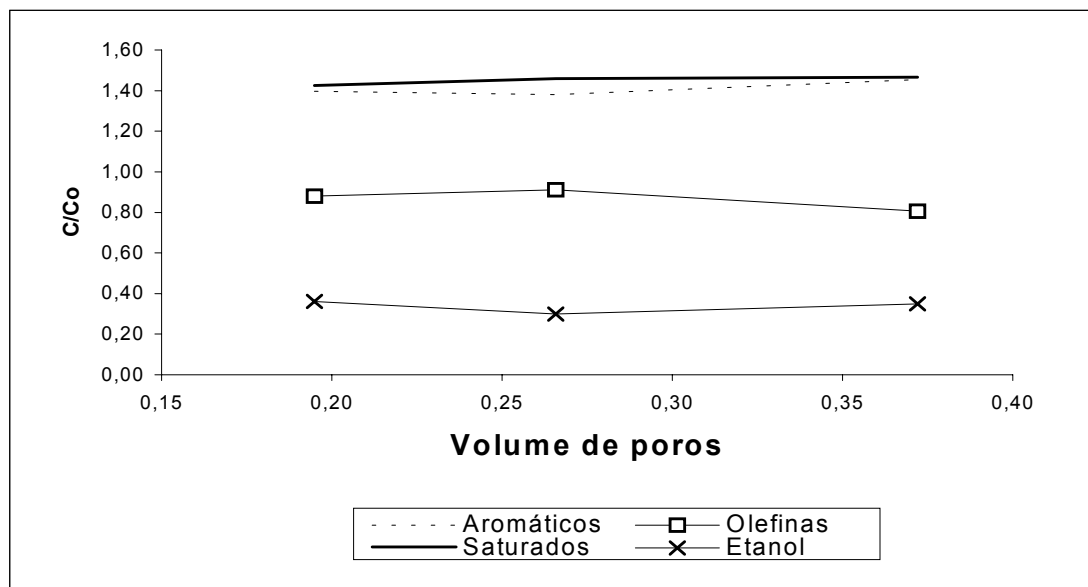


Figura 4.27 - Razão da gasolina da fase líquida não aquosa leve em função do volume de poros do solo glei A.

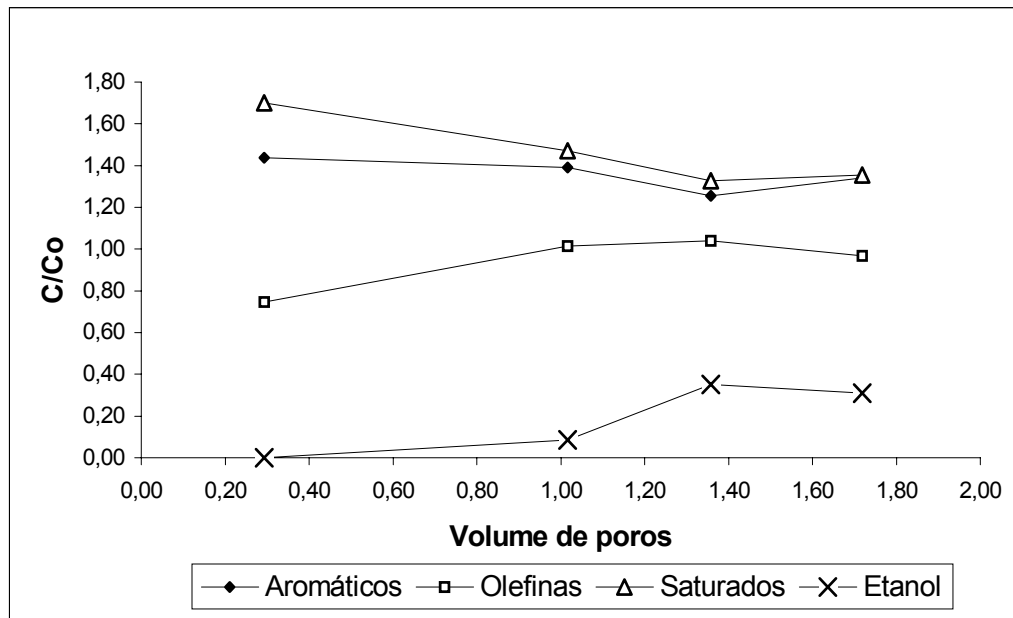


Figura 4.28 - Razão da gasolina da fase líquida não aquosa leve em função do volume de poros do solo glei B.

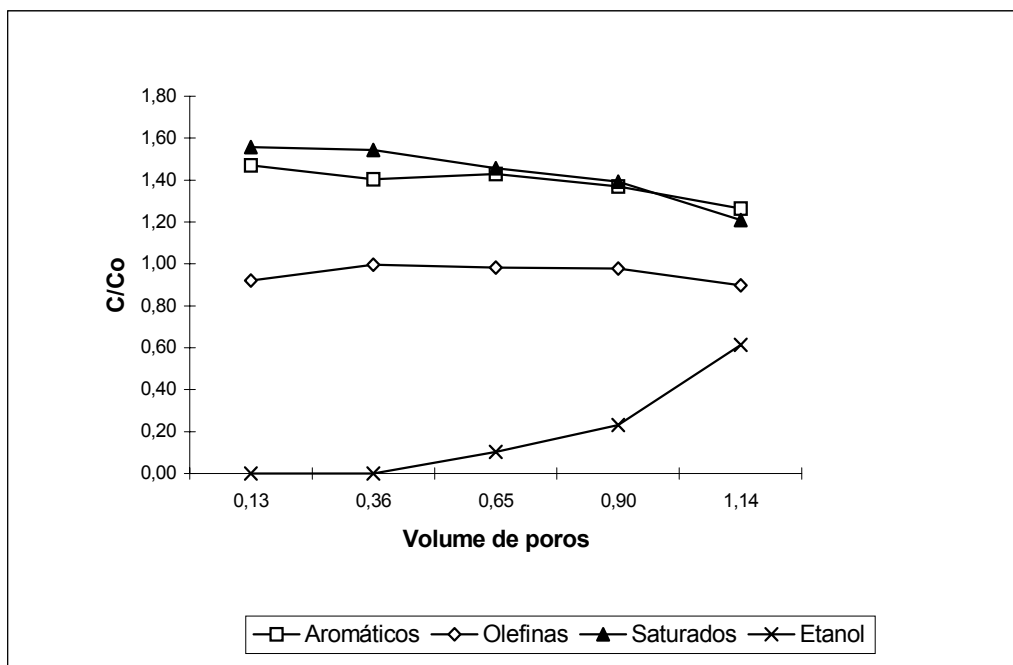


Figura 4.29 - Razão da fase líquida não aquosa leve da gasolina em função do volume de poros do solo laterítico em processo de saturação a 50 kPa.

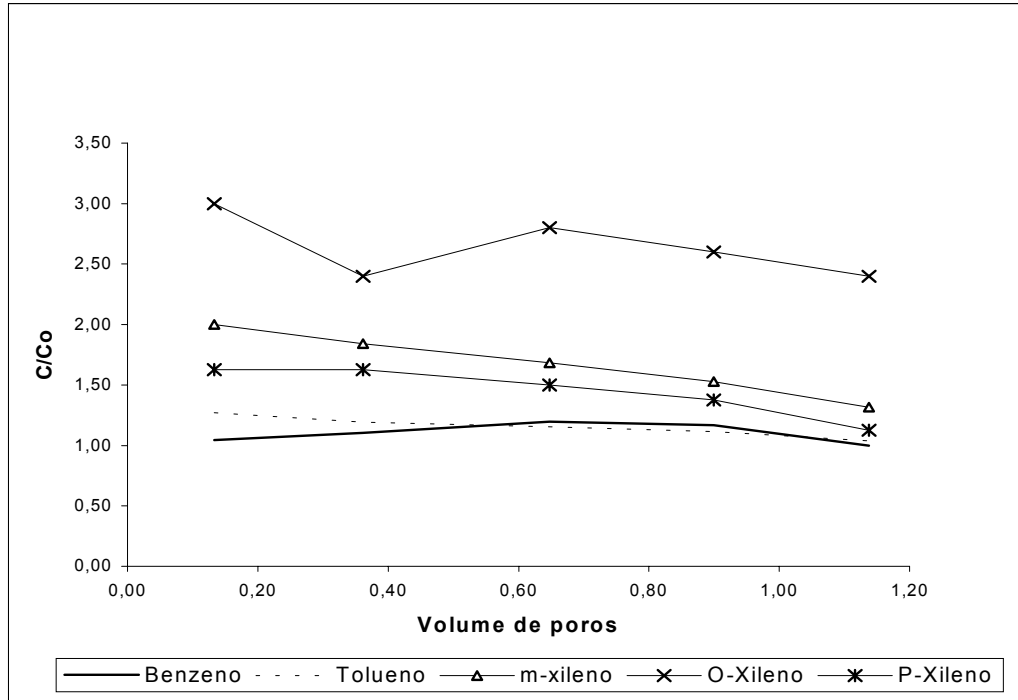


Figura 4.30 - Razão da fase líquida não aquosa leve da gasolina em função do volume de poros do solo laterítico em processo de saturação a 50 kPa.

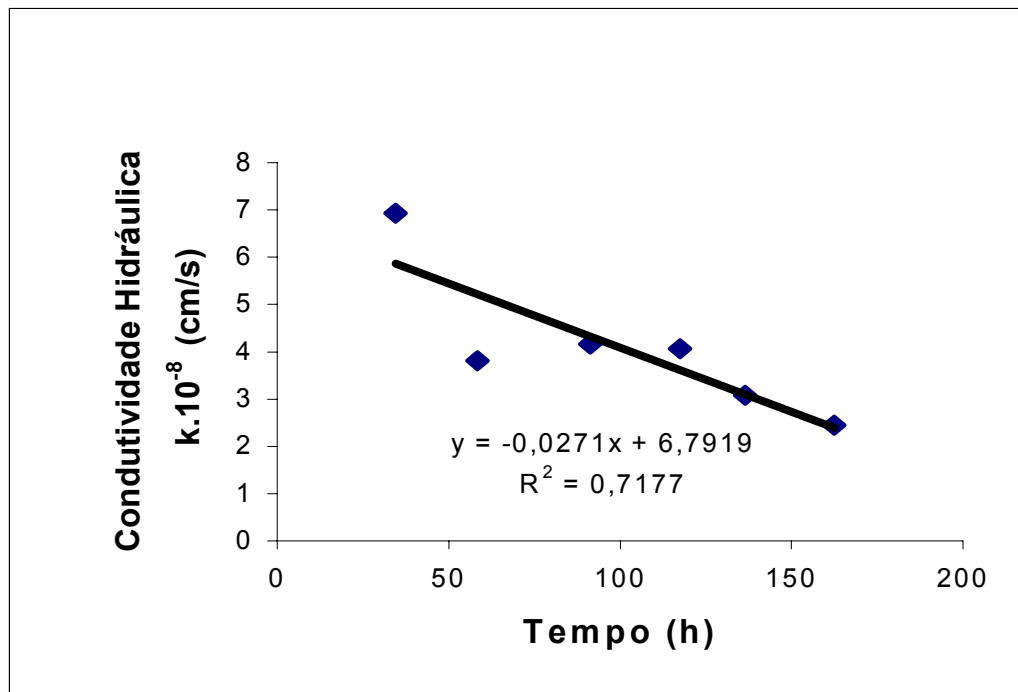


Figura 4.31 - Condutividade hidráulica da gasolina do solo laterítico em função do tempo para saturação a 50 kPa.

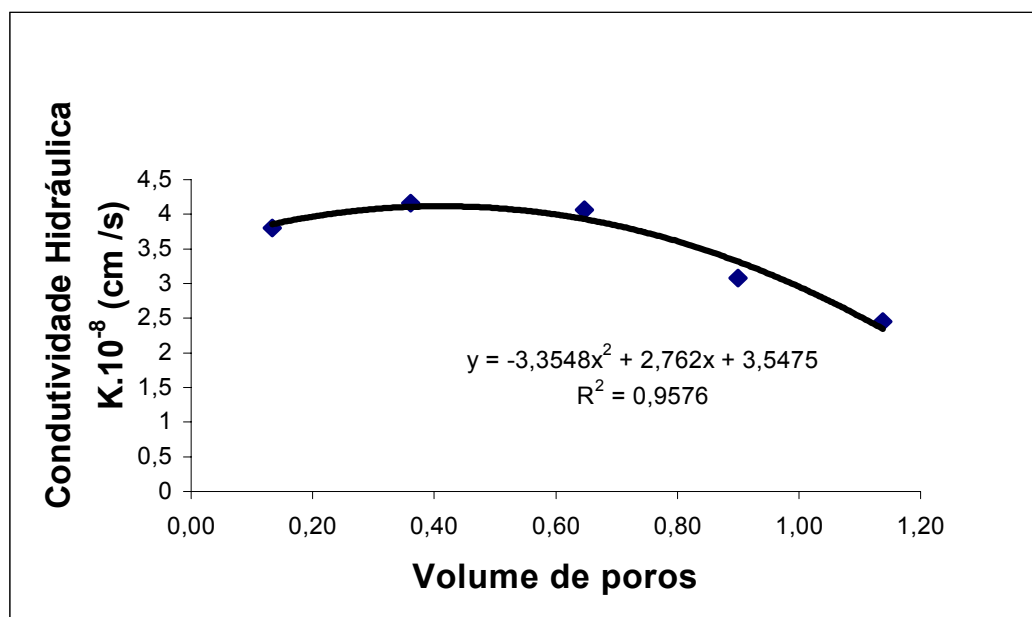


Figura 4.32 - Comportamento do solo laterítico em saturação com gasolina a 50 kPa.

O ensaio de sorção foi realizado com amostra glei A e latérico com e sem matéria orgânica. A amostra glei B por ter apresentado apenas 0,1 % de matéria orgânica não sofreu extração da M.O por H₂O₂ (Fig. 4.33).

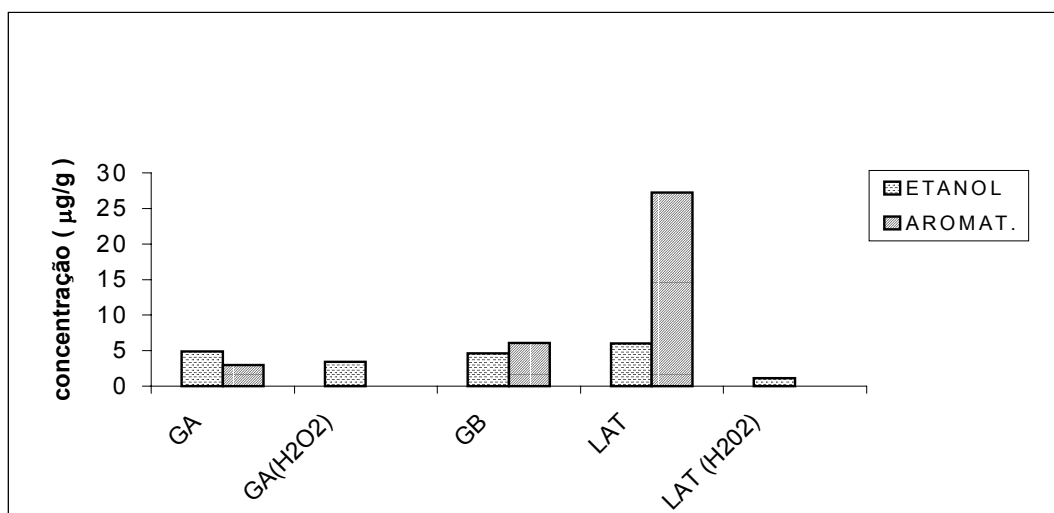


Figura 4.33 - Resultados da sorção dos hidrocarbonetos da gasolina nos solos com e sem matéria orgânica extraída com H₂O₂.

5 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo tem por objetivo analisar e discutir os resultados apresentados no capítulo anterior, de uma forma global, para cada solo estudado. Após a análise será avaliado de cada solo como potencial aplicação em “liners”.

5.1 – SOLO GLEI A

O ΔpH é um parâmetro pouco complexo, mas que pode ser muito útil para uma avaliação preliminar do solo quanto à sua composição mineralógica. Neste solo, o ΔpH tem valor negativo (- 1,13), indicando ser formado predominantemente por argilas silicatadas (Tab 4.2). A química total apresentou teores significativos de SiO_2 e Al_2O_3 , com valores, respectivamente, de 26,24 % e 19,36 % (Tab. 4.1). A análise mineralógica confirmou os resultados de ΔpH e química total, apresentando a mineralogia formada por quartzo, anatásio, caulinita, gibbsita, goethita, illita, e vermiculita, sendo que maiores teores identificados para quartzo e caulinita (Fig. 4.1, Tab. 4.4). Esta mineralogia indica solos de baixo índice plasticidade.

O solo tem pH em água de 5,2 (Tab. 4.2). Este valor de acidez pode estar associado ao Al^{3+} trocável e a acidez total gerada pelo alto teor de matéria orgânica, o qual é a maior em relação aos demais solos estudados (Tabs. 4.2 e 4.3). A CTC alta deste solo em relação aos demais se deve também ao alto teor de matéria orgânica, que pode adsorver e complexar cátions em sua estrutura (Tab. 4.3). O pH com gasolina se apresentou pouco maior que o pH em água (pH = 5,55). Isto se deve a possível interação do solo com o álcool da gasolina, gerando íons OH^- na solução coloidal solo/água.

A curva granulométrica com dispersão em água sem ultra-som apresentou menor quantidade de argila dispersa (4%) em relação à curva dispersa em água com ultra-som (41%). Esta diferença entre as distribuições granulométricas para argila culminou no grau de floculação de 90,02 % (Fig. 4.12 e Tab. 4.5), o qual pode ser associado, principalmente, ao maior teor de matéria orgânica, que possibilita um maior poder de agregação no solo promovido pelas pontes de argila e agentes cimentantes (Tab. 4.3).

Os ensaios para os limites de consistência apresentaram baixo índice de plasticidade (12 %) e a atividade de 0,30 (solo inativo), confirmando os resultados oriundos da mineralogia. O alto limite de liquidez em relação aos demais solos está associado ao teor de matéria orgânica, a qual possui a capacidade de adsorver água (Tab. 4.6).

A porosidade e o volume de vazios, antes e após o fluxo hidráulico, foram semelhantes, indicando pouca modificação na matriz do solo. No entanto, em relação à porosidade e ao volume de vazios para o corpo de prova, que sofreu fluxo hidráulico de gasolina, houve um aumento considerável dos poros e, conseqüentemente, do volume de vazios.

A partir da análise micromorfológica deste solo, foi observado um certo grau de agregação ocasionada pela matéria orgânica, proporcionando um visível aumento de porosidade (Figs. 4.9 a 4.11). Esta agregação pode estar associada a três processos: às interações polares promovidas entre o etanol contido na gasolina com sítios polares da matéria orgânica (como os grupos carboxílicos, fenólicos e nitrogenados); às dos compostos hidrofóbicos da gasolina com os estes sítios polares da matéria orgânica do solo; ou ainda, devido à atração hidrofóbica do solvente (gasolina) com sorbato (matéria orgânica).

