



## **CONTAMINAÇÃO POR DIESEL EM ARGISSOLO VERMELHO-AMARELADO**

Porto Alegre, 2013

**ELISSA FIGUEIREDO RAMOS**

**Contaminação por diesel em argissolo vermelho-amarelado**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

**Orientador(a):** Prof. Dr. André Sampaio Mexias

Prof.(a) Dr.(a) Maria Lúcia Vignol

**Supervisor Técnico:** Msc. Géol. Marcelo Henrique

Neumman

Porto Alegre, 2013

Ramos, Elissa Figueiredo

Contaminação por diesel em argissolo vermelho-amarelado . /  
Elissa Figueiredo Ramos. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2013.  
[63 f.] il.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso).- Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul.Graduação em Geologia.Instituto de  
Geociências. Porto Alegre, RS - BR,2013.

Orientador: André Sampaio Mexias  
Coorientador: Maria Lídia Vignol

1.Contaminação.2.Solo.3.Diesel.4.Argissolo vermelho-amarelado.I.  
Título.

CDU 55

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Veileida Ana Blank

CRB 10/571

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso “**CONTAMINAÇÃO POR DIESEL EM ARGISSOLO VERMELHO-AMARELADO**”, elaborado por “ELISSA FIGUEIREDO RAMOS”, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

**Comissão Examinadora:**

---

Prof. Dr. Pedro Antônio Roehe Reginato

---

Prof. Dr. Marcos Vinícius Dorneles Remus

---

Prof. Dr. Norberto Dani

*Aos meus amores, Naim, Téo e Felipe.*

## AGRADECIMENTOS

À minha filha Naim, por me conceder desde o início dessa caminhada, a inspiração, a harmonia e o entusiasmo. Por ser o ponto de partida do meu crescimento, da minha força e da busca pelo conhecimento. Por ser o motivo que não me permitia desistir, quando parecia impossível continuar. Pela paciência de assistir as aulas, reuniões e almoçar no RU. Pela compreensão nos tortuosos finais de semestre. Pelo sorriso e o abraço que eu tanto esperava, quando voltava para a casa após as saídas de campo. Por me mostrar o amor incondicional.

Ao meu filho Téó, que foi o melhor resultado dessa caminhada, que nasceu do amor que eu encontrei na geologia, que me faz ter a certeza de que nada foi em vão. Que me faz amar e crescer ainda mais.

Ao meu amor e companheiro Felipe, por me permitir viver um grande amor, por nunca ter desistido, por sonhar junto comigo “no nosso jardim de frente”. Por tornar minha caminhada mais leve, pela beleza dos gestos, pela luz de perceber de uma maneira que não seja a sua própria e linda maneira de perceber as coisas. Por completar meus dias. Pela compreensão, pelo afago e pelo esforço. Pela imprescindível contribuição, humana, paterna e geológica para que eu concluísse esse trabalho.

À minha mãe, por sempre acreditar que eu seria capaz de ir a onde eu sonhasse, e contribuir permanentemente para que os meus sonhos se realizassem. Por me acolher em todas as dificuldades que enfrentei. Por segurar minhas broncas quando eu mais precisava. Pelo amor de mãe.

Aos meus avós Waldir e Waldacy, pelo amor e dedicação. Por me ensinarem os valores mais importantes que trago comigo, pela grandiosidade e simplicidade dos seus gestos, por estarem sempre presentes de forma integral na minha vida.

À minha tia Kelani, pelo amor de mãe e pela presença fundamental na minha vida. Por cuidar de mim e dos meus filhos com enorme dedicação e satisfação. Por realizar todas as nossas vontades.

À Alair, que sempre participou da minha vida e de toda essa caminhada com enorme contribuição. Pela beleza do seu trabalho.

À minha irmã, pela sua amizade e companheirismo.

Ao meu pai, por se orgulhar de mim a cada conquista.

Aos colegas e amigos que encontrei na geologia, que tornaram essa caminhada mais prazerosa e divertida. Pelas horas felizes, conversas em mesas de bar, discussões geológicas e filosóficas. Pela amizade para o resto da vida.

Aos meus orientadores Prof. André Mexias, pela orientação e apoio durante o curso, e a Prof.<sup>a</sup> Maria Lídia Vignol, por ceder seu tempo, dedicação e conhecimento para que eu concluísse esse trabalho, com sua total paciência e compreensão. Ao Marcelo Neumann, pela sugestão do tema, aquisição e compreensão dos dados.

Aos meus amigos de quase uma vida toda, que sempre compreenderam minhas ausências e me presentearam com momentos de descontração e alegria.

Ao Prof. Alberto Inda, pelas análises dos solos. Ao Prof. Gilberto dos Santos, pela análise granulométrica, ao Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras da UFRGS, por ceder o espaço físico para a construção do experimento.

*“Queremos saber, queremos viver confiantes no futuro. Por isso de faz necessário prever qual o itinerário da ilusão, a ilusão do poder. Pois se foi permitido ao homem, tantas coisas conhecer, é melhor que todos saibam o que pode acontecer”.*



## RESUMO

O vazamento de combustíveis fósseis, causados pela falta de manutenção nos tanques de armazenamento, tem gerado preocupação aos órgãos ambientais em relação à contaminação do solo e da água, principalmente nas áreas urbanas das grandes cidades. O risco associado a esse tipo de contaminação é devido à presença de algumas substâncias encontradas nos produtos derivados de petróleo e que apresentam toxicidade para os seres vivos e o meio ambiente. Dos combustíveis fósseis utilizados para abastecimento de veículos automotores, o diesel é o mais nocivo dentre eles, porque sua contaminação no solo é persistente e por conter compostos carcinogênicos. Embora, muitos estudos tem sido efetuados sobre a determinação dos parâmetros físicos do meio contaminado e da extensão das plumas de contaminação formadas por vazamento de combustíveis fósseis, poucos são os trabalhos encontrados que procuram entender as trocas químicas que ocorrem entre o contaminante e meio. Este estudo busca trazer uma contribuição para a compreensão dos processos físico-químicos envolvidos durante a contaminação por diesel em um solo urbano. Para esse efeito, foi simulada em laboratório, a contaminação por diesel S500 de um solo ácido da cidade de Porto Alegre. Foram escolhidas 3 amostras representativas dos horizontes *solum*, CR e saprólito de um perfil previamente caracterizado. Após realização do experimento, verificou-se que cada um desses horizontes apresentou comportamentos diferenciados em relação as velocidade de infiltração, capacidade de retenção de diesel no material contaminado e mudança na composição do diesel. A amostra representativa do horizonte saprolítico apresentou um comportamento ainda mais notável. Para esta amostra, houve formação de lentes argilosas ao longo do experimento, diminuição significativa da velocidade de infiltração do diesel, uma maior retenção de diesel e mudanças nos parâmetros densidade e composição do diesel. Correlacionou-se as alterações e comportamento diferencial da amostra à presença de haloisita, argilomineral do grupo das caulinitas.