5.2 – SOLO GLEI B

O ΔpH para o solo glei B também apresentou carga negativa, sendo um indicativo que sua mineralogia é formada predominantemente por argilas silicatadas (Tab. 4.2). A química total apresentou um teor de 76,34% de SiO_2 . O difratograma apresentou os seguintes minerais: caulinita, quartzo e vermiculita (Fig.4.2). Na Tabela 4.4, a quantificação mineral apresentou basicamente quartzo e caulinita e, de forma secundária, goethita e anatásio em baixos teores. A alta quantidade de quartzo indica um solo com baixo I_p e baixa quantidade de fração argila. Como esperado, a CTC foi baixa, resultante da mineralogia e do baixo teor de matéria orgânica (cerca de 0,10 %).

O pH em água apresentou o valor de 5,33. Este resultado pode estar fortemente associado ao Al^{3+} trocável ($18,4 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$), sendo maior que os demais solos. A acidez total também se apresentou com maior valor em relação aos outros solos estudados. Como este solo é rico em caulinita e pobre em matéria orgânica; a acidez possivelmente é proveniente deste mineral, que pode apresentar fraturas e esfoliações em sua estrutura, possibilitando a exposição

de hidroxilas, que possuem uma de suas valências associadas ao Al ou Si do retículo cristalino, enquanto a outra valência está fracamente associada ao H, o qual se torna facilmente trocável. Quando há uma tendência no ambiente de aumentar o pH, o solo tende a estabelecer o equilíbrio dinâmico, liberando os cátions trocáveis até que sejam totalmente consumidos.

A hipótese de baixa plasticidade e de baixo índice de atividade foi confirmada pelos limites de consistência (Tab. 4.6). A granulometria apresentou cerca de 20% de argila dispersa em água no ensaio com ultra-som e cerca de 5% argila dispersa em água no ensaio sem ultra-som. Esta baixa quantidade de argila se deve a grande quantidade de quartzo e caulinita com tamanho silte. Dos solos estudados, foi o que apresentou menor grau de floculação (75%), talvez ocasionada pela baixa quantidade de goethita, a qual pouco influencia na agregação, já que normalmente está sob a forma de micro-nódulos. A matéria orgânica também se encontra com baixo teor, influenciando muito pouco na agregação. A maior possibilidade de agregação neste solo pode ser proveniente das pontes de argila.

A porosidade e o volume de poros apresentaram valores semelhantes entre os corpos de prova compactados (Tab. 4.7). O volume de vazios também apresentou pequenas modificações, mesmo com o fluxo hidráulico de gasolina. A micromorfologia confirmou a pequena variação do volume de poros, com formação de pequenos e poucos canais (Figs. 4.7 e 4.8).

5.3 – SOLO LATERÍTICO

O solo apresentou ΔpH positivo, indicando tratar-se de um solo rico em oxi-hidróxidos de Fe e Al. A química total apresentou teores elevados de Al_2O_3 e Fe_2O_3 quando comparados aos solos anteriores: 30,33 e 11,68 %, respectivamente. O difratograma da Figura 4.3 confirmou a presença de quartzo, gibbsita, caulinita, hematita, vermiculita, tridimita, goethita e anatásio. Na quantificação mineralógica, os maiores teores são para o quartzo (30,2%), a caulinita (24,5%), a gibbsita (25,5%), a hematita (7,5%) e a goethita (4,6%).

O pH do solo em água apresentou resultado de menor acidez em relação aos solos anteriores (5,70). Tal resultado se deve a inexistência de alumínio facilmente trocável e baixa acidez total (a menor entre os solos estudados). A capacidade de troca de cátions (CTC) foi também a mais baixa encontrada ($6,4 \text{ mmol}_c.\text{dm}^{-3}$), pois este solo possui baixo teor de matéria orgânica (0,41%) e não possui minerais com estrutura 2:1. Além disso a presença de oxi-

hidróxidos de Fe e Al influenciam na carga superficial do solo podendo favorecer esta menor acidez.

A distribuição granulométrica apresentou a maior percentagem de argila dispersa em água com ultra-som, cerca de 64%, e apenas 5% dispersos sem ultra-som. Conseqüentemente, apresentou o maior grau de flocculação entre os solos estudados, cerca de 92,2% (Tab. 4.5). Esta agregação pode ser explicada pela ação dos agentes cimentantes, dos oxi-hidróxidos Al e Fe, que são abundantes nesta amostra.

O I_p apresentou valor igual para os demais solos estudados, sendo baixo. Em relação à atividade, também se apresentou como inativo ($I_A = 0,18$).

Em relação à porosidade, este solo apresentou valores distintos para os três estágios. A amostra compactada e sem fluxo hidráulico apresentou valor de 0,37. Na amostra compactada com fluxo de água, a porosidade foi 0,43 e, finalmente, para aquela compactada e com fluxo com gasolina foi 0,47.

A partir da descrição micromorfológica das Figuras 4.4 a 4.6, foi possível verificar o aumento de vazios (tipo Canal) na amostra ensaiada com o fluxo de gasolina.

5.4 – DISCUSSÃO SOBRE A CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA DA GASOLINA

A condutividade hidráulica é um parâmetro importante para avaliação do potencial dos solos estudados como “liners”. Estes têm o objetivo de reduzir drasticamente a velocidade de fluxo, dificultando o transporte de contaminantes pelo solo. Nesta perspectiva, Rowe *et al.* (1995) consideraram o teor de argila, o índice de plasticidade, o índice de atividade e a capacidade de troca de cátions como critérios para o bom desempenho de “liners” de argila compactada, conforme apresentado no Item 2.5 da revisão bibliográfica.

Avaliando-se todos estes critérios para os solos estudados, verificam-se os seguintes pontos:

1. No gradiente hidráulico de valor 150, os solos possuem condutividade hidráulica na faixa de 10^{-7} cm.s⁻¹ para os solos glei A e laterítico e 10^{-8} cm.s⁻¹ para o solo glei B. Estes valores indicam um desempenho satisfatório para “liners” (Fig. 4.21);
2. Quanto ao índice de plasticidade, todos os solos possuem valor de 12%;

3. Em relação ao índice de atividade, apenas o solo laterítico apresenta valor abaixo de 0,3;
4. Já em relação à CTC, apenas o solo glei A possui valor acima de 10 meq por 100g de solo.

Tendo em vista todos os parâmetros, apenas o solo glei A possui todas as características ideais para “liners” de argila compactada segundo Rowe (1995). Entretanto, avaliando o aspecto não conservativo de aplicar crescentes gradientes hidráulicos, foi o solo glei B que melhor suportou esta variação, sendo seguido pelo solo glei A e finalmente pelo solo laterítico (Tab. 4.8 e Fig. 4.21).

A amostra de solo laterítico que sofreu fluxo de hidrocarbonetos da gasolina, na análise micromorfológica, apresentou mais canais do que câmaras e menor porosidade em relação ao solo glei A, o qual apresentou a maior porosidade. Isso ocorre porque a estrutura compacta da primeira amostra contém um maior grau de floculação, proveniente dos micro-agregados residuais após a compactação.

A amostra de solo glei A submetida ao fluxo de gasolina, como descrito anteriormente, apresenta maior porosidade em relação às demais amostras do mesmo tipo de ensaio. Entretanto, comportou-se melhor que o solo laterítico no ensaio de condutividade hidráulica com crescente variação do gradiente hidráulico. Na descrição micromorfológica, a macroporosidade apresentou-se basicamente na forma de câmaras, que possivelmente não estão interconectadas. Apesar da agregação advinda da matéria orgânica da matriz do solo, a composição mineralógica gera uma estrutura pouco mais dispersa quando comparada ao solo laterítico. Devido a isto, há uma menor interconexão entre os poros.

O solo glei B foi o que melhor suportou a variação de gradiente hidráulico com condutividade hidráulica de 10^{-7} cm.s⁻¹ sob um gradiente hidráulico de 450. A análise micromorfológica deste solo mostrou a pequena mudança de sua estrutura original em relação àquela submetida ao fluxo de gasolina. Este comportamento está associado aos seguintes aspectos:

- Sua menor porosidade;
- Sua maior quantidade de minerais na forma de placas (caulinita), favorecendo uma compactação mais eficiente;

- Sua estrutura mais dispersa como consequência do maior grau de dispersão de suas partículas.

Quanto à permeabilidade intrínseca, a variação do gradiente hidráulico apresentou comportamento semelhante ao da condutividade hidráulica, porém com valores menores, na faixa de 10^{-13} a 10^{-11} cm^2 (Fig. 4.22). Estes baixos valores da permeabilidade intrínseca ocorreram porque são desprezadas as características do fluido, considerando-se apenas as características físicas do solo, enquanto que na condutividade hidráulica são consideradas as características de ambos.

O monitoramento do percolado da fase líquida não aquosa leve dos hidrocarbonetos BTX apresentou, em geral, resultados semelhantes para todas as amostras ensaiadas. Houve uma maior concentração dos o-xileno e m-xileno seguidos pelo p-xileno na fase líquida não aquosa leve. Este comportamento ocorre por existir uma menor partição para fase aquosa destes compostos, que corrobora com os dados de K_{ow} da Tab. 1.

O Benzeno e o tolueno são transportados como traçadores, pois possuem a razão da concentração final (C) igual ou próxima da concentração inicial (C_o), obtendo, portanto, razão nas proximidades de 1. Entretanto, para alguns pontos iniciais de algumas amostras, por exemplo do glei B, a razão foi um pouco abaixo de 1, já que há a partição promovida pela co-solvência destes compostos para fase aquosa residual nos poros do solo.

Em relação à variação de gradiente hidráulico aplicado, esta não apresentou modificações consideráveis na saída dos percolados para as amostras dos solos glei A e B (Figs. 4.23 a 4.26).

Os grupos dos compostos aromáticos, dos saturados, das olefinas, e do etanol apresentaram também comportamento semelhante para os três tipos de solos estudados. Os compostos aromáticos e saturados possuem uma maior concentração na fase líquida não aquosa leve devido à sua partição ser mínima para fase aquosa. Já as olefinas possuem na saída do corpo de prova, uma pequena tendência de formar emulsão na fase aquosa pela ação do álcool ou da própria água, favorecendo a partição. O etanol por ser um composto polar, é altamente solúvel em água. Nos pontos iniciais dos ensaios das amostras glei B e laterítico há um certo volume de água residual nos poros considerável, que favorece maior partição do etanol para fase aquosa em relação aos demais pontos, que apresentam menor quantidade de água residual. A continuidade

dos baixos valores de etanol se deve, não só a partição preferencial pela água, mas também ao solo.

A partir das Figuras 4.27 a 4.29, pode-se avaliar o volume de poros para os grupos dos hidrocarbontos aromáticos, saturados, olefinas e do etanol. Ao analisar as diferenças significativas entre as amostras com relação aos compostos, nota se que o etanol possui comportamento diferenciado em relação aos demais compostos, porém avaliando nas amostras o comportamento do percolado foi semelhante. Avaliando-se o etanol, pode se observar que para os pontos do solo glei A, o etanol não sofreu variação em função da razão C/C_0 em torno de 0,40. Para que houvesse preenchimento de todos os poros pela gasolina seria necessário uma um maior numero de pontos no gráfico (Fig. 4.27).

Por outro lado, para as amostras de solo glei B e laterítico, o etanol aumenta quando o volume de poros passa de 1, indicando que há uma menor partição do álcool para fase aquosa e mineral. Este indicativo mostra que não há água em quantidade considerável para promover a partição. Assim, os demais hidrocarbonetos hidrofóbicos passam a ocupar o espaço no qual havia água.

A saturação do solo laterítico apresenta comportamento linear conforme Figura 4.31. Já a condutividade em função do volume de poros apresentou melhor comportamento como uma parábola Fig. 4.32.

As amostras de solo que não sofreram extração de matéria orgânica por peróxido de hidrogênio apresentaram pequena adsorção de aromáticos e etanol da gasolina para os solos glei A e B e maior sorção para o solo laterítico. Cabe ressaltar que a amostra de solo laterítico apresentou maior adsorção de aromáticos. Segundo Murphy *et al.* (1990), a adsorção por compostos orgânicos hidrofóbicos nas superfícies da hematita e caulinita acontece, possivelmente, através dos sítios de hidroxilas que interagem com sítios ácidos das substâncias húmicas, afetando a configuração interfacial das substâncias húmicas e possibilitando alterar o tamanho ou acessibilidade para as interações de atração hidrofóbica (McBride, 1994). Como o solo laterítico é rico em oxi-hidróxidos de Fe e Al, estes podem ter influenciado bastante para ocorrer maior adsorção dos hidrocarbonetos hidrofóbicos da gasolina. No caso do ensaio de condutividade hidráulica, esta interação no solo Laterítico é dificultada devido ao fluxo drástico sob elevados gradientes hidráulicos aplicados ao solo.

Apesar de conter maior quantidade de matéria orgânica (MO), o solo glei A, possivelmente, possui pouca MO evoluída que propicie uma maior sorção dos hidrocarbonetos da gasolina. Nas amostras de solos glei A e laterítico que sofreram oxidação via peróxido de hidrogênio houve uma menor sorção do etanol e nenhuma sorção dos hidrocarbonetos aromáticos. Isso pode confirma possibilidade do efeito da adsorção dos compostos hidrofóbicos da gasolina pela atração hidrofóbica entre a superfície da substância húmica e o solvente gasolina no solo laterítico. A possibilidade de maior sorção da gasolina pelo solo laterítico pode ocorrer também devido aos microporos gerados pela agregação, que podem aprisionar as moléculas dos hidrocarbonetos aromáticos. Para este entendimento seria importante ter realizador o experimento de dessorção após o ensaio de sorção para avaliar a influencia da simples prisão física nos microporos ao invés da adsorção. No ensaio de adsorção utilizando a isoterma de Freundlich com benzeno, o solo glei B obteve o maior coeficiente de adsorção (K_f) conforme resultados do Apêndice C. Esta maior sorção do benzeno no solo glei B pode ter alguma relação com a maior quantidade de Al^{3+} trocável existente neste solo.

O etanol e hidrocarbonetos hidrofóbicos da gasolina podem ser adsorvido nos sítios das hidroxilas dos octaedros de Al, expostos pelas fraturas, esfoliações ou imperfeições do retículo cristalino da caulinita (Fig. 5.1), ou ainda, pela interação com os oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn amorfos. Esta adsorção ocorre a partir de ligações de hidrogênio, as quais também podem ocorrer com a água fortemente adsorvida na superfície dos argilominerais.

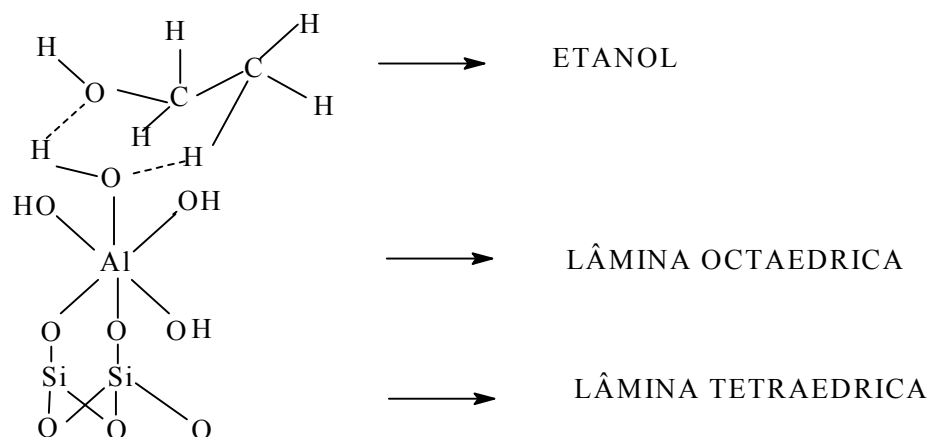


Figura 5.1 - Coordenação das pontes de hidrogênio da interação do etanol e hidroxila exposta no mineral caulinita.

6 – CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo principal caracterizar e avaliar o desempenho laboratorial dos solos de argilosos compactados na energia de Proctor normal como alternativa de baixo custo para aplicação tecnológica de “liners”. Esses têm ação impermeabilizante nas cavas, onde são colocados os tanques de combustível e nas áreas de linhas de condução de gasolina que interligam a bomba ao tanque de combustível em postos de abastecimento. Nesta perspectiva foram avaliados 3 solos distintos, os quais apresentaram na situação de baixo gradiente hidráulico, condições satisfatórias de aplicação como “liners”. Porém, quando submetidos ao ensaio de condutividade hidráulica com crescentes gradientes hidráulicos da gasolina, correspondendo a uma tensão que variou de 50 a 300 kPa, pode-se concluir os seguintes pontos para cada solo:

O solo glei A sofreu agregação da matéria orgânica dispersa na matriz, após o contato com gasolina. Isso aumentou sua porosidade limitando seu desempenho na condutividade hidráulica.

O solo laterítico em relação às demais amostras estudadas apresentou comportamento hidráulico insatisfatório. Este comportamento foi associado aos canais, observados na descrição micromorfológica, que se formaram quando houve o fluxo de gasolina. Os microagregados podem ter propiciado uma maior interconectividade dos poros.

A condutividade hidráulica ao fluxo da gasolina para o solo glei B apresentou o melhor comportamento hidráulico. A estrutura deste solo apresentou maior grau de dispersão em relação às outras amostras. Esse fator associado à mineralogia contribuiu para que não houvesse modificações substanciais na porosidade quando a amostra foi submetida ao fluxo da gasolina.

Durante o monitoramento do percolado em todas as amostras, não se verificou modificações no comportamento à variação de gradiente hidráulico. Os hidrocarbonetos avaliados no percolado de cada amostra apresentavam, de forma global, semelhanças no comportamento. Portanto, pode-se concluir que os compostos aromáticos e saturados têm uma maior tendência em não sofrer partição, permanecendo na fase líquida não aquosa leve, sendo que do grupo dos aromáticos, os xilenos foram os que mais se concentraram nesta fase, principalmente os isômeros o-xileno e m-xileno. O benzeno e tolueno mostraram-se ótimos traçadores. As olefinas, por haver emulsificação sofreram uma pequena partição para água.

Devido a sua polaridade e a solubilidade em água, o etanol foi o composto que mais sofreu partição.

Quanto ao potencial de sorção com gasolina, o solo laterítico foi o que melhor adsorveu os hidrocarbonetos aromáticos. Esta sorção não está diretamente correlacionada à mineralogia, pois quando da extração da matéria orgânica não houve sorção dos aromáticos no solo. Na realidade, esta sorção pode estar correlacionada a um determinado tipo de substância húmica, que pode estar interagindo com os oxi-hidróxidos de Fe e Al deste solo, favorecendo a interação com os compostos aromáticos. Em geral quando há baixo gradiente hidráulico (15 a 20 kPa) o solo laterítico pode influenciar numa maior retenção dos hidrocarbonetos da gasolina favorecendo condições satisfatórias como “*liners*” .

Diante do estudo realizado, a amostra de solo glei B foi a que desempenhou o melhor comportamento hidráulico mesmo sob elevados gradientes hidráulicos ao fluxo dos hidrocarbonetos da gasolina com grande potencial para “*liners*”. Isto demonstra que o solo ideal para “*liners*” deve ser rico em caulinita, apresentar-se com estrutura dispersa e baixos teores de matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de Fe e Al.

Após ter realizando um estudado amplo dos modelos, que apresentam as fases e os mecanismos de transporte de combustíveis pelo solo, houve a necessidade de apresentar um modelo mais detalhado no aspecto químico e mecânico, o qual considere as características da gasolina brasileira .

6.1 - PROPOSTA DE MODELO DE TRANSPORTE PARA GASOLINA TIPO C BRASILEIRA EM SOLOS.

As altas temperaturas do clima tropical propiciam a evaporação da água contida no solo. A evapotranspiração promovida pelas raízes das plantas também contribui para a desaturação do solo. Neste contexto, os solos tendem a possuir vazios com um maior preenchimento de ar do que de água.

Quando ocorre um acidente por derramamento de gasolina no solo, esta pode ser transportada pelos caminhos preferenciais do meio poroso não saturado. A velocidade de fluxo é dependente do volume derramado, do gradiente hidráulico, das características da estrutura do solo e sua mineralogia. No entanto, estes caminhos podem conter poros com bolhas de ar oclusas por água, ou ainda, estarem preenchidos, simplesmente, com água. Estes

poros reduzem a velocidade de fluxo. Assim, a gasolina pode sofrer partição, volatizando-se e difundindo-se pelos poros, onde a alta concentração pode causar explosão. Por ser solúvel em água, o álcool contido na gasolina também sofre partição, indo, preferencialmente, para a fase aquosa, podendo ser adsorvido na superfície do solo por ligações de hidrogênio. À medida que a concentração de álcool aumenta, pode também se promover a partição de compostos da gasolina por co-solvência, como: benzeno, tolueno, e p-xileno. Isto diminui a densidade da água, aumenta a viscosidade e reduz a tensão superficial (Mcdowell & Powers, 2003). A redução desta tensão superficial é favorecida pelo colapso da dupla camada elétrica que havia entre solo e água.

A concentração de álcool na água residual dificulta a degradação biológica dos hidrocarbonetos da gasolina, pois há uma maior preferência pela degradação do álcool (Corseuil *et al*, 1998). A gasolina retida começa a escoar devido à gravidade e redução da tensão superficial e efeito de colapso da dupla camada elétrica, drenando a mistura de água e etanol. Quando os poros são preenchidos pelos compostos hidrofóbicos, pode ocorrer uma certa sorção deste na superfície do solo. Ao cessar o fluxo, os poros podem ser preenchidos com pequena quantidade de gasolina residual, a qual tem a possibilidade de sofrer partição por adsorção na superfície do solo (fase adsorvida) ou volatilizar-se no meio poroso não saturado. Nesta última, a gasolina residual poderá se adsorver após caminhar pelos poros, uma vez que há maior facilidade de sorção entre sólido e gás do que sólido e líquido.

Este processo ocorre até atingir a franja capilar, próxima ao nível freático. Cabe ressaltar que o benzeno e o tolueno, devido à geometria e hidrofobicidade, podem se difundir e assim sofrerem pouca partição pela zona saturada e, deste modo, agirem como traçadores. Por causa das suas polaridade e solubilidade, o álcool sofre partição, conforme o processo descrito anteriormente, mas volta a ocorrer em tempo maior devido ao meio ser mais úmido.

Quando a pluma chega no meio poroso saturada o fluxo passa a ser regido provavelmente pela difusão. O álcool dissolvido neste meio promove a co-solvência dos compostos da gasolina como os BTEX e também podendo formar emulsão de olefinas da gasolina (fase dissolvida). A fase livre da pluma dos hidrocarbonetos da gasolina vai desde a fonte de vazamento até acumular-se no meio poroso saturado. Nesse meio a fração líquida leve não aquosa da gasolina forma uma camada que pode ter fluxo transversal seguindo o curso e a velocidade da água freática formando uma película sobre água quando chega ao lençol superficial. Como a fase dissolvida é a que primeiro se difunde no meio poroso saturado é também a fase que primeiro chega no lençol superficial.

6.2 – SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

O álcool adicionado à gasolina é uma peculiaridade do Brasil. Contudo, o comportamento e o impacto dessa substância no meio ambiente ainda é pouco pesquisado.

Dessa forma, este trabalho fornece novas perspectivas para pesquisas futuras, que geram um melhor conhecimento do impacto e dos mecanismos de transporte. Sendo assim, apresenta-se as seguintes sugestões para futuras pesquisas:

- Avaliar os mecanismos de transporte e atenuação em uma maior quantidade de amostras de solo compactado.
- Gerar um banco de dados com parâmetros de transporte de solos representativos do Brasil, de forma a possibilitar a previsão numérica do risco de contaminação caso ocorra acidentes.
- Caracterizar e quantificar as substâncias húmicas do solo e avaliar suas interações com os compostos da gasolina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (1986). Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização (método de ensaio) – NBR 6457/86. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 8 p.
- ABNT (1984). Solo – Determinação do limite de liquidez – NBR 6459/84 Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 6 p.
- ABNT (1993). Rochas e solos – Terminologia – NBR 6502/93. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 19 p.
- ABNT (1984). Grãos de solo que passam na peneira de 4,8 mm – Determinação da massa específica (método de ensaio) – NBR 6508/84. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 8 p.
- ABNT (1984). Solo – Determinação do limite de plasticidade – NBR 7180/84. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 3p.
- ABNT (1986). Ensaio de compactação. NBR 7182/86. Associação Brasileira de Normas e Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 10 p.
- ABNT (1988). Solo – Determinação da massa específica aparente de amostras indeformadas, com emprego da balança hidrostática – NBR 10838/88. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 4 p.
- Acar, Y.B. & Seals, R.K. (1984). Clay barrier technology for shallow land waste disposal facilities. *Hazardous Waste*, 1:167-181.
- Adam, G., Gamoh, K., Morris, D.G. & Duncan, H. (2002). Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbon fuels in soil. *The Science of the Total Environment*, 286: 15-25.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. & MacCarthy, P. (1985). *Humic Substances in Soils, Sediments, and Water*. Wiley Interscience, New York, USA.
- ANP (2001). Agência Nacional do Petróleo. Portaria nº 309, de 27 de dezembro 2001.sem paginação.
- Azambuja, E., Cancelier, D.B. & Nanni, A. S. (2000). Contaminação dos solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação. *Anais do II Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul, Geosul 2000, Porto Alegre, RS*, 185-201.
- Barnishel, J. & Bertsch, L. (1989). Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. *Minerals in Soil Environments*, Dixon, J.B. & Weed, S.B.(eds), Soil Sci. Soc. Am. Book Series, 729-788.

Barone, F.; Yanful, E. K.; Quigley, R. M. & Rowe, R. K. (1988). Effect of multiple contaminant migration of diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. Geotechnical Research Report GEOT -5-88, Geotechnical Research Centre. The University of Western Ontario, London, Ont. benzene in Regina clay. Canadian Geotechnical Journal, 36(3): 430-442.

Béraud, J.F.; Gartellier, C. (1996). Pollution par les hydrocarbures: L'influence sur la qualité des eaux souterraines et les constructions en sous-sol. In: Civil Eng. European Courses - Recent major case histories in environmental geotechnics, Paris, pp. 241-259.

Bird, R.B., Stewart, W.E. & Lightfoot, E. L. (1960). Transport phenomena. John Wiley and sons, New York, N.Y

Brewer, R. & Sleeman, P. (1960). Soil structure and fabric: their definition and description. Journal Soil Science, 11: 172-185.

Brewer, R. (1976). Fabric and Mineral Analysis of Soils. John Wiley & Sons Inc., New York, 482 p.

Brooks, R.H. & Corey, A.T. (1964). Hydraulic properties of porous media. Hydrology, 3: 27.

Bullock, T., Fedoroff, N., Jongerius, A., Stoops, G., Tursina, T. & Babel, U. (1985). Handbook for Soil Thin Section Description. Wayne Research Publ., London, England, 152 p.

Camapum de Carvalho, J., Guimarães, R.C., Cardoso, F.B.F. & Pereira, J.H.F. (1996). Proposta de uma nova terminologia para ensaios de sedimentação. 30ª Reunião Anual de Pavimentação, Salvador, BA, 2: 521-531.

Cardoso, F.B.F., Martins, E.S. & Camapum de Carvalho, J. (1995). Micromorphological evolution of collapse in deeply weathered tropical soils. 10th Panamerican Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Guadalajara, México, 1: 57-65.

Cardoso, F.B.F., Martins, E.S. & Camapum de Carvalho, J. (1996). Proposta de terminologia micromorfológica aplicada à mecânica dos solos tropicais. 8º Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 1: 311-322.

Cardoso, F.H.F. (1995). Análise Química, Mineralógica e Micromorfológica de Solos Tropicais Colapsíveis e o Estudo da Dinâmica do Colapso. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 142 p.

Cardoso, F.B.F. (2002). Propriedades e Comportamento Mecânico de Solos do Planalto Central Brasileiro. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 351 p.

Carvalho Jr., O.A., Cardoso, F.B.F., Martins, E.S., Baptista, G.M.M., Junqueira, F.F. & Ferreira, A.P.M. (1999). Quantification of the void ratio of soils with techniques of digital processing of images. 11th Panamerican Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Foz do Iguaçu, PR, 3: 1359-1364.

- Casagrande, A. (1948). Classification and identification of soils. American Society of Civil Engineers. ASCE, 235: 901-991.
- Castellan, G. (1986). Fundamentos de Físico-Química. LTC- Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, SP, 519 p.
- Chapuis, R.P., Lavoie, J. & Girard, D. (1992). Desing, construction, performance and reparis of the soil – bentonite liners of two lagoons. Canadian Geotechnical Journal, 29(5): 638-649.
- Chiou, C.T., Porter, P.E. & Schmedding, D.W. (1983). Partition equilibrium of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. Environmental Science and Technology, 17(4): 227-231.
- Cline, P.V., Delfino, J.J. & Rao, P.S.C. (1991). Partitioning of aromatic constituents into water from gasoline and other complex solvent mixtures. Environmental Science and Technology, 25 (5): 914-920.
- Coe, J.M.D., Fabris, J.D. & Resende, M. (1991) ⁵⁷Fe Mössbauer studies of oxisols. Hyperfuie Interact., 66: 51-61.
- Comissão de Solos. (1960). Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de São Paulo. Escala 1:500.000. Ministério da Agricultura, Boletim 12, Rio de Janeiro, RJ, 634 p.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB (2001). Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, SP, 232 p.
- Corseuil, H.X. & Alvarez, P.J.J. (1996). Natural bioremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixtures. Microbiology, 27: 19-26.
- Corseuil, H.X., Hunt, C.S., Santos, R.C.F.D., Alvarez, P.J.J. (1998). The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTEX Biodegradation. Water Resarch, 32: 2065-2072.
- Daniel, D.E. (1987). Earthen liners for land disposal facilities, in ‘Geotechnical Practice for Waste Disposal’ 87. ASCE, Geotechnical Special Publication, 13: 21-39.
- Delvigne, J. (1988). Apostila do Curso de Micromorfologia. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 225 p.
- Donahue, R.B., Borbour, S.L. & Headley. J.V. (1999). Diffusion and adsorption of benzene in Regina clay. Canadian Geotechnical Journal, 36(3): 430-442.
- DNER-ME. (1994). Solos Compactados em Equipamento Miniatura – Mini-CBR e Expansão. Norma Rodoviária, Método de Ensaio, 258/94: 01-14.
- Embrapa (1978). Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Distrito Federal. Boletim Técnico, nº 53, SNLCS, Rio de Janeiro, RJ, 425 p.

Embrapa (1999) Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. EMBRAPA – Solos (Rio de Janeiro), Brasília, DF, 412 p.

Farias, W.M., Boaventura, G.R., Cardoso, F.B.F., Martins, E.S. & Guimarães, E.M. (1990). Caracterização química e mineralógica do solo do aterro sanitário do Jockey Club (DF) e a influência da matéria orgânica e pH no comportamento dos elementos. 4º Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, Ouro Preto, MG, 392-398.

Farias, W.M., Martins, E.S., Cardoso, F.B.F. (1999). Proposal of a method to separate and obtain different granulometric fractions from tropical soils. 11th Panamerican Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Foz do Iguaçu, PR, 1: 343-346.

Felbeck, Jr., G.T. (1965). Structural chemistry of soil humic substances. *Adv. Agron.*, 17: 327-368.

Fernandez, F. & Quigley, R.M. (1985). Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons. *Canadian Geotechnical Journal*, 22: 205-214.

Fernandez, F. & Quigley, R.M. (1988). Viscosity and dielectric constant controls on the hydraulic conductivity of clayey soils permeated with water – soluble organics. *Canadian Geotechnical Journal*, 25: 582-589.

Fernandez, F. & Quigley, R.M. (1990). Controlling the destructive effects of clay-organic liquid interactions by application of effective stresses. *Canadian Geotechnical Journal*, 28: 388-398.

Fetter, C.W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. Prentice-Hall, New Jersey, USA, 458 p.

Fetter, C.W. (1988) *Applied Hydrology*. Macmillan Publishing Company, New York, USA, 588 p.

Foreman, D. & Daniel, D.E. (1986). Permeation of compacted clay with organic chemicals. *ASCE Journal of Geotechnical Engineering*, 112: 669-681.

Forero-Dueñas, C.A. (1995). Análisis inicial de fabrica para un nivel superficial de la formación sabana, en Santafe de Bogota, Colombia. 10th Panamerican Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Guadalajara, México, 1: 153-167.

Fredlund, D.G. & Rahardjo, H. (1993). *Soil Mechanics for Unsaturated Soil*. John Wiley & Sons, New York, USA, 517 p.

Freeze, R.A. & Cherry, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall, New Jersey, USA, 604 p.

Garbarini, D.R. & Lion, D.R. (1986). Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene. *Environmental Science and Technology*, 20(12):1263-1269.

Gardner, W.R. (1958). Some steady-state solutions of the unsaturated moisture flow equation with applications to evaporation from a water table. *Soil Science*, 85(4): 228-232.

Gidda, T., Stiver, W.H. & Zytner, R.G. (1999). Passive volatilization behaviour of gasoline in unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 39: 137-159.

Giese, R.F. (1990). Introduction Termal Analysis in Clay Science. Stucki, J. W. & Bish, D.L. (eds), CMS Workshop Lectures The Clay Minerals Society, Boulder, pp 1-7.

Grathwohl, P. (1990). Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} correlations. *Environment Science and Technology*, 24(11): 1687-1693.

Guimarães, R.C. (2002). Análises das Propriedades de um Perfil de Solo Laterítico Aplicada ao Estudo de Desempenho de Estacas Escavadas. Dissertação de Mestrado em Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Enc/FT, UnB, Brasília, DF, 183 p.

Hayden, N.J., Voice, T.C. & Wallace, B.R. (1997). Residual gasoline saturation in unsaturated soil with and without organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25: 271-281.

Hunt, C.S., Santos, R.C.F., Corseuil, H.X. & Alvarez, P.J.J. (1997). Effect of ethanol on aerobic BTEX degradation. In: *In Situ and Onsite Bioremediation*, (eds) Allemand B.C. and A.L. Leeson, 4(1): 49-54.

Jorge, C., Moura, M.R. & Lopes, M. L. (2000). Estudo do processo de contaminação de um solo granular por gasolina. VII Congresso Nacional de Geotecnia, Porto, Portugal, 01: 1153-1164.

Jorge, C. (2000). Os diferentes processos de recuperação para solos contaminados com gasolina. VII Congresso Nacional de Geotecnia, Porto, Portugal, 01: 1153-1164.

Jost, W. (1960). *Diffusion in solids, liquids, and gases*. Academic Press, New York, USA, 558 p.

Kaplan, I.R., Galperin, Y., Alimi, H., Lee, R.P. & Lu, S.T. (1996). Patterns of chemical changes during environmental alteration of hydrocarbon fuels. *Ground Water Monitoring Review*, Fall, 113-124.

Karickhoff, S.W., Brown, D.S. & Scott, T.A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13: 241-248.

Kiehl, E.J. (1979). *Manual de Edafologia: Relações Solo-Planta*. Agronômica Ceres, São Paulo, SP, 262 p.

Koerner, R.M. & Daniel, D.E. (1993). Quality assurance and quality control for waste management facilities. USEPA Report nr. EPA/600/R-93/182, Washington, D.C.

Krumholz, L.R., Caldwell, M.E. & Sulfito, J.M. (1996). Biodegradation of 'BTEX' hydrocarbons under anaerobic conditions. *Bioremediation: Principles and Applications* - R. Crawford & D. Crawford (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, pp. 61-99.

Kubiena, W.L. (1938). *Micropedology*. Collegiate Press Incorporations, Iowa, USA, 242 p.

- Kunze, R.J., Uehara, G. & Graham, K. (1968). Factors important in the calculation of hydraulic conductivity. *Proc. Soil Sci. Soc. Ame.*, 32: 760-765.
- Lambe, T.W. & Whitman, R.V. (1979). *Soil Mechanics*, John Wiley, New York, USA, 553 p
- Leite, Flávio. (1998). *Validação em Análise Química*. Átomo, Campinas, SP, 224 p.
- Leprun, J.C.(1979). Lês Cuirasses ferrugineuses dès pays Cristallins de l’Afrique Occidentale Sèchegegenèse, Transformation, Dégradation. *Sci. Géol Mém.*, 222 p.
- Lima, P.C., Curi, N. & Lepsch, I.F.(1985). Terminologia de micromorfologia de solo. *Boletim Informativo, SBCS, Campinas, SP*, 10(2): 33-43.
- Lobartini, J.C., Orioli, G.A. & Tan, K.H.(1997). Characteristics of soil humic acid fractions separated by ultrafiltration. *Comm. Soil. Sci. Plant Anal.* 28: 787-796.
- Mackenzie, R.C. (1981). Thermoanalytical methods in clay studies. *Advanced Techniques for Clay Mineral Analysis*, Fripiat, J. (ed), *Development in Sedimentology*, 34: 5-29.
- Martins, E.S(2000). *Petrografia, Mineralogia e Geomorfologia de Rególitos lateríticos do Distrito Federal*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 196 p.
- Martins, E.S., Carvalho, Ana Paula Ferreira de., Carvalho Junior, O.A., Cardoso, F.B.F., Renato, A.(2003). Técnicas de coleta e preparação de amostras para micromorfologia com otimização do processo de impregnação. *SERICS, Documentos da Embrapa Cerrados*.
- McBride, M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, USA, 406 p.
- McDowell, C.J. & Powers, S.E. (2003). Mechanisms Affecting the infiltration and distribution of ethanol-blended gasoline in the vadose zone. *Environmental Science and Technology*, 37: 1803-1810.
- Merck index, 10^a ed. 1983.
- Mesri, G. & Olson, R.E. (1971). Mechanisms controlling the permeability of clays. *Clay and Clay Minerals*, 19(3): 151-158.
- Mitchell, J.K., Hooper, D.R. & Campanella, R.G.(1965). Permeability of compacted clay. *ASCE Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division*, 91(4): 41-65.
- Munsell Color Company Inc. (1954). *Munsell Soil Color Charts*. Munsell Color Company Inc., Baltimore, USA, não paginado.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M. & Smith, S.C. (1990). Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environmental Science and Technology*, 24: 1507-1516.