**Palavras-Chave:** Contaminação. Solo. Diesel. Argissolo Vermelho-amarelado.

## ABSTRACT

The leak of fossil fuels, caused by lack of maintenance on storage tanks, has generated concern among environmental agencies with regard to contamination of soil and water, especially in urban areas of large cities. The risk associated with this type of contamination is due to the presence of some substances found in petroleum products and have toxicity to humans and the environment. Among the fossil fuels used for supply vehicles, diesel is the most harmful because of the soil contamination is persistent and contain carcinogenic compounds. Although many studies have been made on the determination of the physical parameters of the contaminated environment and the extent of contamination plumes formed by leakage of fossil fuels, there are few studies in seeking to understand the chemical changes that occur between the contaminant and the environment. This study seeks to make a contribution to the understanding of the physicochemical processes involved during the diesel contamination in urban soil. For this purpose, was simulated in the laboratory, contamination by diesel S500 an acid soil of Porto Alegre. Three representative samples of the solum horizons, CR and saprolite from a profile previously characterized were chosen. After the experiment, it was found that each of these horizons showed different behavior in relation to the rate of infiltration, retention capacity diesel contaminated material and the change in the composition of diesel. Sample 3, representative of the saprolite horizon had a more remarkable behavior. For this sample, were observed the formation of clay lenses during the experiment, a significant decrease in the rate of infiltration of diesel, greater diesel retention and changes in the parameters like density and diesel composition. Changes and differential behavior of the sample were correlated to the presence of halloysite, a clay mineral of the kaolinite group.

Keywords: contamination, soil, diesel, Alfissol

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes fases presentes nas zonas insaturada e saturada (Fonte: Guiguer, 2000).....	21
Figura 2 - Localização da área de estudo: A direita, mapa geológico da cidade de Porto Alegre (Hasenack, 2008). A esquerda, localização do perfil no Bairro Bela Vista (Fonte: <i>Google Earh</i> ). .....	22
Figura 3 – Vista do perfil descrito e seus horizontes morfológicos (Neumann <i>et al.</i> 2012). .....	25
Figura 4- Horizontes escolhidos para o experimento de contaminação em laboratório. (A) Horizonte S1 (amostra 3), com a estrutura da rocha preservada; (B) Horizonte CR (amostra 7), com presença de óxidos de ferro; (C) Horizonte <i>Solum</i> , (amostra 8), com presença de raízes e matéria orgânica (ver também figura 3).....	26
Figura 5 - Ilustração das diferentes etapas para a aquisição das amostras: A) Amostra de solo deformada; B) Amostrador com anéis de bordos cortantes; C) Coleta de amostra indeformada; D) Amostra indeformada. ....	28
Figura 6 - Preparo da Análise Granulométrica. (A) Peneiramento das frações grosseiras; (B) Pesagem e regitro em fichas granulométricas das frações grosseiras; (C) Separação das frações fina, com peneira 0,062mm, funil metálico e pipeta de 1L; (D) Decantação pela lei de Stokes em pipetas de 1L para a separação das frações silte e argila. ....	30
Figura 7 - Extração dos hidrocarbonetos da amostra 3 em equipamento Soxhlet e representação esquemática do equipamento. ....	45
Figura 8 - Separação das frações na cromatografia líquida .....	46
Figura 9 - Representação gráfica da distribuição granulométrica nas amostras de solo do perfil estudado escolhidas para a contaminação em colunas. ....	48
Figura 10 - Colunas com as amostras de solo antes da contaminação. $D_g$ = densidade global; $P_t$ = porosidade total. ....	51
Figura 11 - Apresentação das sucessivas etapas de contaminação das amostras por diesel. As fotos (a) e (b) ilustram a contaminação pelos primeiros 100 ml de contaminante e as fotos (c) e (d) os 100 ml restantes, totalizando 200 ml de diesel. ....	52
Figura 12 - Estágio final - resíduo do diesel escoado das amostras após o experimento. $V$ = volume; $D$ = densidade. Saliencia-se que a densidade inicial do diesel antes do experimento era de 0,8 g/ml.....	53
Figura 13 - Variação da infiltração acumulada do diesel no solo de cada coluna em função do tempo de duração do experimento. ....	55
Figura 14 - Variação da velocidade de infiltração do diesel no solo de cada coluna em função do tempo de duração do experimento. ....	55
Figura 15 - Amostra 3. (A) Início da infiltração do diesel, sem a formação de lentes argilosas; (B) e (C) Lentes argilosas formadas após a contaminação.....	56
Figura 16 - Resultado da difração de Raios X da camada argilosa formada na amostra 3 após a contaminação. ....	57
Figura 17- Porcentagens de extrato do diesel nas amostras extraídos através da aparelhagem Soxhlet.....	58
Figura 18 - Valores das frações alifáticas (F1), aromáticas (F2), resinas (F3) e outras, para as amostras analisadas por cromatografia líquida. ....	59

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Capacidade de troca catiônica (CTC) de argilominerais. ....	40
Tabela 2 - Resultados da distribuição granulométrica em % para classificação por frequência simples.....	47
Tabela 3 - Parâmetros físicos das amostras indeformadas.....	49
Tabela 4 - Parâmetros químicos do solo antes do experimento.....	50
Tabela 5 - Parâmetros físicos das amostras de solo utilizadas nas colunas. ....	51
Tabela 6 - Resultados das porcentagens de diesel retidas e drenadas no solo após a contaminação. ....	53
Tabela 7 - Valores dos parâmetros físicos e químicos do Diesel S500 e do diesel residual.....	54
Tabela 8 - Valores determinados para as frações alifáticas (F1), aromáticas (F2), resinas (F3) e outras, na análise por cromatografia líquida.....	58

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2. OBJETIVO</b> .....	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
3.1 DIESEL.....	17
3.2 SOLOS .....	18
3.3 PROCESSOS DE CONTAMINAÇÃO .....	18
<b>4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</b> .....	22
4.1 LOCALIZAÇÃO .....	22
4.2 CONTEXTO GEOLÓGICO .....	22
4.2.1 GEOLOGIA.....	22
4.2.2 SOLOS.....	23
4.2.3 PERFIL ESTUDADO.....	23
4.2.4 HORIZONTES ESCOLHIDOS PARA A CONTAMINAÇÃO EM LABORATÓRIO.....	25
<b>5. METODOLOGIA</b> .....	27
5.1 COLETA DE AMOSTRAS.....	27
5.2 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO ANTES DA CONTAMINAÇÃO .....	28
5.2.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	28
5.2.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE REAL (DR) .....	30
5.2.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE GLOBAL (dg).....	31
5.2.4 POROSIDADE TOTAL .....	31
5.2.5 ANÁLISES QUÍMICAS DO SOLO .....	31
5.3 EXPERIMENTO EM COLUNAS .....	40
5.4 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO APÓS CONTAMINAÇÃO:.....	43
5.4.1 VELOCIDADE DE INFILTRAÇÃO.....	43
5.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	44
5.4.3 CROMATOGRAFIA .....	44
<b>6. RESULTADOS OBTIDOS</b> .....	47
6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS AMOSTRAS ANTES DA CONTAMINAÇÃO .....	47
6.1.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA .....	47
6.1.2 DENSIDADE E POROSIDADE DA AMOSTRA INDEFORMADA .....	48
6.1.3 ANÁLISES QUÍMICAS .....	49
6.2 EXPERIMENTO EM COLUNAS .....	50
6.2.1 PARÂMETROS FÍSICOS DAS AMOSTRAS NA COLUNA.....	50
6.2.2 A REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO DE CONTAMINAÇÃO.....	51
6.2.3 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DO DIESEL RESIDUAL .....	53
6.2.4 VELOCIDADE DE INFILTRAÇÃO.....	54
6.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	56
6.2.6 CROMATOGRAFIA .....	57
<b>7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	60

<b>8. CONCLUSÃO .....</b>	<b>63</b>
<b>9.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXO 1 .....</b>	<b>68</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Após a segunda revolução industrial, os derivados do petróleo começaram a ser utilizados em maior escala. Com efeito, foi após o surgimento do motor a explosão que o uso destes derivados foi largamente difundido. Atualmente, a utilização de derivados do petróleo como fonte de energia e matéria-prima para inúmeros insumos tem se difundido de maneira crescente, principalmente nas grandes cidades, movimentando a economia mundial de forma considerável.