- Njoroge, B.N.K., Ball, W.P. & Cherry, R.S. (1998). Sorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tetrachloroethene within an authigenic soil profile: Changes in K_{oc} with soil depth. *Journal of Contaminant Hydrology*, 29: 347-377.
- Nogami, J.S. (1981). Uma nova classificação de solos para finalidades rodoviárias. *Simpósio Brasileiro de Solos Tropicais em Engenharia, Coppe-CNPq, Rio de Janeiro*, 1: 30-41.
- Oliveira Jr., R. S.(2002). Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicidas no solo. *Boletim nº 02, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG*, pp. 09-12.
- Palocci, A., Camapum de Carvalho, J. & Castro, S.S.(1999). Influencia de la microestructura em el comportamiento de suelos compactados. *11th Panamerican Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering. Foz do Iguazu, PR*, 1: 315-321.
- Pastore, E. L. & Mito, J. A.(2000). Impactos ambientais em mineração com ênfase à drenagem mineira ácida e transporte de contaminantes. *Solos e Rochas. São Paulo, SP*. 23(1): 33-53.
- Pastore, E.L. (1995). Weathering profiles. *10th Panamerican Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Guadalajara, Mexico*, 1:353-364.
- Paula, N., Yamamoto, J.K. & Tognon, A.A. (1991). Seções delgadas de solos: método de impregnação com resina plástica araldite. *Boletim do IG-USP, Publicação especial*, 9: 193-195.
- Pinto, C.S.(2000). *Curso Básico de Mecânica dos Solos. Oficina de Textos, São Paulo, SP*, 247 p.
- Poulsen, M., Lemon, L. & Barker, J.F. (1992). Dissolution of monoaromatic hydrocarbons into groundwater from gasoline-oxigenate mixtures. *Environmental Science and Technology*, 26: 2483-2489.
- Rowe, R. K., Quigley, R. M. & Booker, J.R. (1995). *Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities. E & FN Spon, London, England*, 390 p.
- Rowe, R.K. (1988). Contaminant migration through groundwater: The role of modeling in the design of barriers. *Canadian Geotechnical Journal*, 25(4): 778-798.
- Rowe, R.K., Caers, C.J. & Barone, F. (1988). Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. *Can. Geotech. J.*, 25(1): 108-118.
- Santana, D.P. (1986). *Soil Formation in a Toposequence of Oxisols from Patos de Minas Regions, Minas State, Brazil. PhD Thesis, Purdue University, West Lafayette, USA*, 282 p.
- Sauck, W. A. (2000). A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. *Journal of Applied Geophysics*, 44: 151-165.
- Scharzenbach, R.P., Gschwend, P.M. & Imboden, D.M. (1993). *Environmental Organic Chemistry. Wiley Interscience, New York, NY*. 1313 p.

- Schulze, D.G. (1984). The influence of aluminium on iron oxides. Part VIII. Unit cell dimensions of Al substituted goethites and estimation of Al of them. *Clays Clay Minerals*, 32: 36-44.
- Schwertman, U., Fitzpatrick, R.W., Taylor, R.M. & Lewis, D.G. (1979). The influence of aluminium on iron oxides. Preparation and properties of Al substituted hematites. *Clays Clay Minerals*, 27(2): 105-112.
- Schwertman, U. & Lantham, M. (1986) Properties of iron oxides in a some New Caledonian Oxisols. *Geoderma*, 39: 105-113.
- Shackelford, C.D. & Daniel, D.E. (1991). Diffusion in saturated soil. I: Background. *Journal of Geotechnical Engineering*, 117(3): 467-484.
- Shackelford, C.D. & Daniel, D.E. (1991). Diffusion in saturated soil. II: Results for compacted clay. *Journal of Geotechnical Engineering*, 117(3); 485-506.
- Shaw, D.J. (1975). *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. Edgard Blücher, São Paulo, SP, 185 p.
- Skempton, A.W. (1953). The colloidal activity of clays. 3rd International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Zurich, Swiss, 1: 57-61.
- Solomos, T.W.G. & Fryhte, C.B. (2000). *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, 2 vol, 474 p.
- Sposito, G. (1984). *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, USA, 234 p.
- Stancati, G., Nogueira, J.B. & Vilar, O.M.(1981). *Ensaio de Laboratório em Mecânica dos Solos*. Universidade de São Paulo, SP, 208 p.
- Stevenson, F.J. (1994). *Humus Chemistry: Gênese, Composição, Reações*. Wiley & Sons, New York, NY. 512 p.
- Stoops, G. & Jongerius, A. (1975). Proposal for micromorphological classification in soil materials and a classification of the related distributions of coarse and fine particles. *Geoderma*, 13: 189-200.
- Tan, K.H. (1998). *Principles of Soil Chemistry*. Marcel Dekker, New York, USA, 521 p.
- Taylor, R.N. & Schwertman, U. (1974). Maghemite in soils and its origin. Part I. *Clay Minerals*, 10: 289-298.
- Taylor, R.N. & Schwertman, U. (1974). Maghemite in soils and its origin. Part II. *Clay Minerals*, 10: 299-310.
- Torrent, J., Schwertman, U., Fetcher, H. & Alferez, F. (1983). Quantitative relationships between soil color and hematite content: *Soil Sci.*, 136: 354-358.

Ulrich, G. (1999). The Fate and Transport of Ethanol-Blended Gasoline in the Environment. Governors' Ethanol Coalition, Lincoln, Nebraska, 88 p.

Van Olphen, H. (1977). Clay Colloid Chemistry. John Wiley & Sons, New York, USA, 318 p.

APÊNDICE A - TERMINOLOGIA MICROMORFOLÓGICA

A - Terminologia Micromorfológica (Cardoso *et al.*, 1996)

Delvigne (1988) reporta que só mais recentemente os geólogos, hidrólogos, geógrafos, engenheiros e, sobretudo, os pedólogos se interessaram de maneira detalhada e aprofundada pelo estudo micromorfológico dos solos e níveis de rochas alteradas. A finalidade destas pesquisas e as técnicas empregadas são freqüentemente muito diferentes de uma disciplina para outra, assim como o vocabulário utilizado.

É de vital importância a utilização de uma terminologia descritiva e genética com coerência lógica para que os estudos pedográficos apresentem, além de fácil entendimento dentro do ambiente científico, uma boa qualidade na definição do material estudado. Existem vários sistemas terminológicos em vigor, porém nesta Tese é utilizada proposta de Cardoso *et al.* (1996), terminologia mais adequada aos estudos de mecânica dos solos tropicais, baseada fundamentalmente em Brewer (1976), Leprun (1979) e Bullock *et al.* (1985), com pequenas mudanças e simplificações introduzidas. Os termos traduzidos para o português foram adaptados de Lima *et al.* (1985).

A terminologia micromorfológica proposta por Cardoso *et al.* (1996) é aplicada a estudos no campo da mecânica dos solos tropicais, tanto na caracterização da estrutura, como nos estudos de dinâmica dos fenômenos físicos, controlados em laboratório ou no campo, dando ênfase aos aspectos microestruturais de maior relevância para geotecnia e geologia de engenharia.

A.1 - Trama

Bullock *et al.* (1985) define trama (ingl. *fabric*) como a organização total de uma unidade de observação do solo, representada pela disposição dos constituintes (sólidos, líquidos e gasosos), suas formas, tamanhos e freqüências.

A unidade de trama é uma parte do material do solo, homogêneo na escala e no método de observação usado.

A trama parcial compreende todas as unidades de trama que são idênticas na escala e no método de observação empregado.

A.2 - Materiais de Granulometria Fina e Grossa

Os solos consistem geralmente em uma grande variedade de partículas com diferentes dimensões (areia, silte, argila). Segundo Bullock *et al* (1985), até 1975, muitos trabalhos usavam o conceito plasma-esqueleto baseados nas dimensões, onde o limite da fração argila (2 μm) distinguia o plasma (inferior) do esqueleto (superior).

A partir deste momento, esse limite tornou-se mais flexível, dependendo da situação observada em relação à estabilidade em termos físicos, químicos e mecânicos. Por exemplo, em materiais profundamente intemperizados, 2 μm é um bom limite, sendo que a presença de minerais instáveis, como carbonatos e sulfatos em horizontes do rególito em clima árido, indicam que os limites podem ser superiores, de 5 μm e até mesmo 10 μm , produzindo o conceito plasma-esqueleto a partir de limites graduais (Stoops & Jongerius, 1975).

A.3 - Matriz-S

Para Bullock *et al.* (1985), matriz-s (íngl. *groundmass*) é uma trama parcial composta pelos materiais finos e grossos que formam o material básico do solo e não incluída nos tratos pedológicos (posteriormente definido). Esta definição é a mesma de Brewer (1976), ou seja, plasma (matriz) mais esqueleto (s) (p. ex. grãos de quartzo primário, Figura A3).

A.4 - Tratos Pedológicos

Brewer & Sleeman (1960) introduziram o termo tratos pedológicos (íngl. *pedofeatures*) para designar aquele material que se distingue do material associado pelas diferenças em concentrações de alguma fração do plasma, ou diferenças no arranjo de alguns constituintes. Por exemplo, uma fração granulométrica, matéria orgânica, cristais, componentes químicos.

Nos solos tropicais, os tratos pedológicos mais comuns são classificados em tratos pedológicos relacionados e não relacionados a vazios, grãos e agregados.

Tratos Pedológicos Relacionados a Vazios, Grãos e Agregados (Bullock *et al.*, 1985)

Esses tratos ocorrem diretamente sobre uma superfície. Os seguintes sub-grupos são conhecidos:

- **Películas** (ingl. *coating*): cobrem superfície de vazios, grãos e agregados. Brewer (1976) usa o termo cutã (ingl. *cutan*) (Figura 4.11).
- **Preenchimentos** (ingl. *infilling*): são formados de material do solo preenchendo parcial ou totalmente os vazios. Esse conceito amplia o de pedotubos de Brewer (1976), este último restrito a vazios tubulares e à matéria excremental ou de partículas da matriz-s (Figura A.4).

Tratos Pedológicos Não Relacionados a Vazios, Grãos e Agregados (Bullock *et al.*, 1985)

- **Cristais e intercrescimentos cristalinos**: são tratos pedológicos formados *in situ*, em forma de cristal ou intercrescimento cristalino. Normalmente $> 20 \mu\text{m}$ de diâmetro.
- **Nódulos** (ingl. *nodule*): são similares ao conceito de glébulas (ingl. *glebule*) de Brewer (1976), que as define como concentrações de plasma em torno de um centro, no interior da matriz (Figura A.3), como por exemplo, acumulações de oxi-hidróxidos de ferro em torno de um centro. De acordo com a morfologia interna podem ser:
 - ⇒ **Típicos**: nódulos equidimensionais a prolatos com uma trama interna indiferenciada a regular. São similares aos nódulos normais de Brewer (1976).
 - ⇒ **Concêntricos**: nódulos com uma trama concêntrica com mais de um anel e aproximadamente circulares na forma. Nódulos concêntricos são equivalentes às concreções de Brewer (1976).
 - ⇒ **Nucléicos**: nódulos com a presença de núcleo formado por fragmento de rocha ou outro nódulo.
 - ⇒ **Geódicos**: nódulos com um vazio interior. São equivalentes ao pedodo de Brewer (1976).
 - ⇒ **Septáricos** : nódulos com um padrão de fraturas radiais.
 - ⇒ **Halo**: nódulos com um núcleo fortemente impregnado. São equivalentes ao halo glebular de Brewer (1976).

A.5 - Feições Reliquiarias (Brewer, 1976)

- **Litorelíquias:** fragmentos de rocha fresca ou pouco intemperizada imersos na matriz. Se forem bastante intemperizados são considerados nódulos pseudomórficos (Figura A.5).
- **Pedorelíquias:** fragmentos de solo gerados em outra fase, imersos na matriz.

A.6- Vazios

Segundo Bullock *et al.* (1985), os vazios ocorrem em quatro diferentes posições: entre os agregados, no interior dos agregados, "externo" aos agregados e em materiais não agregados.

Brewer (1976) distingue microscopicamente os seguintes quatro grupos de vazios:

- **Vazios compactos**

⇒ **Vazios Compactos Simples:** equidimensionais a alongados, bastante interconectados, ocorrendo entre grãos simples e ou grandes agregados (Figura A.6).

⇒ **Vazios Compactos Compostos:** equidimensionais a alongados, menos interconectados, ocorrendo entre grãos simples e agregados (Figuras A.6 e A.7)

⇒ **Vazios Compactos Complexos:** vazios ocorrendo entre grãos simples e pequenos agregados (Figura A.7). Este conceito foi introduzido por Bullock *et al.* (1985).

- **Cavidades (ingl. *vughs*) e Vesículas**

⇒ **Cavidades:** vazios grandes que não sejam vazios compactos. Esféricos e alongados, irregulares e, normalmente, não são interconectados a outros vazios de tamanho comparável (Figura A.8).

⇒ **Vesículas:** vazios relativamente grandes que não sejam vazios compactos, nos quais as paredes são lisas, com curvas simples; equidimensionais, prolatos ou oblatos (Figura A.9).

- **Canais e Câmaras**

⇒ **Canais:** alongados, cilíndricos ou arqueados, geralmente paredes lisas; em seção são uniformes em grande parte do seu comprimento (Figura A.10).

⇒ **Câmaras:** aproximadamente esféricas, conectadas por canais, paredes lisas e apresentam forma não cilíndrica (Figura A.11).

- **Planos**

⇒ **Planos**: planares de acordo com um ou mais eixos (Figura 4.12).

A.7 - Agregados

São agregados naturais (ingl. *aggregates*) separados uns dos outros por vazios ou superfícies de fraqueza, normalmente cobertas por películas de plasma (Brewer, 1976). Este autor define esta estrutura como sinônimo de pedes (ingl. *ped*).

Segundo Bullock *et al.* (1985), os agregados podem ter as seguintes formas:

- **Em grânulos**: equidimensionais e arredondados, podendo ser esferoidais ou grumosos. A distinção entre os dois tipos baseia-se principalmente no aspecto mais homogêneo dos grânulos esferoidais (Figura A.1a e b).
- **Em blocos**: nem sempre equidimensionais, apresentando tipos subangulares, com pontas e limites arredondados e angulares (Figura A.1c e d).
- **Em placas**: as partículas são arranjadas geralmente ao longo de uma direção, onde a espessura é bastante inferior às dimensões de comprimento e largura (Figura A.1e).
- **Em prismas**: as partículas são arranjadas em direção mais ou menos verticalizada e com limites retilíneos (Figura A.1f).

A.8 - Associação do Plasma com Relação ao Esqueleto (Brewer, 1976)

- **Associação granular**: o plasma é ausente ou se manifesta somente sob a forma de tratos pedológicos.
- **Associação intertética**: os grãos do esqueleto estão interligados por pontes de argila ou situam-se em uma massa plásmica muito porosa.
- **Associação aglomeroplásmica**: preenchimento de plasma entre os grãos do esqueleto é incompleto (Figuras A.13 e A.14).

- **Associação porfirogrânica** (ingl. *porphyroskelic*): os grãos do esqueleto estão dispersos em um plasma quase contínuo (isótropo) (Figura A.10).

A.9- Organização do Plasma (Brewer, 1976; Leprun, 1979)

Os cristálitos do plasma, não determináveis ao microscópio ótico, podem organizar-se em domínios de orientações definidas:

- **Plasma assépico**: não há orientações. As extinções são pontuais (Figuras A.10 e A.13). Dependendo da natureza do material que compõe o plasma, utilizam-se prefixos para a qualificação. Exemplos: argilassépico, silassépico e ferrissépico.
- **Plasma insépico**: são domínios orientados com extinções estriadas formando ilhas em plasma assépico (Figura A.14).
- **Plasma massépico**: todo o plasma apresenta extinção segundo uma ou duas direções (bimassépico).
- **Plasma onissépico**: orientação complexa do plasma.
- **Plasma porossépico** (ingl. *vosepic*): apresenta estriações em volta de vazios e paralelas às paredes.
- **Plasma granossépico** (ingl. *skelsepic*): apresenta estriações em volta de grãos de esqueleto e paralelas à superfície.

A.10 - Grau de Pedalidade

Constitui a relação entre os materiais sólidos, como unidades de trama, e os vazios. Originalmente, esta definição relacionava apenas agregados e vazios. Segundo Bullock *et al.* (1985), são três os graus de pedalidade (Figura A.2):

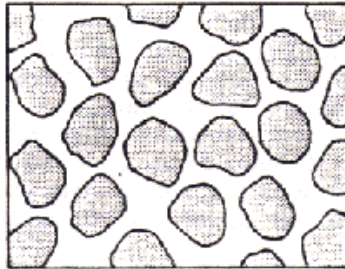
- **Fortemente desenvolvido**: onde cada unidade de trama está cercada completamente por vazios.

- **Moderadamente desenvolvido:** as unidades de trama, em superfície bidimensional, estão cercadas por vazios planares e também por linhas de contato. Em geral, o tamanho dos vazios planares são maiores que as linhas.

- **Fracamente desenvolvido:** a mesma definição do grau de pedalidade moderadamente desenvolvido, porém as linhas de contato entre grãos possuem dimensões superiores aos vazios planares.



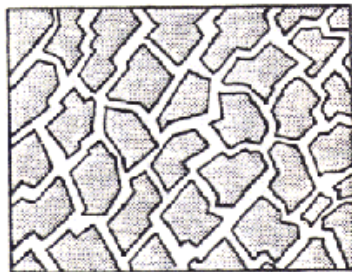
(a). GRUMOS



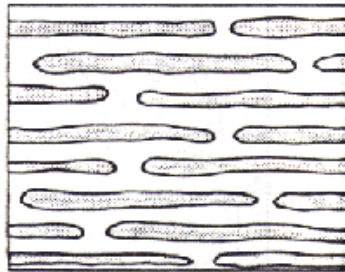
(b). ESFEROIDAIS



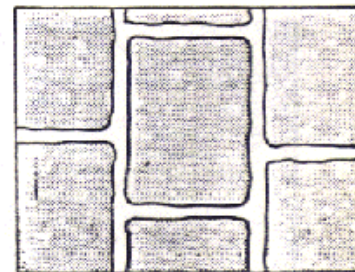
(c). BLOCOS SUBANGULOSOS



(d). BLOCOS ANGULOSOS



(e). PLACAS



(f). PRISMÁTICOS

Figura A1 - Formas dos agregados (Bullock *et al.*, 1985).



Figura A.2 - Grau de pedalidade (Bullock *et al.*, 1985).