A composição química do petróleo, conforme Freedman (1995) e Marques Jr. (2002), é complexa, variável e extremamente influenciada por condições físico químicas, biológicas e geológicas do ambiente de formação. O petróleo natural ocorre como uma mistura de compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos que são, quantitativamente, os mais importantes constituintes do petróleo, podendo ser divididos em três partes: alifáticos, aromáticos e alicíclicos.

Os óleos crus contêm muitas substâncias tóxicas como benzeno, tolueno, xileno além de outras substâncias de baixo peso molecular (Kennish, 1996). No petróleo também são encontrados ácidos, fenóis, compostos com enxofre (sulfetos, tióis e tiofenóis) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Da série das parafinas, das olefinas até os aromáticos verifica-se que a toxicidade aumenta (Kennish, 1996).

Os constituintes do petróleo são moléculas hidrofóbicas, apresentando baixa solubilidade em água, o que contribui para sua persistência no meio ambiente. De fato, os hidrocarbonetos no meio ambiente sofrem uma adsorção nas partículas do material em suspensão, o que provoca forte tendência a acumularem-se nos sedimentos (Ehrlich, 1982; Bicego, 1988; Kennish, 1996).

Na década de 1970, com a utilização do óleo diesel em larga escala, e a falta de segurança relacionada principalmente com o armazenamento nos postos de abastecimento, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, a EPA (Environmental Protection Agency), constatou que inúmeros casos de

contaminação comprometendo os recursos hídricos eram decorrentes de vazamentos nos tanques de armazenamento. Desde então a preocupação dos órgãos ambientais em evitar este tipo de contaminação tem sido relevante.

Em meados da década de 1990, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) revelou que a comercialização de derivados do petróleo na cidade de São Paulo, tem gerado um número significativo de casos de vazamentos de combustíveis. A origem das áreas contaminadas está relacionada ao desconhecimento, em épocas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, ao desrespeito a procedimentos seguros e à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias primas e produtos (CETESB 2008).

Em Porto Alegre, assim como em todos os sistemas urbanos, também se tem verificado a presença de áreas contaminadas por combustíveis fósseis e igualmente devido às mesmas causas apontadas pela CETESB. Uma das consequências mais imediatas destes vazamentos é a contaminação do solo, subsolo e aquíferos subjacentes, causando risco à população em geral, seja pelo contato direto seja pela ingestão de águas contaminadas. Numerosos trabalhos foram dedicados à compreensão dos processos de contaminação dos solos e aquíferos, todavia sempre a partir de ferramentas que analisam a propagação da pluma de contaminação e as propriedades físicas do meio. Pouca atenção foi dada ao tipo de reação que possa ocorrer entre o contaminante e o meio contaminado cujas características específicas podem levar a comportamentos diferenciados. O presente trabalho tem como meta simular em laboratório as trocas físico-químicas entre o contaminante e o meio. Para isso foi escolhido como contaminante o óleo diesel e como meio um perfil de solo previamente caracterizado e representativo da cidade de Porto Alegre.



## 2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo principal contribuir para o entendimento dos processos físicos e químicos envolvidos na contaminação de solos ácidos, por vazamentos de diesel em sistemas urbanos. Neste estudo propôs-se simular em laboratório as trocas físico-químicas entre o contaminante e o meio. Para isso foi escolhido como contaminante o óleo diesel, por ser um dos derivados mais perigosos de petróleo para a saúde humana, e como meio um perfil de solo previamente caracterizado, localizado na cidade de Porto Alegre.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo principal, foram executados os seguintes objetivos específicos:

- caracterizar o solo antes da contaminação;
- simular, em laboratório, uma contaminação com as condições próximas as encontradas *in situ*;
- avaliar o comportamento como solo contaminado com o diesel;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas as características dos solos, do diesel e dos processos de contaminação de solos por diesel.

#### 3.1 DIESEL

O óleo diesel é a fração do petróleo composta, principalmente, por hidrocarbonetos alifáticos, com ponto de ebulição (PE) na faixa de 250 a 400°C. É desse combustível que depende a frota de parte dos motores à explosão (Ciclo Diesel), tais como ônibus, navios, locomotivas, tratores, entre outros, e também, tem uso na geração de calor (Cardoso, 2004). Assim, a presença de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, tais como compostos voláteis, alcanos e naftalenos, o torna potencialmente fitotóxico. Crafts e Reiber (1948) *apud* Adam e Duncan (2002) verificaram que a fitotoxicidade aumenta na seguinte ordem: gasolina, querosene, diesel e óleos pesados. Isto indica que as frações leves do combustível causam menos danos às plantas do que as frações mais pesadas, por serem menos tóxicas ou por sua maior volatilidade, o que faz com que a sua perda no solo seja mais rápida. A fração volátil do diesel comercial corresponde de 5 a 10% (v/v) do total na maioria dos casos.

Os compostos são hidrocarbonetos com 10 a 20 carbonos. Devido ao seu maior peso molecular os compostos do diesel são menos voláteis, menos solúveis em água e apresentam menor mobilidade no meio ambiente. Finotti *et.al.* (2001). A proporção dos compostos aromáticos é de 25% a 35%. ASTM (1995). As proporções de BTEX no diesel são geralmente baixas.

Os compostos poliaromáticos com três anéis benzênicos são carcinogênicos comprovados ou suspeitos e são considerados os compostos mais perigosos em casos de contaminação por diesel.

### 3.2 SOLOS

Os solos são corpos naturais com evolução a centenas de milhares de anos, que compõem a cobertura pedológica que reveste as áreas emersas da Terra. Por sua vez, a cobertura é constituída por uma camada de material resultante de inúmeras combinações de fatores (clima, organismos, tempo, relevo) e de processos (remoção, adição, transporte e transformação) que atuam sobre os materiais de origem (rochas, sedimentos, depósitos orgânicos), o que permite a variedade de solos encontrados (Pedron *et al.*, 2004).

A poluição do solo ocorre pela introdução de elementos ou substâncias que possam afetar a atividade dos componentes bióticos desse ecossistema, e, por conseguinte, comprometer sua funcionalidade e sustentabilidade (Braga *et al.*, 2002).

Portanto, a poluição do solo está relacionada à atividade antropogênica e é dependente da concentração de resíduos incorporados quer acidentalmente quer intencionalmente. A introdução de contaminantes no solo pode resultar na perda de algumas ou de várias de suas funções e provocar, ainda, a contaminação da água subterrânea. A ocorrência de contaminantes no solo, originados por várias fontes, acima de certos níveis, provoca múltiplas consequências negativas para a cadeia alimentar, para a saúde pública e para os diversos ecossistemas e recursos naturais (Rodrigues & Duarte, 2003).

### 3.3 PROCESSOS DE CONTAMINAÇÃO

Quando o combustível atinge o solo, seus componentes separam-se em três fases: dissolvida, líquida e gasosa. Uma pequena fração dos componentes da mistura se dissolve na água do lençol freático, uma segunda porção é retida nos espaços porosos do solo na sua forma líquida pura como saturação residual e outra parte dos contaminantes passíveis de evaporação dá origem à contaminação atmosférica (Nadim *et al.*, 1999). Portanto, uma vez estabelecida a contaminação, esta poderá atuar em três níveis diferentes: solo, água subterrânea e atmosfera. Assim, as tarefas de avaliação da extensão, dinâmica, concentração das

contaminações, análise de riscos e possíveis estratégias de remediação tornam-se complexas.