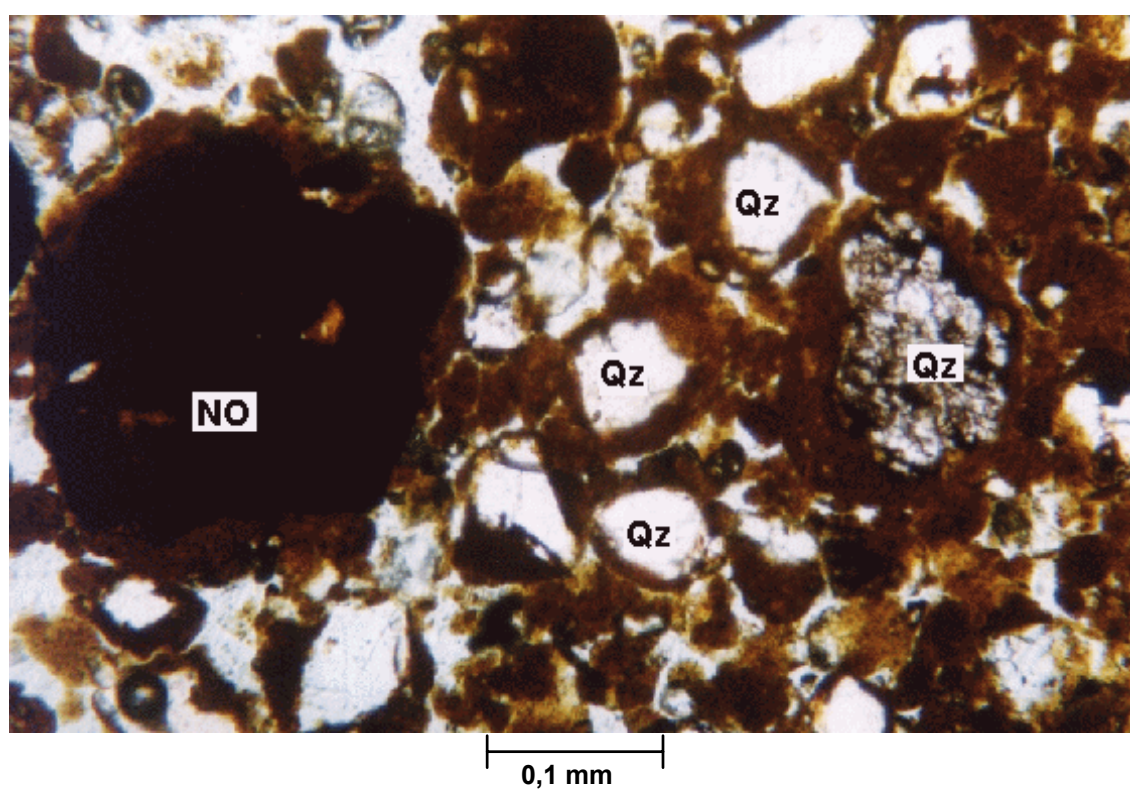


Figura A.3 - Fotomicrografia mostrando nódulo (NO) e películas em torno de grãos de quartzo (Qz) (Cardoso, 1995).

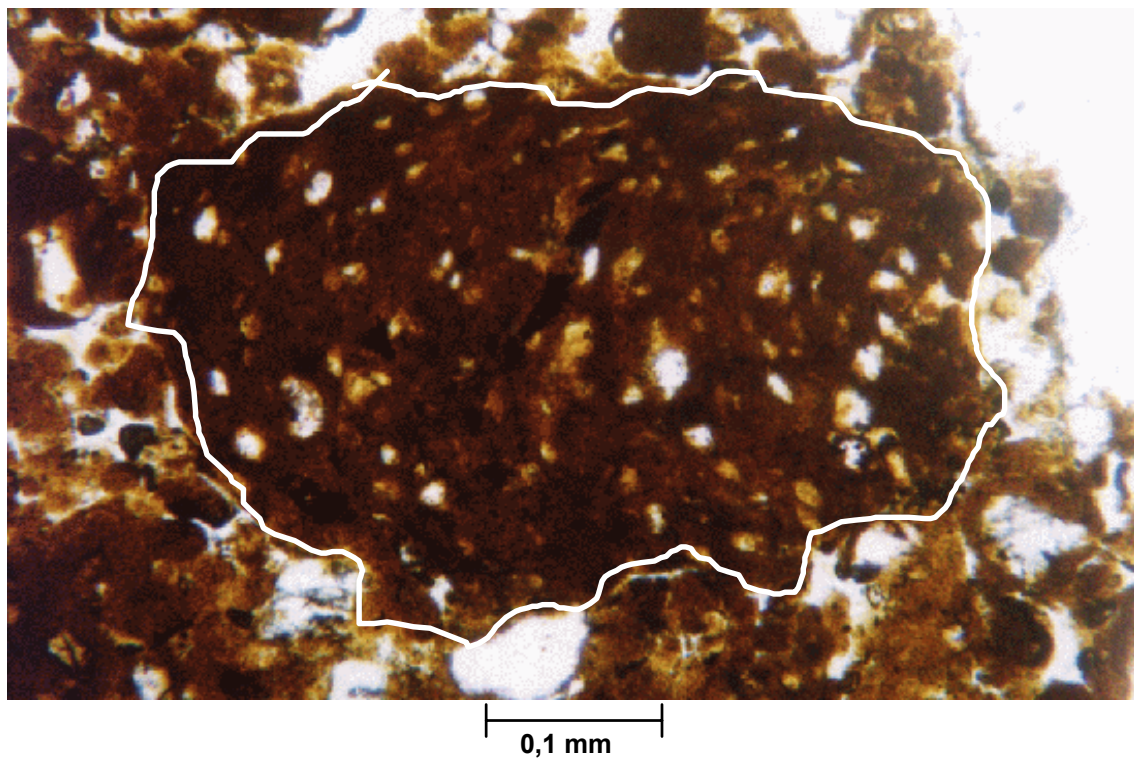


Figura A.4 - Preenchimento de vazio por plasma e material do esqueleto (Cardoso, 1995).

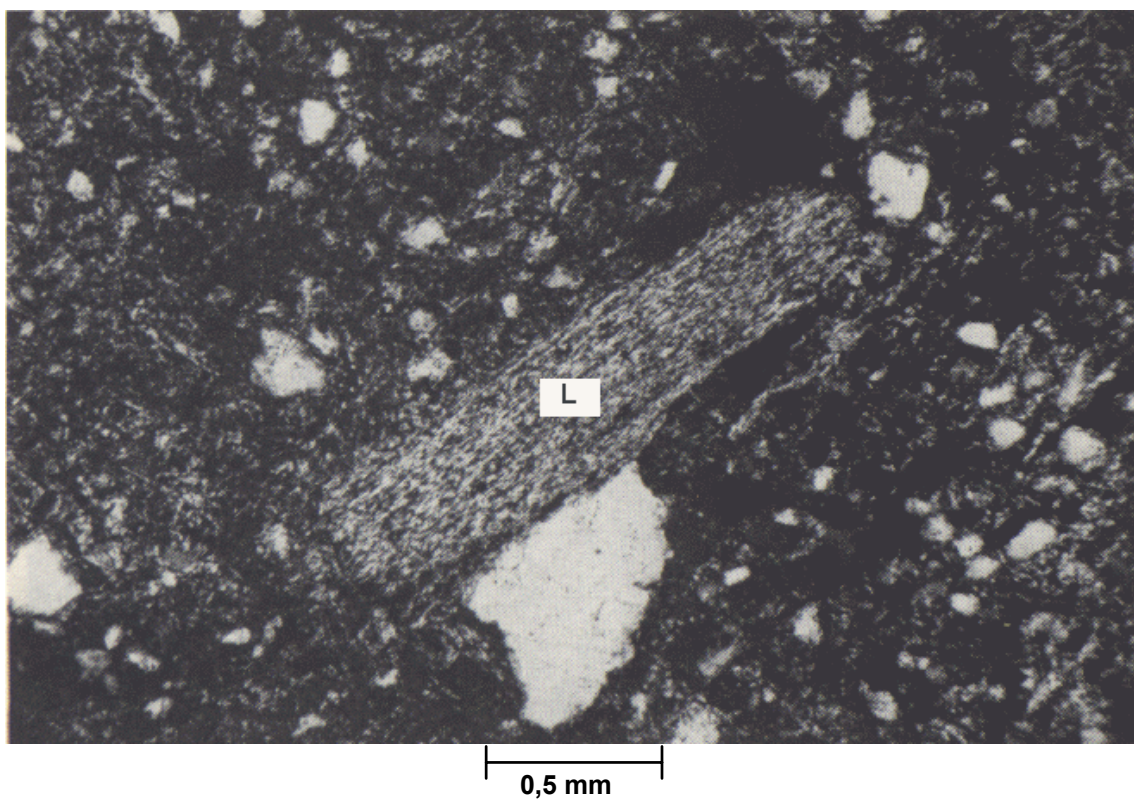


Figura A.5 - Fotomicrografia mostrando um Litorelicto (L). (Brewer, 1976).

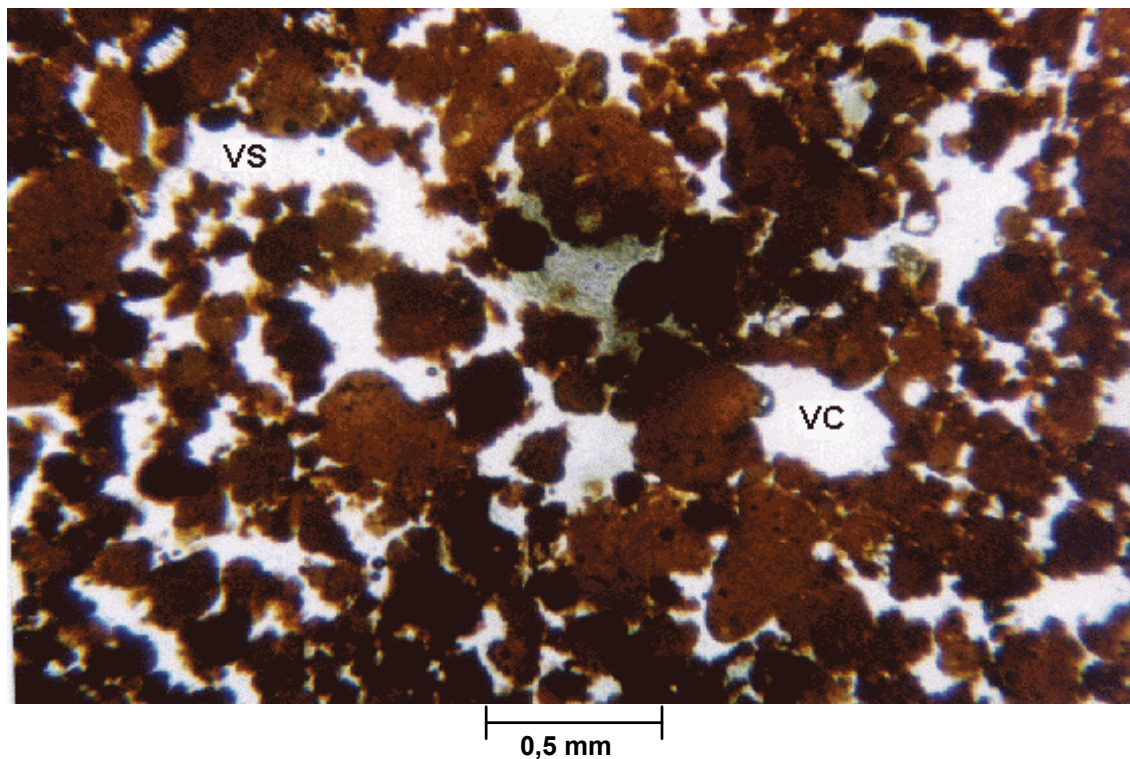


Figura A.6 - Fotomicrografia de *mud flow* mostrando vazios do tipo compacto simples (VS) e compacto composto (VC). (Cardoso, 1995).

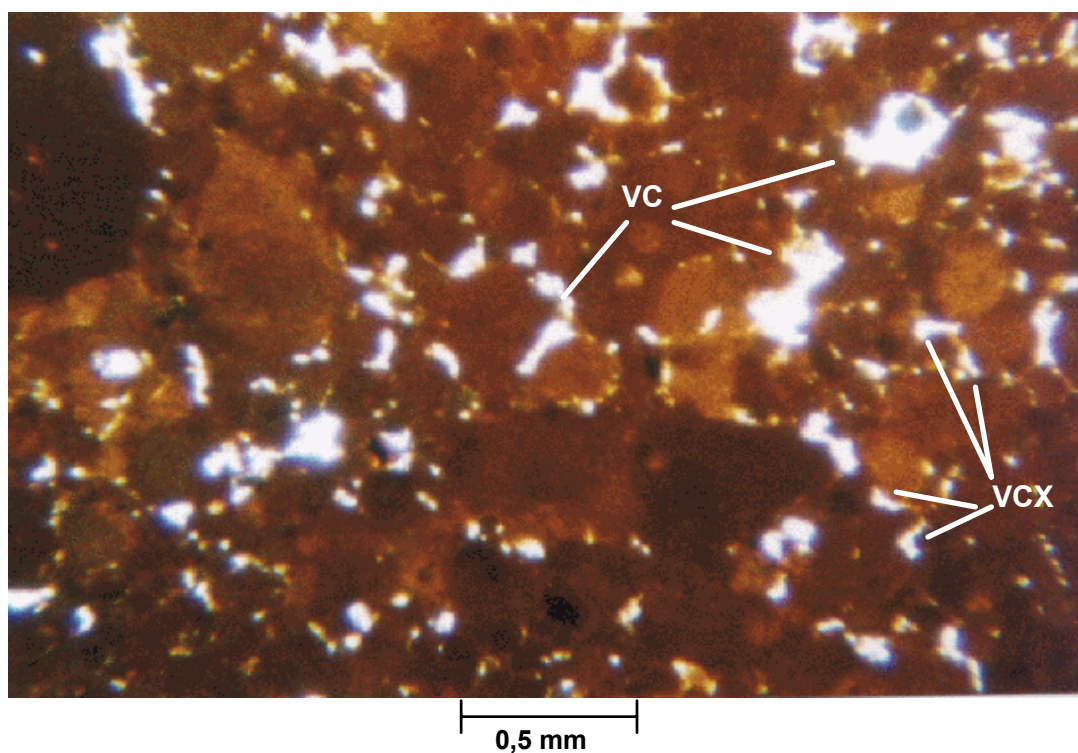


Figura A.7 - Vazios compactos compostos (VC) e complexos (VCX) (Cardoso, 1995).

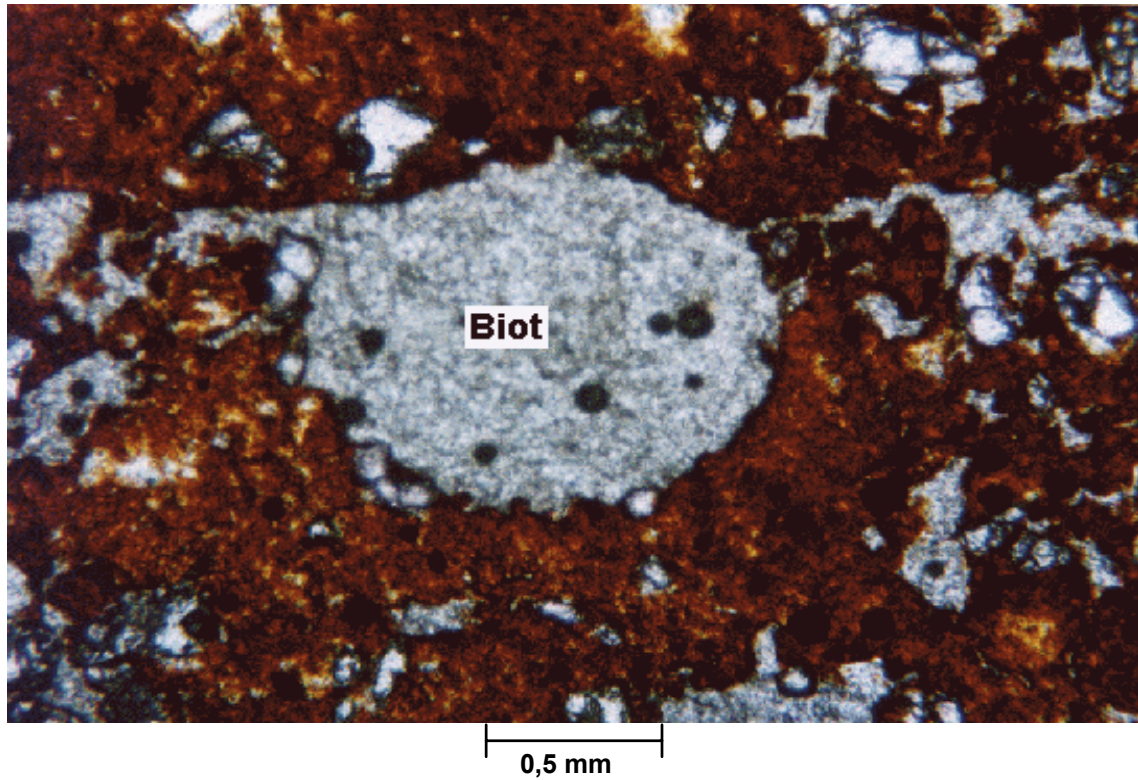


Figura A.8 - Cavidade (Biot) arredondada em um solo coluvionar (Cardoso, 1995).

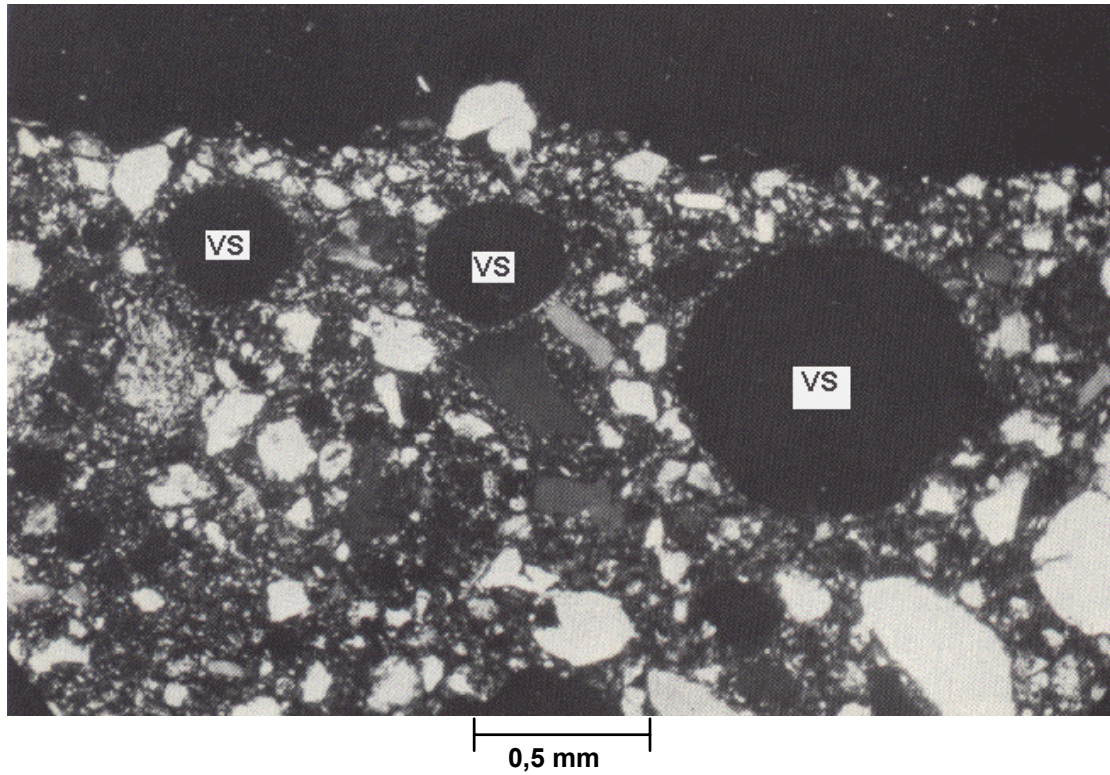


Figura A.9 - Vesículas (Vs) com paredes bastante lisas (Brewer, 1976).