Atualmente, uma grande variedade de processos físico-químicos tem sido utilizada na remoção de hidrocarbonetos de petróleo e derivados. No entanto, a maioria dos processos utilizados para remediação de áreas contaminadas envolve, normalmente, longos períodos de tempo, espaço físico e custos elevados (Meneghetti, 2007).

Quando há a contaminação de uma determinada área por vazamentos em tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis, a primeira fase de contaminação geralmente se dá no solo, e dependendo das características físicas e químicas deste solo, as concentrações e as fases do contaminante irão sofrer reações diferentes, podendo o solo retardar o transporte deste contaminante em quantidades e tempos distintos.

A composição de um produto quando lançado ao meio ambiente começa a transformar-se quase imediatamente por causa de inúmeros processos bioquímicos e físicos. A geoquímica relacionada a hidrocarbonetos é descrita em detalhes por Kaplan *et al.* (1997). De acordo com os pesquisadores, os hidrocarbonetos lançados ao meio ambiente estão sujeitos a reações bióticas e abióticas no solo e na água subterrânea. Estes processos atuam juntos, com uma taxa de transformação relacionada com a composição química do combustível e fatores ambientais locais, incluindo temperatura, umidade do solo e conteúdo de nutrientes e oxigênio, a granulometria do solo também e um importante parâmetro para controlar os processos de intemperização. A maioria das reações abióticas inclui a hidrólise, a desidrogenação, a oxidação e a polimerização (Lyman *et al.*, 1992), estas reações ocorrem concomitantemente com as transformações microbianas ao longo do perfil do solo. A intemperização biótica de hidrocarbonetos consiste em dois mecanismos independentes: absorção microbiana (Baughman e Paris, 1981) e regime metabólico (Singer & Finnerty, 1984), estas transformações são prováveis de acontecerem em etapas, álcoois, fenóis, aldeídos e ácidos carboxílicos, em seqüência. A biodegradação é o principal processo de intemperização de destilados médios, como o óleo diesel (Kaplan *et al.*, 1997).

Os hidrocarbonetos ao serem liberados para o ambiente através de vazamentos em tanques subterrâneos migram verticalmente pela zona não saturada sob a influência das forças gravitacional e capilar. Alguma expansão horizontal também ocorrerá devido à atração das forças capilares (Mancini, 2002).

O termo forças capilares refere-se às forças que influenciam o movimento dos hidrocarbonetos em fase líquida pelos interstícios do solo ou poros. Essas forças dependem de: a) caso o solo esteja molhado com água ou com hidrocarbonetos em fase líquida; b) as propriedades físicas e químicas dos hidrocarbonetos em fase líquida; c) as características do solo (Guiguer, 2000). O escoamento dos hidrocarbonetos em meio saturado sempre é bifásico por serem compostos orgânicos que apresentam baixa miscibilidade em água. A fase composta pelos hidrocarbonetos recebe a denominação de NAPL (*non-aqueous phase liquid*) ou fase líquida não aquosa. De acordo com a densidade do hidrocarboneto existem dois tipos de NAPLs (Guiguer, 2000):

- LNAPL (*light non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa leve) caracterizada por possuir densidade menor que a água. Os hidrocarbonetos com essa característica estão comumente associados com a produção, refino e distribuição de produtos do petróleo, por exemplo, a gasolina, o óleo diesel e o querosene.

- DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa densa) caracterizada por possuir densidade maior que a água. Os hidrocarbonetos com essa característica estão relacionados principalmente às atividades industriais, onde são utilizados, por exemplo, hidrocarbonetos clorados, PCBs (bifenilas policloradas), antraceno, pireno, 1,1,1-TCE e fenol.

O transporte dos hidrocarbonetos no solo é caracterizado pela formação de fases distintas que regulam o processo de migração do produto: fase líquida residual, fase líquida livre, fase adsorvida, fase dissolvida e fase vapor (figura 1). A partição entre as fases é determinada pelos fenômenos da dissolução, volatilização e adsorção. A fase líquida residual pode existir no solo como resíduos líquidos relativamente imóveis, adsorvidos ou retidos entre os sólidos do solo. O líquido livre não residual que passa pelo solo é chamado de fase líquida livre, que quando atinge o nível d'água subterrâneo passa a flutuar sobre o mesmo. Hidrocarbonetos em fase dissolvida e a fase adsorvida, podem estar presentes na superfície sólida do solo formando películas, ou a fase dissolvida pode estar também na água do solo; quando atinge o nível d'água subterrâneo formam a chamada pluma de contaminação. Os hidrocarbonetos em fase de vapor podem existir como componentes do vapor do solo, podendo também se condensar e adsorver-se na superfície sólida ou dissolver-se na água do solo (Guiguer, 2000).

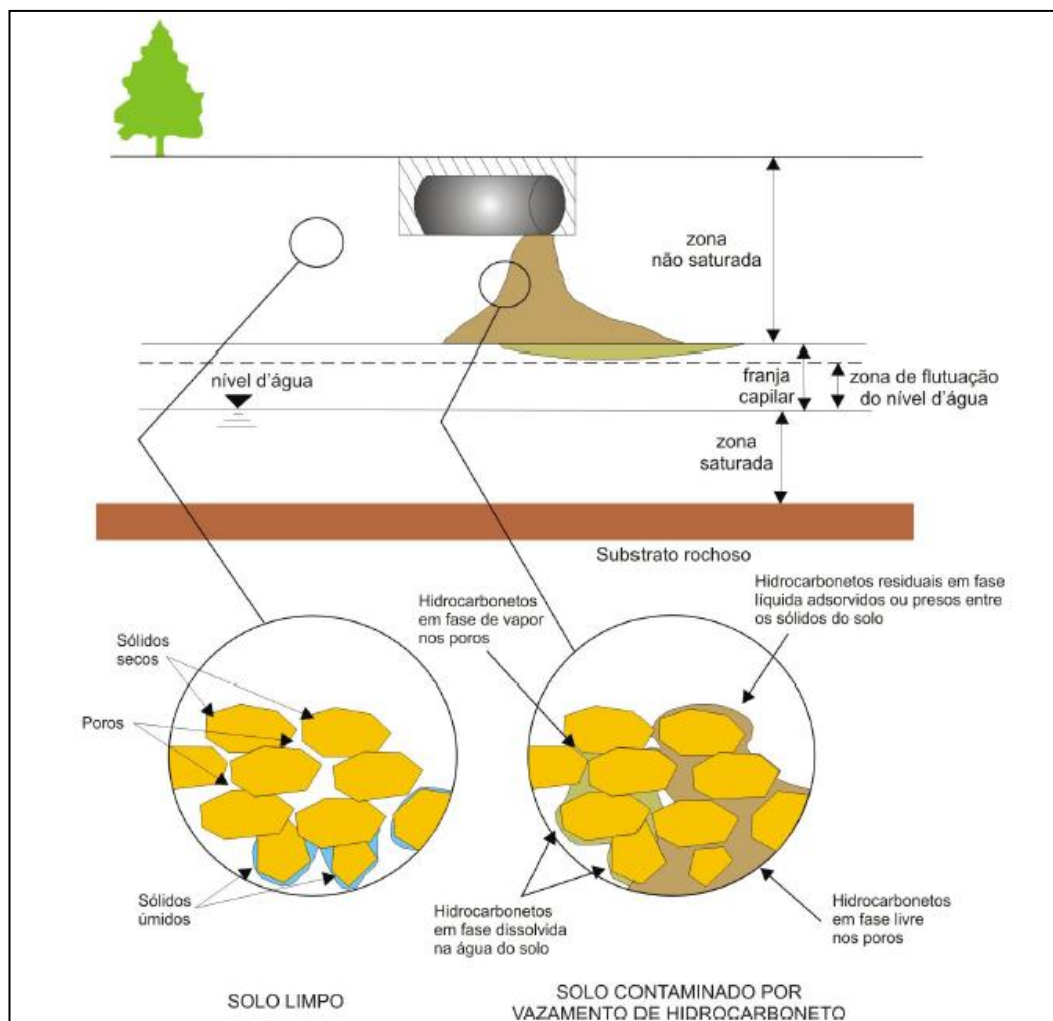


Figura 1 - Diferentes fases presentes nas zonas insaturada e saturada (Fonte: Guiguer, 2000).

## 4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

### 4.1 LOCALIZAÇÃO

Localizado no Morro Petrópolis, noroeste da cidade de Porto Alegre (RS), no bairro Bela Vista, ao lado do Instituto Porto Alegre (IPA), em uma antiga pedreira onde ocorria à exposição do Granito Independência, foram coletadas amostras de solo provenientes da alteração supergênica da rocha.

Atualmente a área de estudo está coberta pela construção civil, é predominantemente residencial com população estimada de 5000 a 10000 hab./km<sup>2</sup> e possui média a alta vulnerabilidade (Menegat *et.al.*, 1998).

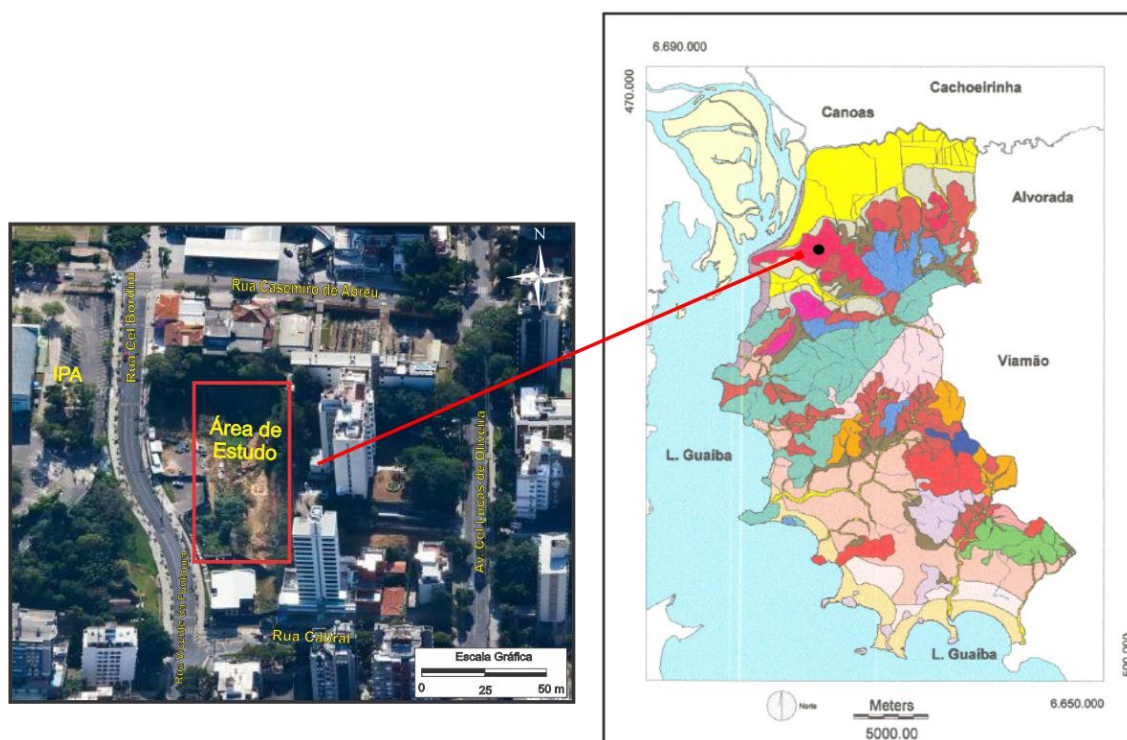


Figura 2 - Localização da área de estudo: À direita, mapa geológico da cidade de Porto Alegre (Hasenack, 2008). À esquerda, localização do perfil no Bairro Bela Vista (Fonte: Google Earth).

### 4.2 CONTEXTO GEOLÓGICO

#### 4.2.1 GEOLOGIA E HIDROGEOLOGIA DA ÁREA

A geologia de Porto Alegre está inserida no extremo norte do Batólito Pelotas, uma das principais unidades do Cinturão Dom Feliciano. É composta

dominantemente por rochas graníticas e gnáissicas divididas em seis unidades (Philipp, 1998): Gnaisse Porto Alegre, Granito Viamão, Granito Independência, Granito Canta Galo, Granito Ponta Grossa e Granito Santana.

O Granito Independência ocorre na porção noroeste de Porto Alegre, a principal exposição é a antiga pedreira do Instituto Porto Alegre (IPA), afloramentos efêmeros podem ser encontrados nas avenidas, praças e casas de diversos bairros de Porto Alegre. A ocorrência deste granito constitui uma área elevada da cidade denominada Morro Petrópolis, definida por um relevo de pequenos morros escalonados. A erosão controlada por fraturas de extensão de direção N50°W é responsável por sua forma alongada e pela geração da feição geomorfológica denominada Crista da Matriz (Hasenack, 2008). Possui composição sieno a monzogranítica, tem coloração cinza claro, textura equigranular média a grossa, mineralogia composta essencialmente por feldspato potássico, plagioclásio, quartzo e biotita. Apresenta estrutura maciça. (Philipp *et al.* 2009).

Quanto ao aspecto hidrogeológico, na cidade de Porto Alegre ocorrem dois sistemas aquíferos principais: Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano e Sistema Aquífero Poroso Cenozóico. (Roisenberg *et al.* 2003), na área de estudo há ocorrência dos dois sistemas aquíferos.

Referente à hidrologia, a área de estudo pertence à Sub-bacia do Arroio Dilúvio (Menegat *et al.*, 1998), sendo um divisor de águas.

#### 4.2.2 SOLOS

Na área estudo ocorre a Unidade de Mapeamento composta por Argissolos Vermelho-amarelados. São solos profundos, e possuem uma boa drenagem, apresentam pH entre 4,3 e 5,8, teor de carbono orgânico varia de 0,4 a 0,6% (Hasenack, 2008).

#### 4.2.3 PERFIL ESTUDADO

O perfil estudado (figura 3) descrito por Neumann *et al.* (2012), apresenta os horizontes “Solum”, “CR”, “S1”, “S2” e “R” bem definidos. O horizonte “Solum”, constituído pelo conjunto de horizontes A e B, tem espessura média em torno de 1 m, coloração marrom e presença de matéria orgânica. O horizonte “CR” também tem espessura média em torno de 1 m e coloração vermelha devido à precipitação



do  $\text{Fe}^{3+}$  mobilizado do horizonte “*Solum*”, pela ação de ácidos provenientes da decomposição da matéria orgânica presente naquele horizonte.

O horizonte S2 tem espessura média em torno de 1 m e o horizonte S1 espessura média em torno de 2 m. Esses horizontes apresentam coloração em tons amarelo alaranjados. Nesses horizontes é possível observar a preservação de estruturas da rocha granítica. Na base do perfil encontra-se a rocha sã.

O perfil é cortado transversalmente por duas fraturas localizadas próximo aos horizontes saprolíticos, nessas fraturas a alteração é mais intensa que resto do perfil.

Nos horizontes descritos, os principais argilominerais presentes são a caolinita e haloisita, em todo o perfil e illita e/ou biotita nos horizontes saprolíticos, com pequena variação composicional entre eles.