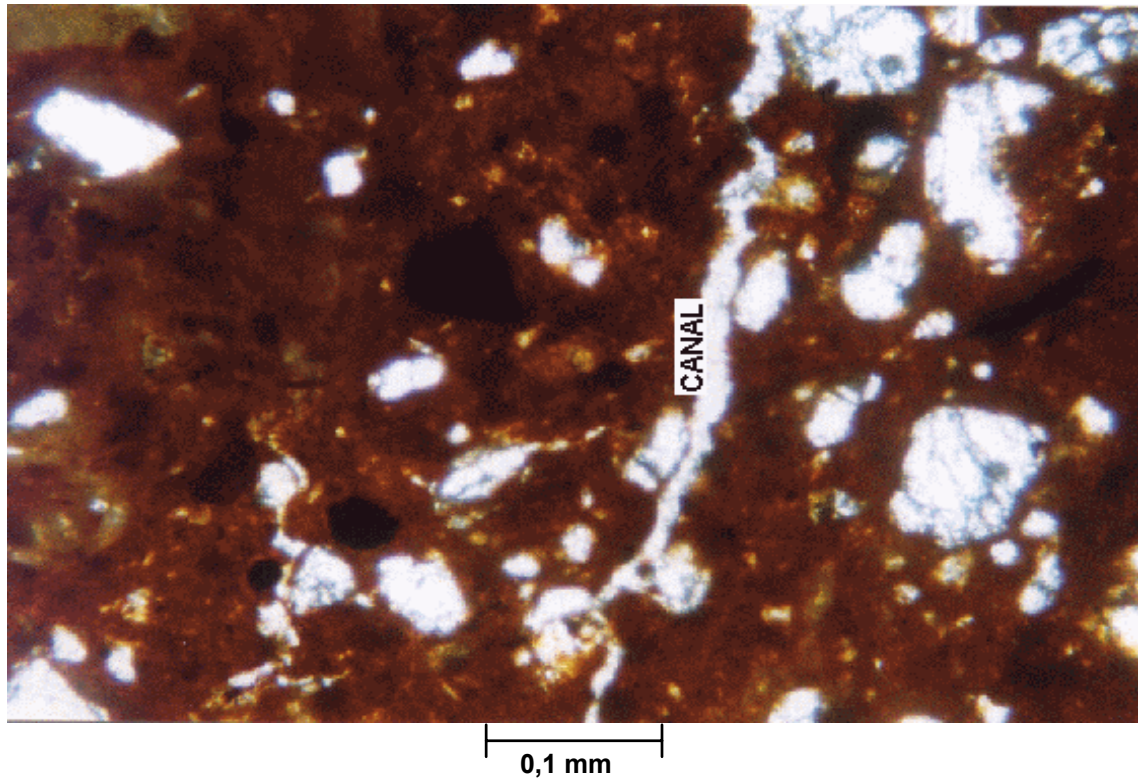


Figura A.10 - Porção porfirogrânica que mostra um canal a direita e grãos de quartzo imersos no plasma aséptico (Cardoso, 1995).

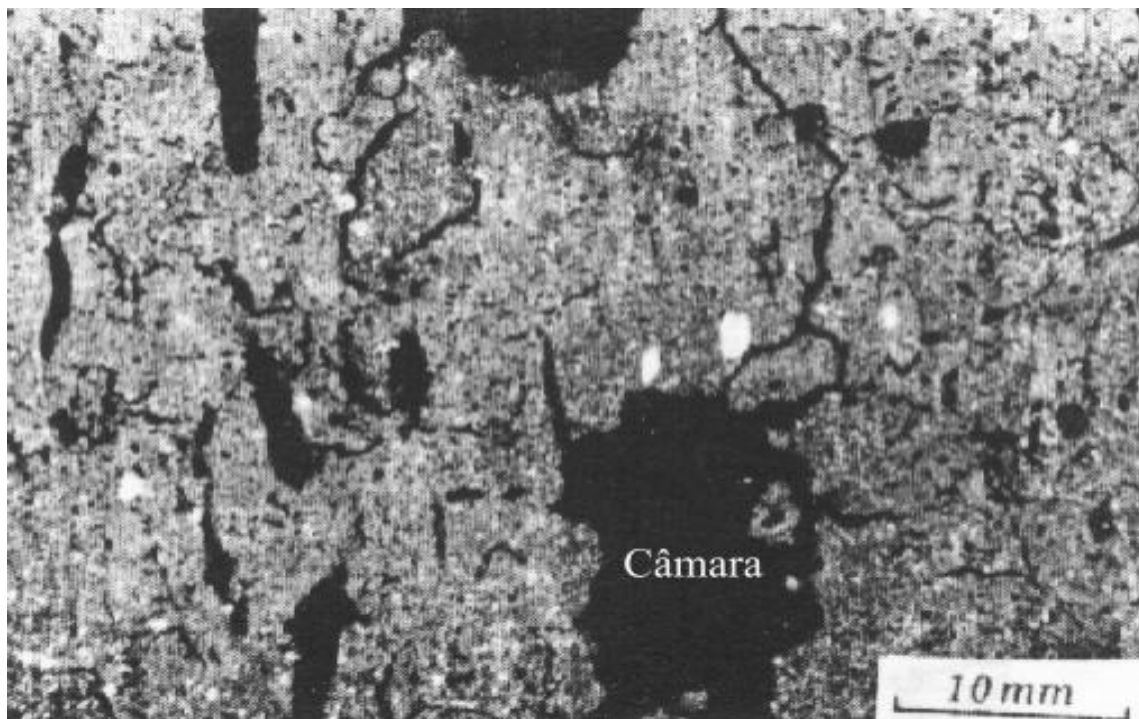


Figura A.11 - Fotomicrografia de várias Câmaras em um solo (Bullock *et al.*, 1985).

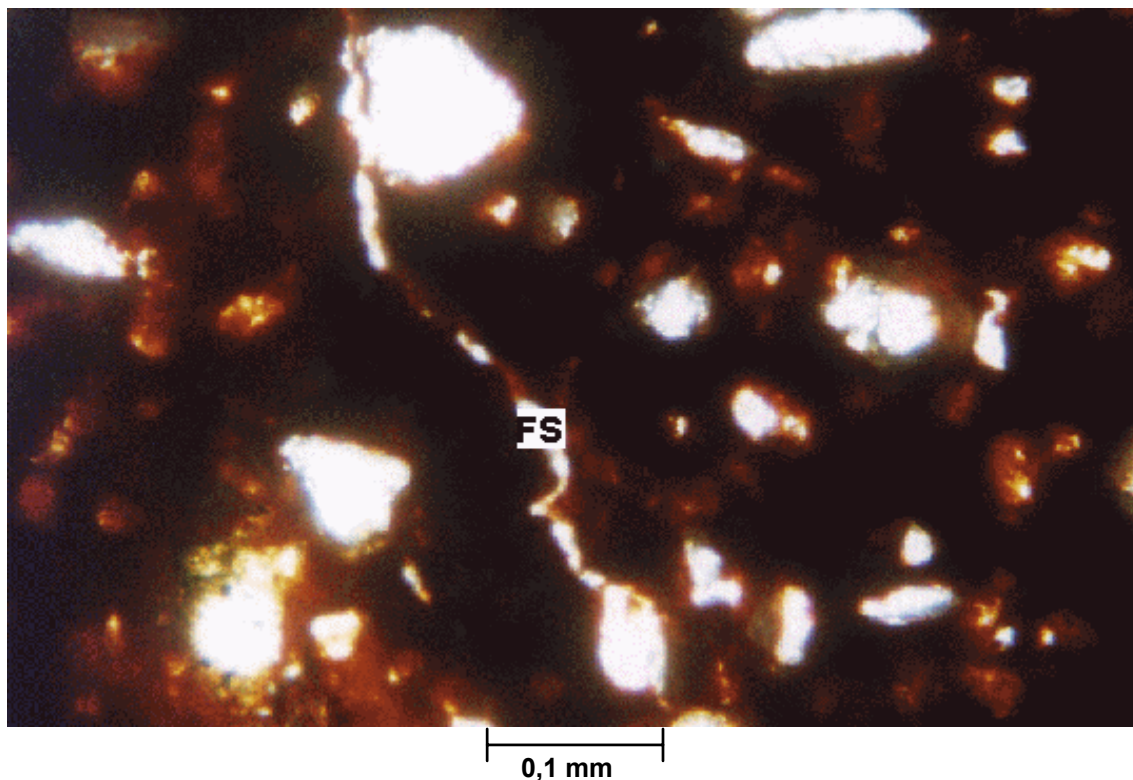


Figura A.12 - Fotomicrografia mostrando vazio planar (FS) em um solo do DF (Cardoso, 1995).

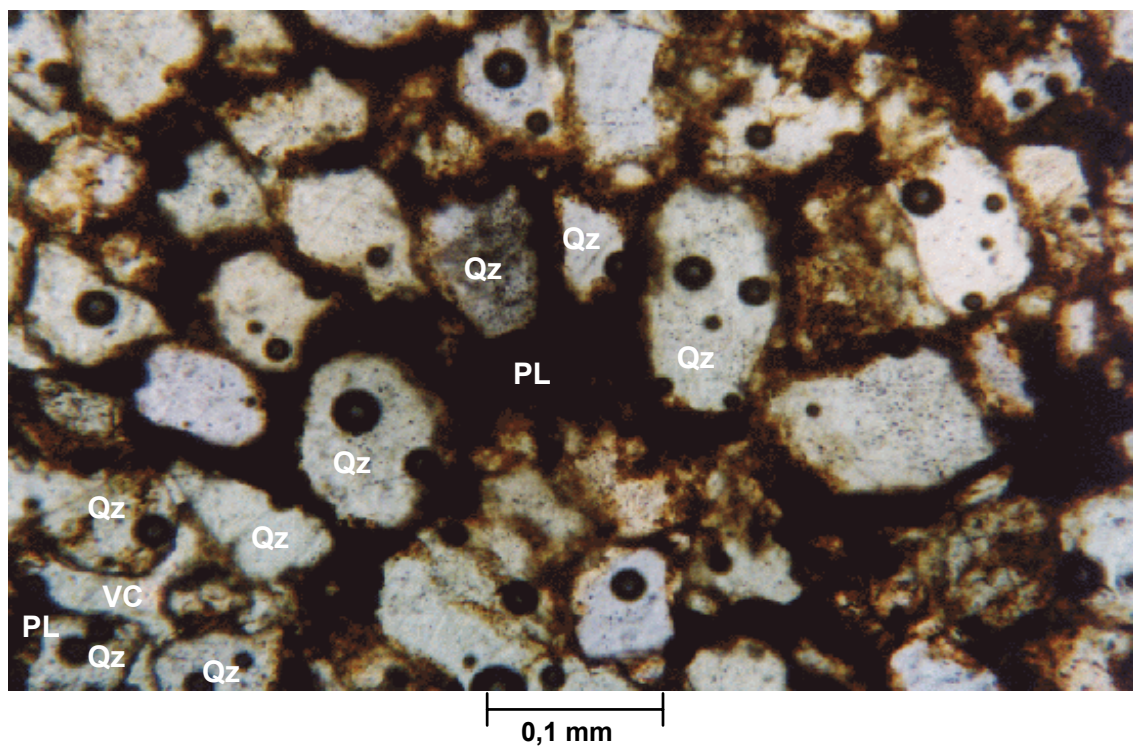


Figura A.13 - Fotomicrografia de um solo saprolítico, mostrando trama aglomeroplásmica, com plasma aséptico (PL) entre grãos de quartzo (Qz) (Cardoso, 1995).

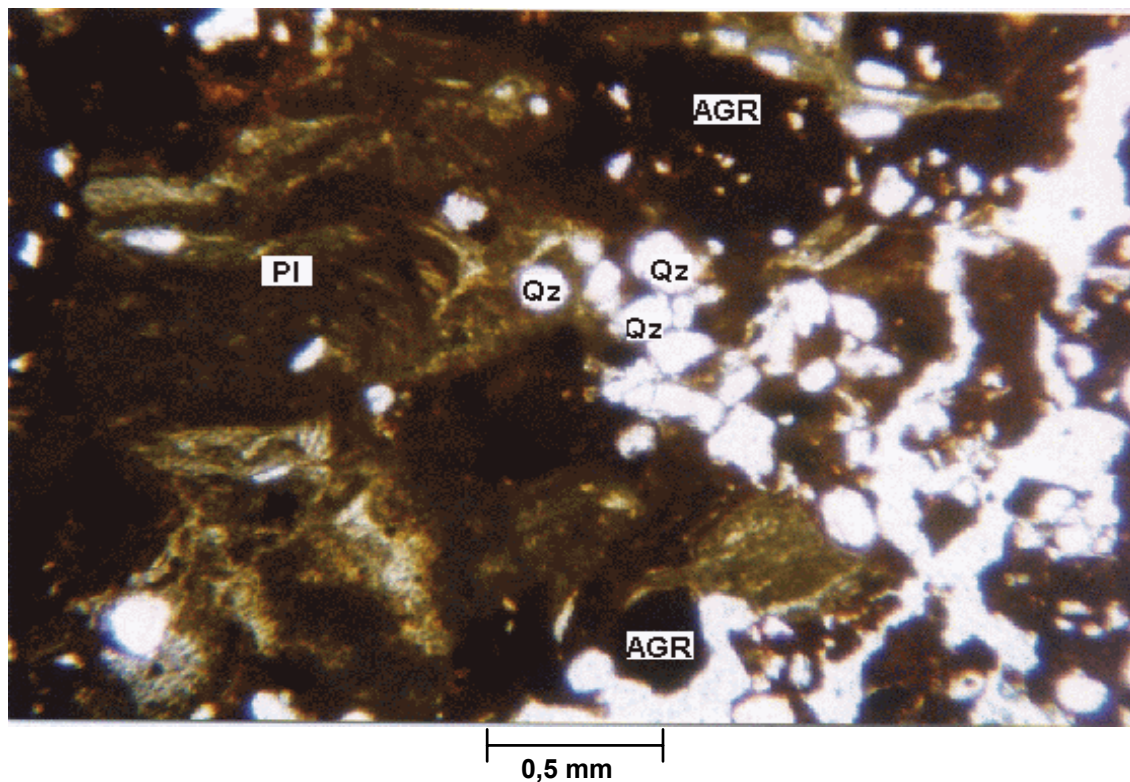


Figura A.14 - Fotomicrografia mostrando uma trama aglomeroplásmica. Observar grãos de quartzo (Qz) e agregados (AGR) na presença de plasma insépico (PI) (Cardoso, 1995).

APÊNDICE B – RESULTADOS DA TABELA DE MUNSELL, SORÇÃO DA GASOLINA, ÍNDICES FÍSICOS E CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA.

Tabela B.1 - Dados da tabela de Munsell para quantificação mineralógica

AMOSTRA	Matiz	Valor	Croma	M*	FV	RHG
Gley A	5Y	8	1	0	0,125	0
Gley B	5Y	5	1	0	0,2	0
Solo Laterítico	2,5YR	3,5	4	7,5	8,6	0,62

Tabela B.2 - Dados do ensaio de sorção da gasolina .

AMOSTRA	GLEI A (µg/g)	GLEI A (H2O2) (µg/g)	GLEI B (µg/g)	LATERÍTICO (µg/g)	LATERÍTICO (H2O2) (µg/g)
ETANOL	5	3,5	4,5	6	1,25
AROMAT.	3	0	6	27	0

Tabela B.3 – Limites de consistência para o solo Glei A.

Amostra: Gley A		Local:	
Furo:	Cota:	Operador : Wisley	Data: 25/10/2001
Processo de preparação da amostra: Com secagem prévia			

LIMITE DE LIQUIDEZ					
Nº da capsula	100	3017	28	104	139
Nº de golpes	36	31	25	20	16
tara (g)	41,48	13,77	40,71	30,82	18,77
tara + SH (g)	59,12	35,53	66,03	55,65	46,86
tara + SS (g)	53,73	28,72	58,02	47,63	37,64
w (%)	44,00	45,55	46,27	47,71	48,86
				wL (%):	46
LIMITE DE PLASTICIDADE					
Nº da capsula	4	122	189	245	15
tara (g)	7,34	7,81	8,91	7,55	6,56
tara + SH (g)	8,95	8,96	10,02	8,88	7,68
tara + SS (g)	8,54	8,67	9,73	8,54	7,39
w (%)	34,2	33,7	35,4	34,3	34,9
				wP(%):	35

ÍNDICE DE PLASTICIDADE (%):	12
------------------------------------	-----------

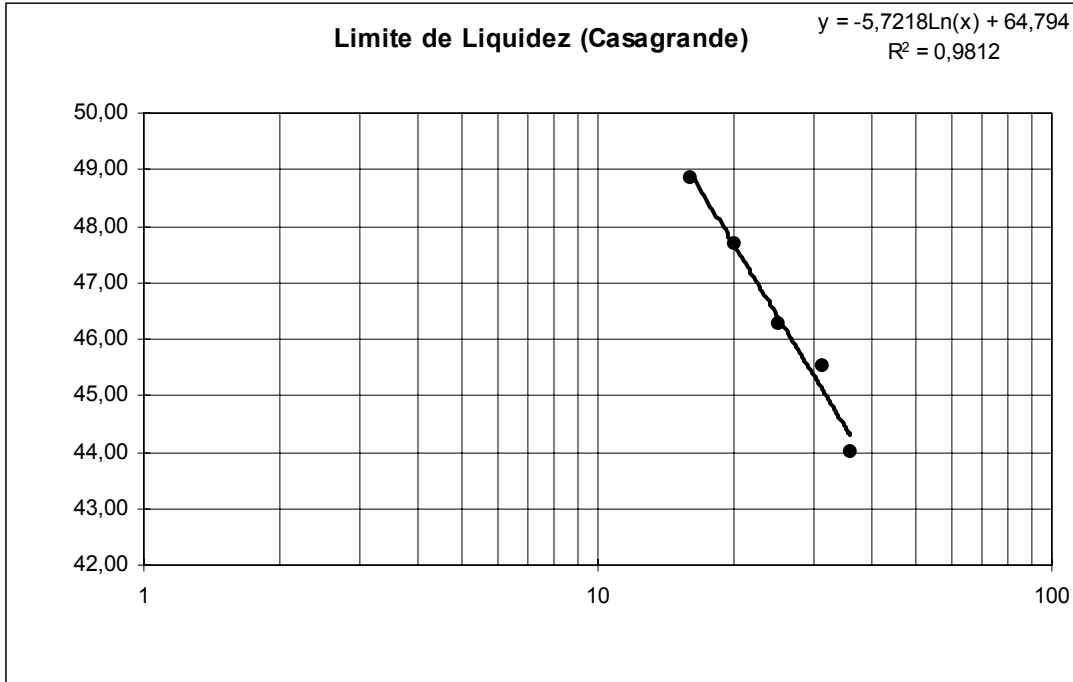


Figura B.1 – Limite de liquidez solo Gleia A.