O solo do perfil pode ser classificado como característico da unidade geotécnica identificada como Solo Podzólico Vermelho-Amarelado, pertencente à unidade de mapeamento de solos constituída por Argissolos Vermelho-Amarelados.

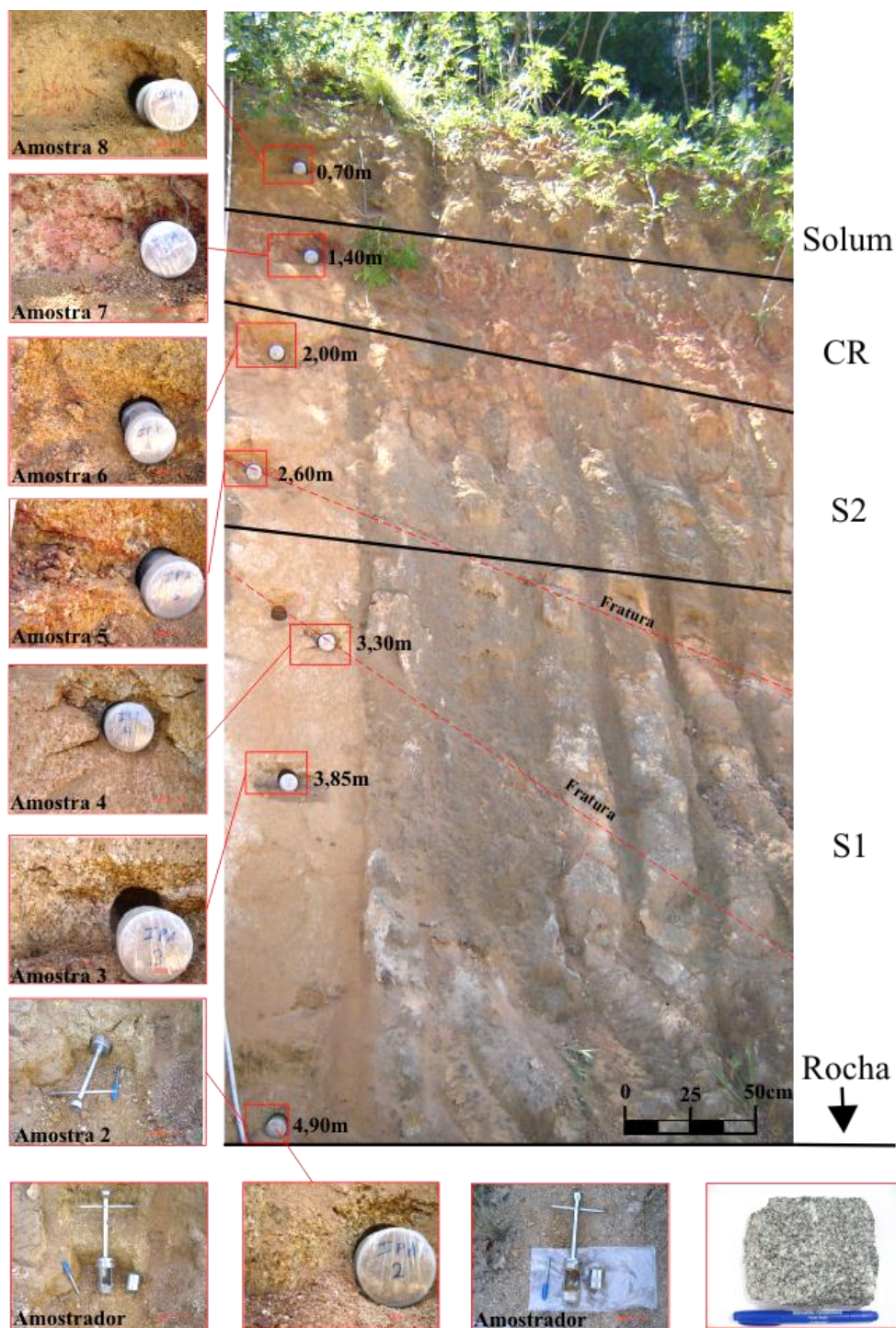


Figura 3 – Vista do perfil descrito e seus horizontes morfológicos (Neumann *et al.* 2012).

#### 4.2.4 HORIZONTES ESCOLHIDOS PARA A CONTAMINAÇÃO EM LABORATÓRIO

Os horizontes escolhidos para a contaminação foram *Solum*, CR e S1, caracterizados no trabalho como amostras 8, 7 e 3. A escolha destas três amostras

teve como princípio verificar o comportamento de diferentes materiais do perfil com grau de alteração e profundidades distintos onde se encontram diferentes condições químicas e físicas (figura 4).

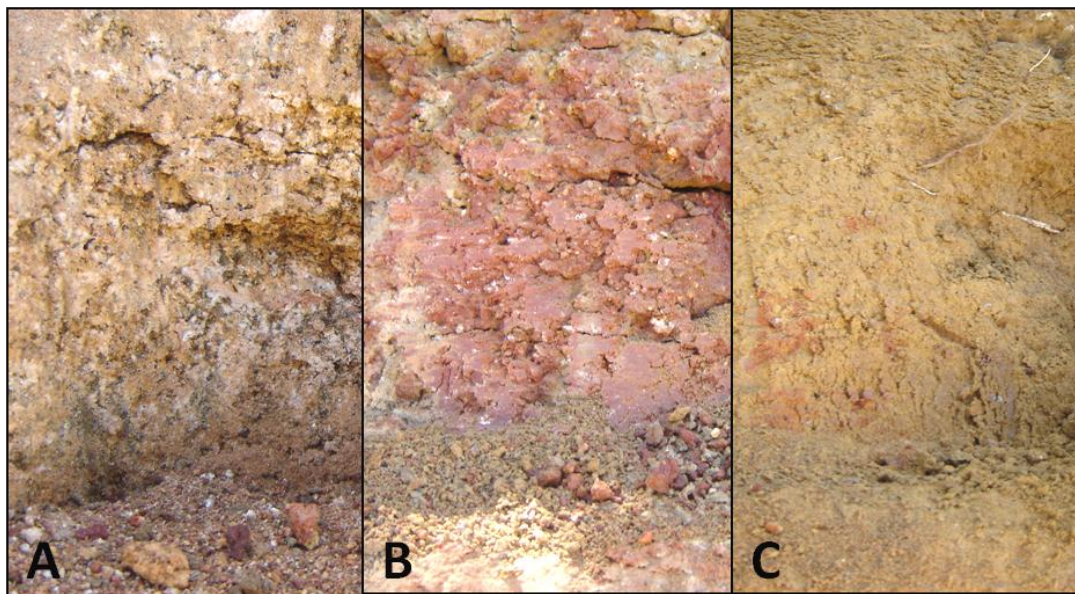


Figura 4- Horizontes escolhidos para o experimento de contaminação em laboratório. (A) Horizonte S1 (amostra 3), com a estrutura da rocha preservada; (B) Horizonte CR (amostra 7), com presença de óxidos de ferro; (C) Horizonte *Solum*, (amostra 8), com presença de raízes e matéria orgânica (ver também figura 3).

## 5. METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os diferentes procedimentos de coleta e preparação das amostras, as técnicas analíticas aplicadas nos materiais estudados com vistas a determinar os parâmetros de caracterização dos solos e do diesel antes e após a contaminação.

Para a melhor compreensão dos processos analíticos utilizados, a metodologia foi organizada nesse texto em:

1. parâmetros físicos e químicos do solo antes da contaminação: granulometria, densidade e porosidade, pH, acidez potencial, teor de carbono orgânico no solo, determinação do potássio e fósforo disponíveis, alumínio, cálcio e magnésio trocáveis, capacidade de troca catiônica;
2. execução da contaminação dos solos em colunas previamente construídas para este efeito;
3. parâmetros físicos e químicos do solo contaminado e do diesel residual obtidos após a contaminação: pH do diesel residual, difração de Raios X, velocidade de infiltração e cromatografia líquida e gasosa.

### 5.1 COLETA DE AMOSTRAS

A coleta das amostras foi realizada em um barranco subvertical com o auxílio de uma escada e uma pá, onde primeiro foi retirada a camada superficial do perfil para a remoção das partes oxidadas e deterioradas. Logo após coletou-se oito amostras de solo deformadas (figura 5 - A) representativas de todos os horizontes do perfil, estas foram armazenadas em bacias forradas com papel alumínio e cobertas por sacos plásticos. Em outra etapa, foi utilizado um amostrador com anéis de bordos cortantes (figura 5 - B), inserido horizontalmente no perfil (figura 5 - C), para a coleta das amostras indeformadas (figura 5 - D). Foram realizadas oito

coletas em duplicata, representativas de cada horizonte do perfil. Com auxílio de uma fita métrica foi calculado precisamente a altura em relação ao solo de cada amostra *in situ*.



Figura 5 - Ilustração das diferentes etapas para a aquisição das amostras: A) Amostra de solo deformada; B) Amostrador com anéis de bordos cortantes; C) Coleta de amostra indeformada; D) Amostra indeformada.

## 5.2 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO ANTES DA CONTAMINAÇÃO

### 5.2.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Todas as análises granulométricas foram realizadas no Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica (CECO), do Instituto de Geociências da UFRGS. Para estas análises utilizou-se aproximadamente 400g de cada uma das oito amostras de solo deformadas.

O primeiro passo foi a retirada da umidade das amostras, as quais foram colocadas na estufa, armazenadas em beckers durante um dia na temperatura de 50°C, para que a estrutura dos argilominerais fosse preservada.

Após totalmente secas, as amostras foram quarteadas, afim de que o percentual utilizado na análise fosse representativo da amostra total, ao final do quarteamento obteve-se a fração de aproximadamente 100g de cada amostra.

Para a análise das frações grossas, as amostras foram pesadas em beckers (de peso conhecido) em balança analítica com precisão de três casas após a vírgula, os pesos foram registrados em fichas granulométricas específicas para cada amostra. Após, cada amostra passou por processo de peneiramento, com jogo de peneiras empilhadas de forma ordenada e tendo como base a peneira 0.062mm. As peneiras foram ordenadas iniciando no tamanho de 2mm, 1mm, 0,50mm, 0,250mm, 0,125mm e 0,062mm sucessivamente (figura 6 - A). Cada intervalo de tamanho de grãos foi novamente pesada e registrada na ficha granulométrica (figura 6 - B).

Terminada a pesagem e separação das frações grossas deu-se início a separação das frações fina, através do método da pipeta e calculado pela Lei de Stokes, onde toda a fração de amostra utilizada na etapa anterior foi passada em peneira de tamanho 0,062mm , com o auxílio de água destilada, passando por um funil metálico e sendo armazenada em pipetas graduadas de 1L (figura 6 - C), como a amostra sofreu um processo de floculação, devido as cargas elétricas dos argilominerais presentes, foi necessário colocar 10g de defloculante em cada pipeta, esse material foi agitado e a partir desse momento aguardou-se 2h e meia até a decantação pela Lei de Stokes e a coleta de 20ml de material em suspensão em profundidade determinada, equivalente a fração menor que 4micra, representativa dos tamanhos silte e argila (figura 6 - C).

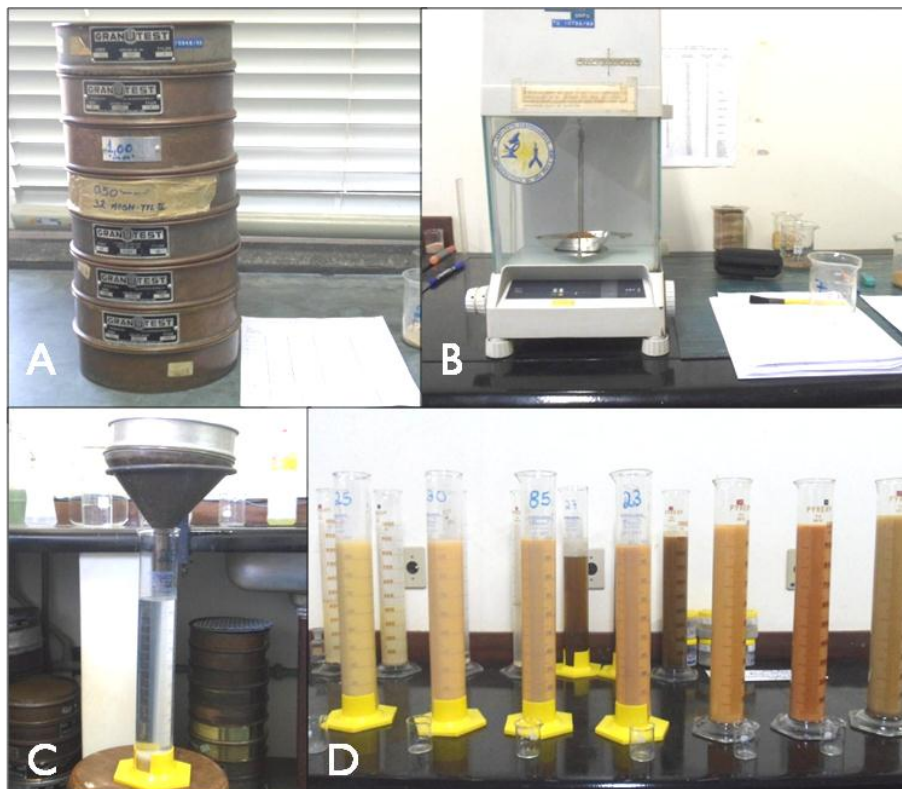


Figura 6 - Preparo da Análise Granulométrica. (A) Peneiramento das frações grosseiras; (B) Pesagem e registro em fichas granulométricas das frações grosseiras; (C) Separação das frações fina, com peneira 0,062mm, funil metálico e pipeta de 1L; (D) Decantação pela lei de Stokes em pipetas de 1L para a separação das frações silte e argila.

Após a decantação nas pipetas, o material foi pesado e interpretado pelo programa PANCOM, elaborado pelo Laboratório de Sedimentologia do CECO – IG – UFRGS.

### 5.2.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE REAL (DR)

A densidade real, segundo Tedesco *et al.* (1995), tem por princípio a determinação da massa da unidade de volume das partículas primárias do solo. O procedimento consiste em pesar 20 g de terra fina seca em estufa a 105-110°C. Transferir para balão volumétrico aferido de 50 ml. Colocar 25 ml de álcool etílico, agitar delicadamente e deixar em repouso até o dia seguinte. Com auxílio de bureta, completar o volume do balão com álcool etílico, vagarosamente, a fim de eliminar bolhas.