Tabela B.4 – Limites de consistência para o solo Gleia B.

Amostra: Gley B			Local:	
Furo:	Cota:	Operador : Wisley	Data: 25/10/2001	
Processo de preparação da amostra: Com secagem prévia				

LIMITE DE LIQUIDEZ					
Nº da capsula	3	79	18	41	45
Nº de golpes	36	31	26	21	16
tara (g)	43,98	42,07	45,72	40,06	44,12
tara + SH (g)	64,14	64,85	69,59	59,08	66,97
tara + SS (g)	59,29	59,15	63,51	54,12	60,85
w (%)	31,68	33,37	34,18	35,28	36,58
				wL (%):	34
LIMITE DE PLASTICIDADE					
Nº da capsula	151	189	183	193	181
tara (g)	9,39	8,91	9,44	9,45	9,42
tara + SH (g)	10,13	9,51	10,61	10,74	10,76
tara + SS (g)	10,00	9,40	10,40	10,51	10,52
w (%)	21,3	22,4	21,9	21,7	21,8
				wP(%):	22
ÍNDICE DE PLASTICIDADE (%):				12	

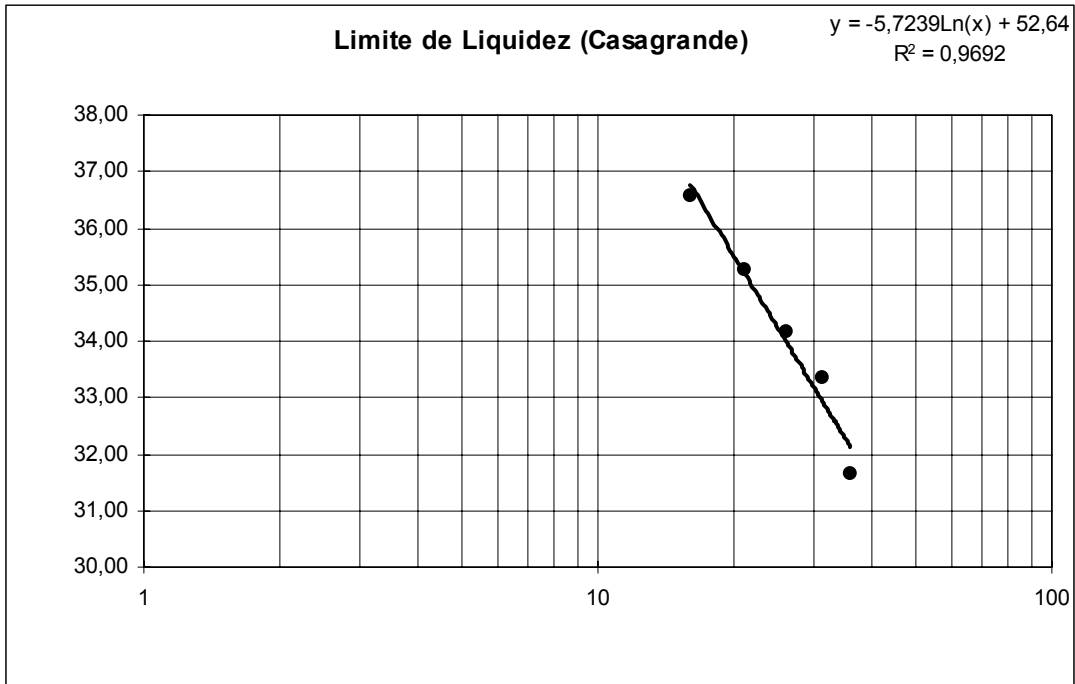


Figura B.2 – Limite de liquidez solo Gleí B.

Tabela B.5 – Dados dos índices físicos para o solo laterítico (Guimarães, 2002).

	Amostra	4
	Profundidade (m):	4
γ e Dr	γ (kN/m ³)	14,45
	w (%)	26,2
	γ_d (kN/m ³)	11,46
	Dr	2,648
	γ_s (kN/m ³)	25,97
	e	1,27
	n (%)	55,9
	Sr (%)	54,7
	Limites	w _L (%)
w _P (%)		29
I _P (%)		12
I _a		0,29

*Com Defloculante

**Sem Defloculante

Tabela B.6 – Dados do ensaio de Mini – MCV.

Amostra Gley A			Local: campo experimental Embrapa					Operador:wisley					Data:		
Cápsula n°	33	38	35	41	31	28	37	32	30	29	40	39	44	27	P05
Tara (g)	36,17	35,33	35,71	35,37	36,48	34,9	35,46	36,6	35,19	35,03	36,47	38,03	37,05	36,18	36,71
Tara+sw (g)	53,11	53,72	51,87	54,57	50,35	53,72	50,78	49,77	49,88	46,63	49,99	52,36	56,4	57,09	56,79
Tara+ss (g)	50,12	50,51	49,04	50,49	47,42	49,75	47,08	46,6	46,35	43,47	46,29	48,44	50,58	50,77	50,74
Umidade (%)	21,43	21,15	21,23	26,98	26,78	26,73	31,84	31,70	31,63	37,44	37,68	37,66	43,02	43,32	43,12
Umidade média (%)	21,27			26,83			31,72			37,59			43,15		
Fator de correção	0,825			0,788			0,759			0,727			0,699		

Golpes	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$
1	81,56	8,30	1,030	77,82	9,70	1,032	77,53	13,76	0,997	67,75	7,27	1,093	61,08	0,26	1,165
2	78,01	9,28	1,077	73,95	10,72	1,086	71,63	13,14	1,080	62,99	2,63	1,175	60,95		1,167
3	75,81	9,36	1,108	70,34	9,70	1,142	66,65	8,54	1,160	60,66	0,34	1,220	60,86		1,169
4	73,26	8,28	1,146	68,12	8,90	1,179	63,77	5,76	1,213	60,48		1,224	60,82		1,170
6	70,58	7,42	1,190	65,12	7,84	1,233	60,21	2,34	1,284	60,40		1,226			
8	68,73	6,72	1,222	63,23	6,83	1,270	58,49	0,71	1,322	60,36		1,226			
12	66,45	5,58	1,264	60,64	4,72	1,324	58,11		1,331	60,32		1,227			
16	64,98	4,89	1,293	59,22	3,38	1,356	58,01		1,333						
24	63,16	3,96	1,330	57,28	1,47	1,402	57,87		1,336						
32	62,01	3,34	1,354	56,40		1,424	57,78								
48	60,87	2,69	1,380	55,92		1,436									
64	60,09		1,398	55,84		1,438									
96	59,20		1,419	55,81		1,439									
128	58,67		1,432												
192	58,18		1,444												
256	57,45		1,462												

Tabela B.7 – Dados de Mini – MCV.

Amostra Gley B			Local: campo experimental Embrapa					Operador: wisley					Data:		
Cápsula nº	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	T05	T04	T02	T15	240	243
Tara (g)	36,2	36,27	37	35,28	36,71	37,31	36,72	35,25	37,42	7,34	7,34	7,09	6,56	7,24	7,37
Tara+sw (g)	48,11	49,84	50,17	52,08	49,72	52,93	54,14	55,51	53,25	18,91	20,85	19,44	20,35	20,36	21,85
Tara+ss (g)	47,54	49,2	49,54	50,51	48,49	51,51	51,79	52,79	51,11	16,95	18,57	17,36	17,55	17,69	18,93
Umidade (%)	5,03	4,95	5,02	10,31	10,44	10,00	15,59	15,51	15,63	20,40	20,30	20,25	25,48	25,55	25,26
Umidade média (%)	5,00		10,25				15,58			20,32			25,43		
Fator de correção	0,952		0,907				0,865			0,831			0,797		

Golpes	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$
1	69,04	5,82	1,405	73,93	10,64	1,250	65,23	13,45	1,351	58,83	8,43	1,439	53,24	0,81	1,525
2	66,70	6,37	1,454	69,71	11,62	1,325	58,85	10,88	1,498	53,13	2,86	1,593	52,61		1,544
3	64,58	5,85	1,502	65,71	10,43	1,406	54,40	6,59	1,620	50,61	0,46	1,673	52,47		1,548
4	63,22	5,51	1,534	63,29	10,20	1,460	51,78	4,04	1,702	50,40		1,680	52,43		1,549
6	61,47	5,10	1,578	60,12	9,31	1,537	48,78	1,07	1,807	50,34		1,682			
8	60,33	4,73	1,608	58,09	3,65	1,590	47,97		1,837	50,27		1,684			
12	58,73	4,07	1,652	55,28	7,51	1,671	47,81			50,15					
16	57,71	3,55	1,681	53,09	6,22	1,740	47,74								
24	56,37	2,77	1,721	50,81	4,33	1,818	47,71								
32	55,60	2,27	1,745	54,44	7,96										
48	54,66	1,59	1,775	47,77											
64	54,16		1,791	46,87											
96	53,60		1,810	46,48											
128	53,33		1,819	46,48											
192	53,07		1,828	46,46											
256															

Tabela B.8 – Dados de Mini – MCV.

Amostra laterítico			Local: campo experimental UnB					Operador: wisley					Data:		
Cápsula nº	27	1	44	29	40	39	38	35	33	37	32	41	28	30	31
Tara (g)	36,18	35,76	37,05	35,03	36,47	38,03	35,33	35,7	36,17	35,45	36,59	35,36	34,89	35,19	36,48
Tara+sw (g)	48,29	51,11	53,8	51,11	51,27	55,89	57	56,31	59,18	66,85	58,1	63,09	65,41	59,22	59,55
Tara+ss (g)	46,29	48,58	51,01	47,78	48,21	52,24	51,93	51,5	53,79	58,68	52,46	55,88	56,45	52,21	52,79
Umidade (%)	19,78	19,73	19,99	26,12	26,06	25,69	30,54	30,44	30,59	35,17	35,54	35,14	41,56	41,19	41,45
Umidade média (%)	19,83			25,96			30,53			35,28			41,40		
Fator de correção	0,834			0,794			0,766			0,739			0,707		

Golpes	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$	An(mm)	an(mm)	$\gamma_d(g/cm^3)$
1	79,93	11,17	1,063	72,71	17,09	1,112	62,93	9,23	1,240	57,31	2,36	1,314	57,04	0,30	1,263
2	75,13	12,14	1,131	65,54	13,84	1,234	55,39	1,88	1,409	55,17	0,34	1,365	56,90		1,266
3	71,20	11,60	1,194	59,21	7,62	1,366	53,79		1,451	55,04		1,368	56,80		1,268
4	68,76	11,50	1,236	55,62	4,11	1,454	53,70		1,453	54,95		1,370	56,74		1,270
6	65,38	11,47	1,300	52,01	0,66	1,555	53,53		1,458	54,89		1,372			
8	62,99	11,31	1,349	51,70		1,564	53,51		1,458	54,83		1,373			
12	59,60	10,68	1,426	51,59		1,567									
16	57,26	8,96	1,484	51,51		1,570									
24	53,91	5,30	1,577	51,35		1,575									
32	51,68	2,93	1,645												
48	48,92	0,35	1,737												
64	48,30		1,760												
96	48,61		1,749												
128	48,75		1,744												
192	48,57		1,750												
256															

ENSAIO DE CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA

Operadores: Wisley Moreira Farias

Furo: 01 Glei A

Data: 29/05/01

Local: Campo experimental da EMBRAPA Cerrados

Registro:

Compactação Proctor Normal / Carga Variável

Tabela B.9 - Dados da condutividade hidráulica com água.

Leitura	h ₁ (cm)	h ₂ (cm)	t (seg)	T (° C)	K (cm/s)	K ₂₀ (cm/s)
1	144,9	142,9	7200	26,0 °	8,4E-08	7,2E-08
2	142,9	141,3	14400	26,0 °	3,4E-08	2,9E-08
3	141,3	140,2	21600	26,0 °	1,6E-08	1,4E-08

$$A_{\text{bureta}} = 0,31 \text{ cm}^2$$

$$A_{\text{cp}} = 80,12 \text{ cm}^2$$

$$L = 11,2 \text{ cm}$$

$$K_{20} = 3,8E-08 \text{ cm/s}$$

ENSAIO DE PERMEABILIDADE

Operador: Wisley Moreira Farias

Furo: 01 (Gley Húmico horizonte B)

Data: 10/12/01

Local: Campo experimental Embrapa

Registro:

Ensaio de Permeabilidade: Compactação Proctor Normal / Carga Variável

Resultados do Ensaio:

Tabela B.10- Dados da condutividade hidráulica com água.

Leitura	h₁ (cm)	h₂ (cm)	t (seg)	T (° C)	K (cm/s)	K₂₀ (cm/s)
1	144,9	144,5	11100	26,0 °	1,1E-08	9,3E-09
1	144,5	144,2	21900	26,0 °	4,1E-09	3,6E-09
1	144,2	143,3	33600	26,0 °	8,1E-09	7,0E-09

Dados:

$$A_{\text{bureta}} = 0,31 \text{ cm}^2$$

$$A_{\text{cp}} = 80,12 \text{ cm}^2$$

$$L = 11,2 \text{ cm}$$

$$K_{20} = 6,6E-09 \text{ cm/s}$$

ENSAIO DE CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA

Operador: Wisley Moreira Farias

Furo: 01 (solo laterítico)

Data: 19/01/02

Local: Campo experimental da Engenharia Civil -
UnB

Registro:

Compactação Proctor Normal / Carga Variável

Tabela B.11 - Dados da condutividade hidráulica com água.

Leitura	h_1 (cm)	h_2 (cm)	t (seg)	T (° C)	K (cm/s)	K_{20} (cm/s)
1	145,9	127,4	7200	25,6 °	8,2E-07	7,1E-07
2	127,4	113,2	15900	25,6 °	3,2E-07	2,8E-07
3	113,2	104,5	24000	25,6 °	1,4E-07	1,3E-07

$$A_{\text{bureta}} = 0,31 \text{ cm}^2$$

$$A_{\text{cp}} = 80,12 \text{ cm}^2$$

$$L = 11,2 \text{ cm}$$

$$K_{20} = 3,7E-07 \text{ cm/s}$$

Tabela B.12 – Dados da condutividade hidráulica com gasolina solo Glei A.

A^a (cm²)	L^b (cm)	P^c (kPa)	Hp^d (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	100	750	7,06E-03	981		
N^o Coleta	V^eperc (mL)	Vc^f (mL)	ΔHc^g (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	302	6,50	0	0	0	
1	20	282	6,07	10800	1,85E-03	1,86E-12	2,63E-07
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	70	525	7,06E-03	981		
N^o Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	282	6,50	0	0	0	
1	40	242	5,58	90000	4,44E-04	4,46E-13	9,04E-08
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	50	375	7,06E-03	981		
N^o Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	242	6,50	0	0	0	
1	55	187	5,02	151200	3,64E-04	3,65E-13	1,04E-07
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	150	1250	7,06E-03	981		
N^o Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	187	6,50	0	0	0	
1	30	157	5,46	3600	8,33E-03	8,36E-12	7,07E-07
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	100	750	7,06E-03	981		
N^o Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	157	6,50	0	0	0	
1	40	117	4,84	3300	1,21E-02	1,22E-11	1,72E-06

^a Área do cilindro.

^b Altura do corpo de prova.

^c Pressão no manômetro.

^d Conversão de pressão para coluna de água.

^e Volume do percolado.

^f Volume no reservatório do cilindro.

^g Altura do fluido no reservatório.

Tabela B.13 – Dados da condutividade hidráulica com gasolina solo Glei B.

A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	100	750	7,06E-03	981		
N° Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	302	6,50	0	0	0	
1	30	272	5,85	302400	9,92E-05	9,95E-14	1,41E-08
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	150	1125	7,06E-03	981		
N° Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	272	6,50	0	0	0	
1	74	198	4,73	126000	5,87E-04	3,94E-13	5,54E-08
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	200	1500	7,06E-03	981		
N° Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	302	6,50	0	0	0	
1	150	152	3,27	68400	2,19E-03	1,10E-12	1,55E-07
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	250	1875	7,06E-03	981		
N° Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	302	6,50	0	0	0	
1	35	267	5,75	5700	6,14E-03	2,48E-12	3,47E-07
	35	232	4,99	5760	6,08E-03	2,45E-12	3,43E-07
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	300	2250	7,06E-03	981		
N° Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	232	6,50	0	0	0	
1	28	204	5,72	3840	7,29E-03	2,45E-12	3,43E-07
2	37	167	4,68	3840	9,64E-03	3,24E-12	4,53E-07
3	20	147	4,12	2220	9,01E-03	3,03E-12	4,23E-07
						2,91E-12	4,06E-07
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	50	375	7,06E-03	981		
N° Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	147	6,50	0	0	0	
1	50	97	4,29	255600	1,96E-04	2,63E-12	4,74E-07

Tabela B.14.a – Dados da condutividade hidráulica com gasolina solo laterítico.

A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	50	375	7,06E-03	981		
Nº Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	302	6,50	0	0	0	
1	30	272	5,85	123900	2,42E-04	4,82E-13	6,93E-08
2	28	244	5,25	210300	1,33E-04	2,65E-13	3,81E-08
3	48	196	4,22	329100	1,46E-04	2,91E-13	4,16E-08
0	0	302	6,50	0	0	0	0,00E+00
4	60	242	5,21	422700	1,42E-04	2,82E-13	4,06E-08
5	53	189	4,07	491100	1,08E-04	2,15E-13	3,08E-08
0	0	302	6,50	0	0	0	0,00E+00
6	50	252	5,42	584700	8,55E-05	1,70E-13	2,45E-08
					MÉDIA	2,84E-13	4,08E-08
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	30	262,5	7,06E-03	981		
Nº Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	302	6,50	0	0	0	
1	30	272	5,85	288000	1,04E-04	2,94E-13	4,29E-08
2	28	244	5,25	363600	7,70E-05	2,18E-13	3,17E-08
					MÉDIA	2,56E-13	3,73E-08
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	100	750	7,06E-03	981		
Nº Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	302	6,50	0	0	0	
1	70	232	4,99	8280	8,45E-03	8,48E-12	1,20E-06
2	40	192	4,13	10500	3,81E-03	3,83E-12	5,39E-07
3	40	152	3,27	12660	3,16E-03	3,18E-12	4,47E-07
					MÉDIA	5,16E-12	7,29E-07
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	150	1125	7,06E-03	981		
Nº Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	302	6,50	0	0	0	
1	40	262	5,64	1320	3,03E-02	2,03E-11	2,86E-06

Tabela B.14.b – Dados da condutividade hidráulica com gasolina solo laterítico

A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	200	1500	7,06E-03	981		
Nº Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	40	262	5,64	0	0	0	
1	20	242	5,21	480	4,17E-02	2,10E-11	2,94E-06
2	20	222	4,78	960	2,08E-02	1,05E-11	1,47E-06
					MÉDIA	1,58E-11	2,21E-06
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	300	2250	7,06E-03	981		
Nº Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	20	222	4,78	0	0	0	
1	30	192	4,13	300	1,00E-01	3,37E-11	4,70E-06
2	29	163	3,51	600	4,83E-02	1,63E-11	2,27E-06
					MÉDIA	2,50E-11	3,48E-06
A (cm²)	L (cm)	P (kPa)	Hp (cm)	v (cm²/s)	g (cm/s²)		
47,39	5	350	2625	7,06E-03	981		
Nº Coleta	Vperc (mL)	Vc (mL)	ΔHc (cm)	t (s)	Q (mL/s)	k (cm²)	K (cm/s)
0	0	242	6,50	0	0	0	
1	42	200	5,37	245	1,71E-01	3,41E-10	6,91E-06
2	40	160	4,30	545	7,34E-02	1,46E-10	2,96E-06
					MÉDIA	2,44E-10	4,93E-06

**APÊNDICE C – SORÇÃO MOLECULAR DO BENZENO UTILIZANDO A ISOTERMA
DE FREUNDLICH**

C.1 – ADSORÇÃO DO BENZENO

Ensaios para observar a adsorção do benzeno foram realizados em laboratório, pelo método de BET (Batch Equilibrium Test), de acordo com o procedimento EPA (1997), ou seu equivalente ASTM descrito por Pastore e Miotto(2000).

C.1.1 - Metodologia

O ensaio iniciou com o preparo de uma solução estoque de 250.000 mg.l⁻¹ de benzeno diluído em metanol. Após isto, pesou-se 2 g de solo seco destorroado, em 5 frascos de vidro âmbar. Em seguida adicionou-se em cada frasco soluções diluídas de benzeno em água a partir da solução estoque nas concentrações de 250, 500, 750, 1000 e 1250 mg.l⁻¹ todas com volume final de 10 ml. Este ensaio foi realizado com amostras em triplicata. Para avaliar a perda no ensaio foram preparadas mais 5 amostras contendo simplesmente as soluções diluídas de cada amostra em triplicata. Todos os frascos foram fechados adequadamente para evitar a possível volatilização do benzeno. Em seguida as amostras foram levadas para agitação com “*shaker*” com temperatura constante de 23°C por 24 horas.

Após o processo de agitação as amostras foram mantidas em geladeiras para decantação por 15 minutos. Retirou-se posteriormente uma alíquota de 5 ml para centrifugação. A centrifugação foi realizada no laboratório da Embrapa-Cerrados, com centrifuga refrigerada com temperatura de 0° C a 2000 rpm por 40 minutos. O sobrenadante foi coletado para extração na fase seguinte.

Para a extração do benzeno em fase aquosa (em equilíbrio) foi realizada uma modificação na metodologia da US EPA 1996, descrito por Donanhue et al., (1999). Ocorreu com a adição de 1 ml do sobrenadante da fase posterior em frasco de 5 ml. A este adicionou-se 3,3 ml de diclorometano para extração do benzeno. Colocou-se também 0,2 ml de p-fluorotolueno com concentração de 350 mg.l⁻¹ usando como padrão interno. Após agitou-se por alguns segundos para completa extração da fase orgânica. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 2 µl para injeção no Cromatografo a Gás equipado com um Detector de Ionização de Chama (CG / FID) da marca Varian modelo Star 3400 série CX, que se encontra no Laboratório de Orgânica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, para análise quantitativa do benzeno em

solução, por meio de curva analítica com padrão interno. A limpeza da coluna após a passagem de cada amostra foi realizada com a injeção de 1 µl de diclorometano.

C 1.2 – Técnica de Cromatografia Gasosa

A técnica se baseia na separação dos componentes de uma mistura, consistindo de duas fases em contato: uma fase permanece estacionária durante todo o processo, enquanto a outra se move através dela. Quando a fase móvel é um gás, o método é denominado cromatografia em fase gasosa, sendo que a fase estacionária poderá ser tanto um sólido quanto um líquido disperso sobre um suporte inerte.

A fase estacionária é acondicionada em um capilar na forma de tubo, denominado de coluna. O gás de arraste (fase móvel) flui através dela. Devido à forma compacta em que a fase estacionária fica na coluna, ela oferece resistência à passagem do gás. A amostra é introduzida na coluna por meio de um injetor, onde o gás de arraste irá fluir e carregar a amostra. O componente da amostra cuja afinidade pela fase estacionária for maior demorará mais tempo para ser eluído que aquele cuja interação com a fase estacionária é menor.

Um volume de 2 µl do extrato do diclorometano, foi injetado no modo “*splitless*” numa coluna capilar de sílica fundida de fase DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) nas seguintes condições cromatográficas:

- Temperatura do injetor: 220° C
- Temperatura do detector: 300° C
- Temperatura inicial da coluna: 38° C (5 min)
- Taxa de aquecimento: 5° C/min
- Temperatura final: 100° C (5 min)
- Gás de arraste: N₂ 5 ml / min
- Pressão de H₂ na cabeça da coluna: 10 psi
- Modo de injeção: splitless.

A quantificação foi realizada com plotagem da curva analítica, utilizando padrão de benzeno com 98 % de pureza, obtendo a curva a partir da integração da área do sinal. Na curva foi adicionado padrão interno para reduzir erros de injeção ou de volume. A correção com padrão interno foi obtida por : $\text{Área da espécie} / \text{Área do padrão interno}$ (Leite, 1998).

C 2 – RESULTADOS

Nos experimentos de adsorção do benzeno as concentrações iniciais para os cálculos da isoterma consideraram as perdas do benzeno no experimento. Estas perdas podem ter sido ocasionadas por não ter no laboratório de química orgânica da Universidade de Brasília condições ideais de temperatura para manipulação de substâncias voláteis, e por perdas no processo devido adsorção nos frascos utilizados.

Tabela C.1 - Dados da adsorção do benzeno para amostra glei A.

C_o^a ($\mu\text{g/ml}$)	C^b ($\mu\text{g/ml}$)	$C_o - C$ ($\mu\text{g/ml}$)	C^*^c ($\mu\text{g/g}$)	$\text{Log } C$ ($\mu\text{g/ml}$)	$\text{Log } C^*$ ($\mu\text{g/g}$)
81,10	21,11	59,99	299,94	1,32	2,48
168,70	105,64	63,06	315,32	2,02	2,50
248,10	157,85	90,26	451,28	2,20	2,65
440,00	309,90	130,10	650,50	2,49	2,81
1186,80	803,43	383,37	1916,87	2,90	3,28

^a Concentração inicial de benzeno.

^b Concentração de equilíbrio.

^c massa de benzeno adsorvido no solo.

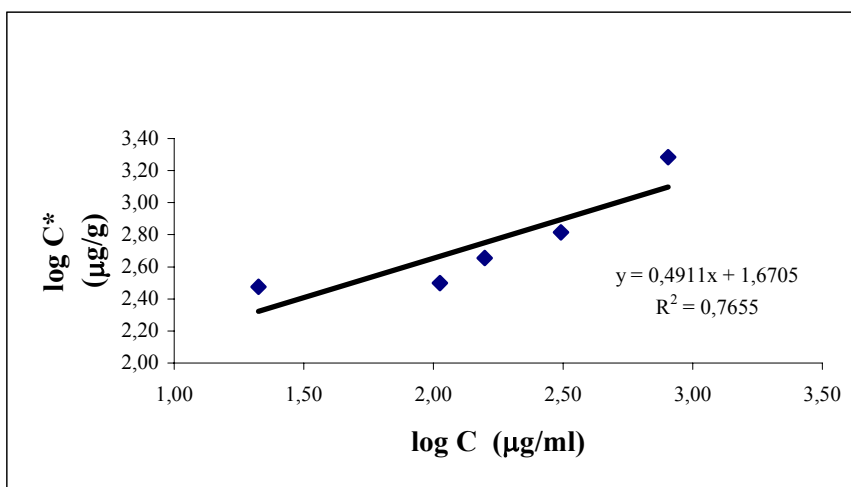


Figura C.1 – Gráfico da isoterma de adsorção de Freundlich para a amostra glei A.

Tabela C.2 - Dados da adsorção do benzeno para amostra glei B.

C_o^a ($\mu\text{g/ml}$)	C^b ($\mu\text{g/ml}$)	$C_o - C$ ($\mu\text{g/ml}$)	C^*^c ($\mu\text{g/g}$)	$\text{Log } C$ ($\mu\text{g/ml}$)	$\text{Log } C^*$ ($\mu\text{g/g}$)
81,10	22,68	58,42	292,09	1,36	2,47
168,70	57,86	110,84	554,20	1,76	2,74
248,10	130,00	118,10	590,50	2,11	2,77
440,00	309,55	130,45	652,26	2,49	2,81
1186,80	703,60	483,20	2415,99	2,85	3,38

^a Concentração inicial de benzeno.

^b Concentração de equilíbrio.

^c massa de benzeno adsorvido no solo.

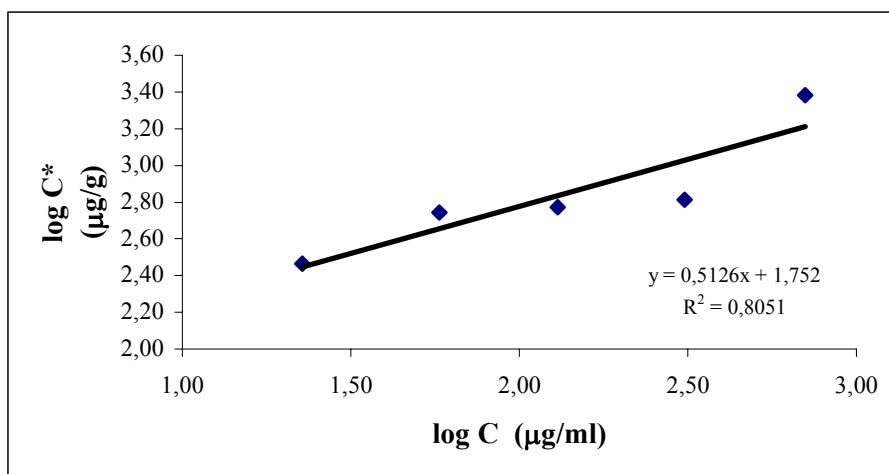


Figura C.2 – Gráfico da isoterma de adsorção de Freundlich para a amostra glei B.

Tabela C.3 - Dados da adsorção do benzeno para amostra laterítico.

C_o^a ($\mu\text{g/ml}$)	C^b ($\mu\text{g/ml}$)	$C_o - C$ ($\mu\text{g/ml}$)	C^*^c ($\mu\text{g/g}$)	$\text{Log } C$ ($\mu\text{g/ml}$)	$\text{Log } C^*$ ($\mu\text{g/g}$)
81,10	21,45	59,65	298,25	1,33	2,47
168,70	41,10	127,60	638,00	1,61	2,80
248,10	96,77	151,33	756,63	1,99	2,88
440,00	185,55	254,45	1272,26	2,27	3,10
1186,80	422,20	764,60	3823,00	2,63	3,58

^a Concentração inicial de benzeno.

^b Concentração de equilíbrio.

^c massa de benzeno adsorvido no solo.

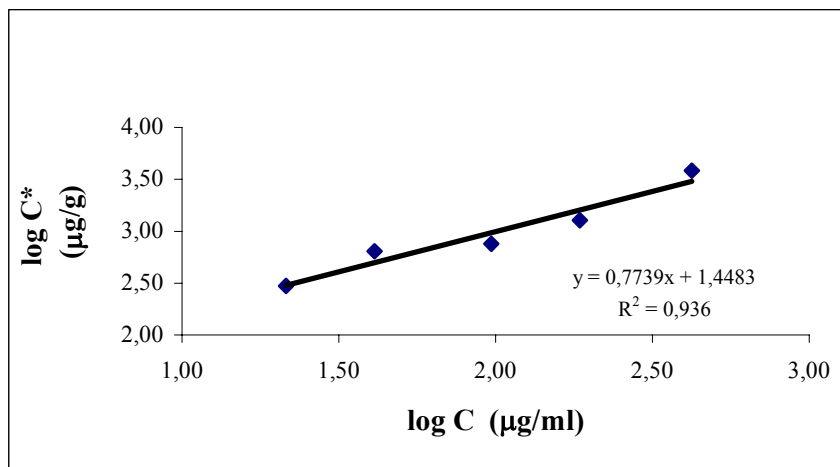


Figura C.3 - Gráfico da isoterma de adsorção de Freundlich para a amostra laterítico.

Tabela C.4 – Dados das isotermas de Freundlich.

Amostra	M O (%)	1/n	K _f	Koc	R ²
Glei A	5,44	0,491	46,8	1.484	0,766
Glei B	0,10	0,513	56,5	97.389	0,805
Laterítico	0,41	0,774	28,1	11.803	0,936

Tabela C. 5a – Dados brutos do ensaio de sorção molecular.

AMOSTRA	Co ^a (mg/l)	Área benzeno	Área do P.I ^b	Fc ^c	C ^d (mg/l)	média Fc	média C (mg/l)	desvio	CV ^f (%)
Branco – 1.1	250	714	11380	0,063	77,1				
Branco – 1.2	250	1151	19461	0,059	72,8	0,066	81,1	10,9	13
Branco – 1.3	250	748	9779	0,076	93,4				
Branco – 1.1	500	1405	10029	0,140	169,2				
Branco – 1.2	500	1030	7704	0,134	161,5	0,140	168,7	7,0	4
Branco – 1.3	500	2395	16472	0,145	175,5				
Branco – 1.1	750	2075	9101	0,228	273,8				
Branco – 1.2	750	1895	9560	0,198	238,4	0,206	248,1	22,4	9
Branco – 1.3	750	1675	8674	0,193	232,3				
Branco – 1.1	1000	3011	11708	0,257	308,5				
Branco – 1.2	1000	5366	14442	0,372	444,7	0,331	440,0	6,7	1,5
Branco – 1.3	1000	5207	14323	0,364	435,2				
Branco – 1.1	1250	8513	9172	0,928	1107,3				
Branco – 1.2	1250	15683	14772	1,062	1266,3	1,061	1186,8	158,4	13
Branco – 1.3	1250	15912	13323	1,194	1424,2				

Tabela C.5b - Dados brutos do ensaio de sorção molecular.

AMOSTRA	Co ^a (mg/l)	Área benzeno	Área do P.I ^b	Fc ^c	C ^d (mg/l)	média Fc	média C (mg/l)	desvio	CV ^f (%)
Glei A - 1.1	250	202	11580	0,017	23,2				
Glei A - 1.2	250	173	12336	0,014	19,1	0,016	21,1	2,9	14
Glei A - 1.3	250	305	10344	0,029	37,5				
Glei A - 2.1	500	309	12116	0,026	32,7				
Glei A - 2.2	500	1006	10519	0,096	116,2	0,087	105,6	15,0	14
Glei A - 2.3	500	573	7362	0,078	95,0				
Glei A - 3.1	750	1692	12997	0,13	157,4				
Glei A - 3.2	750	1746	12987	0,134	162,4	0,131	157,8	4,4	3
Glei A - 3.3	750	1253	9855	0,127	153,7				
Glei A - 4.1	1000	3126	11148	0,280	328,7				
Glei A - 4.2	1000	2332	9456	0,247	291,1	0,263	309,9	28,0	9
Glei A - 4.3	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Glei A - 5.1	1250	8194	13029	0,629	751,1				
Glei A - 5.2	1250	7488	10124	0,740	882,9	0,640	803,4	70,0	9
Glei A - 5.3	1250	7077	10886	0,650	776,3				
Glei B - 1.1	250	156	9537	0,016	21,9				
Glei B - 1.2	250	173	12336	0,014	19,1	0,017	22,7	1,2	5
Glei B - 1.3	250	237	13352	0,018	23,5				
Glei B - 2.1	500	283	14767	0,019	25,2				
Glei B - 2.2	500	1154	15586	0,074	90,5	0,047	57,9	46,2	80
Glei B - 2.3	500	2258	13752	0,164	197,9				
Glei B - 3.1	750	463	10864	0,043	53,1				
Glei B - 3.2	750	1605	12140	0,132	159,8	0,107	130,0	42,1	32
Glei B - 3.3	750	1002	12191	0,082	100,2				
Glei B - 4.1	1000	2170	10316	0,21	252,8				
Glei B - 4.2	1000	3030	9912	0,306	366,3	0,258	309,5	80,3	26
Glei B - 4.3	1000	920	7145	0,129	155,7				
Glei B - 5.1	1250	4926	9062	0,544	649,5				
Glei B - 5.2	1250	5432	8626	0,63	752,1	0,589	703,6	51,5	7
Glei B - 5.3	1250	5373	9049	0,594	709,3				
Laterít. - 1.1	250	230	11998	0,019	25,2				
Laterít. - 1.2	250	173	12336	0,014	19,1	0,016	21,5	3,3	15
Laterít. - 1.3	250	257	17294	0,015	20,1				
Laterít. - 2.1	500	477	14747	0,032	40,9				
Laterít. - 2.2	500	301	9134	0,033	41,6	0,33	41,1	0,4	1
Laterít. - 2.3	500	477	14747	0,032	40,9				
Laterít. - 3.1	750	862	12172	0,071	86,7				
Laterít. - 3.2	750	774	8178	0,095	115,1	0,079	96,8	15,9	16
Laterít. - 3.3	750	1082	14943	0,072	88,6				

Tabela C.5c - Dados brutos do ensaio de sorção molecular

AMOSTRA	Co^a (mg/l)	Área benzeno	Área do P.I^b	Fc^c	C^d (mg/l)	média Fc	média C (mg/l)	desvio	CV^f (%)
Laterít. - 4.1	1000	2643	13599	0,194	233,8				
Laterít. - 4.2	1000	668	5855	0,114	138,2	0,154	185,5	47,8	26
Laterít. - 4.3	1000	2553	16671	0,153	184,69				
Laterít. - 5.1	1250	2884	7875	0,366	438,4				
Laterít. - 5.2	1250	1930	6974	0,277	331,8	0,066	422,2	22,9	5
Laterít. - 5.3	1250	5748	16959	0,339	405,9				

^a Concentração inicial.

^b Área do padrão interno.

^c Fator de correção razão da área da espécie pelo padrão interno.

^d Concentração de equilíbrio.

^f Coeficiente de Variação.