Após o procedimento aplica-se a equação:

$$Densidade\ real\ (g/cm^3) = \frac{peso\ da\ amostra\ seca}{(50 - volume\ de\ álcool\ gasto)}$$

### 5.2.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE GLOBAL (dg)

A densidade global tem por princípio determinar o peso da unidade de volume do solo, incluindo seu espaço poroso. Para este procedimento utiliza-se o anel volumétrico com borda cortante (Tedesco *et al.*,1995). O procedimento consiste em introduzir o anel no horizonte ou camada que se deseja, com cuidado, para não compactar o solo na extremidade do batedor. Retirar o anel, aparando o excesso de solo dos dois lados com uma faca. Colocar em caixa de alumínio, fechá-la bem com fita crepe e, no laboratório, secar em estufa a 105-110°C por 24 horas e pesar (avaliar a umidade, se necessário). A partir do volume do anel ( $V= \pi r^2 h$ ), determina-se a densidade global (g/cm<sup>3</sup>), através da equação:

$$dg\ (g/cm^3) = \frac{peso\ da\ amostra}{volume\ (50\ cm^3,\ no\ caso)}$$

### 5.2.4 POROSIDADE TOTAL

A porosidade total (Pt), percentual da amostra de solo, pode ser avaliada a partir dos dados de densidade real e global, mediante a relação seguinte:

$$Pt\ (\%) = 1 - \frac{densidade\ global}{densidade\ real} \times 100$$

### 5.2.5 ANÁLISES QUÍMICAS DO SOLO

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Solo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), segundo metodologia proposta por Tedesco *et al.* (1995).

As amostras foram secas em temperatura ambiente, destorroadas e peneiradas em peneiras com malha de 2 mm, para separar a fração terra fina seca



ao ar (TFSA) (fração < 2 mm) das frações maiores, constituídas por calhaus (> 20 mm) e cascalho (20 - 2 mm). As análises químicas foram realizadas na fração TFSA.

#### a) CÁLCULO DO PH NO SOLO

A determinação do pH do solo foi realizada em água, onde se adicionou 10 g de solo em um becker, 25 mL do líquido (água ou KCl), agitou-se a amostra com um bastão de vidro e deixou-se em repouso durante 1 hora. Decorrido este tempo, foi realizado uma nova agitação e procedeu-se a leitura do pH, a partir do aparelho Digimed Medidor (pH DMPH-2), mergulhando os eletrodos na suspensão.

#### b) ACIDEZ POTENCIAL ( $H^+ + Al^{3+}$ ):

O método baseia-se na determinação da diminuição do pH da solução SMP tamponada a pH 7 quando colocada em contato com uma amostra de solo em suspensão, pois o solo comporta-se como ácido e sua acidez potencial ( $H + Al$ ) é proporcional à redução do pH observada.

A técnica consiste em medir 10ml de solo em copo plástico, adicionar 10ml de água destilada e agitar com bastão de vidro, deixar em repouso por 30min., agitar a solução novamente e medir o pH. Adicionar 5ml da solução SMP<sup>1</sup> e agitar com bastão de vidro e deixar repousar por 20min., agitar novamente e determinar o pH.

#### c) CARBONO ORGÂNICO NO SOLO: DIGESTÃO ÚMIDA

O carbono orgânico no solo pode estar nas formas inorgânicas (carbonato e bicarbonato) e orgânicas. O C orgânico do solo é constituído por microrganismos, humos estabilizado, resíduos vegetais e animais em vários estágios de decomposição e carbono inerte (carvão vegetal e/ou mineral).

---

<sup>1</sup> SMP: índice do método proposto por Shoemaker, Mac lean e Pratt utilizado para fazer correção da acidez do solo. Baseia-se na correlação existente entre o índice SMP e a acidez potencial do solo ( $H + Al$ ). Quanto mais baixo o índice SMP, maior a quantidade de  $H+Al$  do solo e, portanto, maior a quantidade de calcário a ser aplicada para atingir o pH adequado neste solo para a agricultura.

A determinação direta do C total do solo é feita para avaliar a quantidade de CO<sub>2</sub> liberado após combustão.

O método descrito a seguir é o de Walkley-Black. Este procedimento consiste em pesar a amostra contendo de 10 a 25 mg de C, colocar em frasco de erl de 250ml e adicionar 10ml de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1,25 mol<sub>c</sub> L<sup>-1</sup>, agitar levemente o frasco, adicionar 20ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., aquecer com cuidado no bico de Bunsen, agitando devagar até atingir 150°C em aproximadamente 1min., deixar esfriar. Adicionar 50ml de água destilada e agitar. Transferir para uma proveta de 100ml. Devolver ao frasco de erl e homogeneizar, deixar em repouso 15 a 30min. Transferir 50ml do sobrenadante para um copo de Becker de 250ml e adicionar três gotas de indicador ferroin. Titular com FeSO<sub>4</sub> 0,25mol<sub>c</sub>L<sup>-1</sup>. A cor muda de verde a vermelho com luz transmitida.

Para determinar a quantidade de carbono orgânico presente no solo, após efetuar o procedimento acima descrito, utiliza-se a equação abaixo:

$$\% C (m m - 1^{-1}) = \frac{(mmol_c L^{-1} Cr_2O_7^{2-} - mmol_c L^{-1} Fe^{2+}) \times 0,003 \times 100 \times 1,12}{g \text{ de solo}}$$

em que:

$$mmol_c L^{-1} Cr_2O_7^{2-} = 12,5 \text{ (se forem utilizados 10ml de } K_2Cr_2O_7 \text{ 1,25 mol}_c L^{-1}\text{)}.$$

$$mmol_c L^{-1} Fe^{2+} = (\text{ml de } FeSO_4 \text{ gastos na titulação da am} \times 2) \times (\text{mol}_c L^{-1} FeSO_4).$$

O número de mol<sub>c</sub> L<sup>-1</sup> do FeSO<sub>4</sub> é calculado na titulação da prova em branco:

$$mol_c L^{-1} = \frac{12,5}{mL FeSO_4 \times 2}$$

Expressar o resultado com dois dígitos decimais (em % m m<sup>-1</sup>).

#### d) DETERMINAÇÃO DO POTÁSSIO E FÓSFORO DISPONÍVEIS NO SOLO

O método consiste em utilizar um extrator duplo ácido, o qual solubiliza parte do fósforo adsorvido pelos constituintes do solo e desloca a maior parte do potássio trocável, quantidades consideradas disponíveis pelos estudos de correlação.

A técnica consiste em medir 3ml de solo, e colocar em frasco de erl de 50ml, adicionar 30ml da solução P-A (ácidos clorídrico e sulfúrico concentrados), agitar 5min. e deixar em repouso até o dia seguinte. Pipetar 3ml do sobrenadante para a determinação do P e pipetar 6ml para a determinação do K.

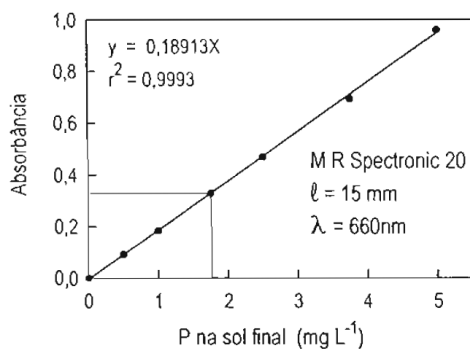
Para a determinação do P, adiciona-se 3ml da solução P-B (molibdato de amônio e ácido clorídrico concentrados) à alíquota do extrato, adiciona-se 3 gotas da solução P-C (ácido l-amino 2-naftol 4-sulfônico, sulfito de sódio e metabisulfito de sódio) e agita-se, após 15min. Determina-se a absorção da solução em 660nm.

Para a determinação do K, determinar a intensidade da emissão do K da alíquota no fotômetro de chama.

Para efetuar os cálculos para a determinação de potássio e fósforo utilizam-se curvas-padrão, como as que seguem:

### Fósforo:

Curva padrão de P:



Fator de concentração (fc) para o ponto 1,75mg L<sup>-1</sup> na curva acima:

$$fc = 0,00529 \text{ mg L}^{-1} \text{ por mil abs}$$

Fator de diluição (fd):

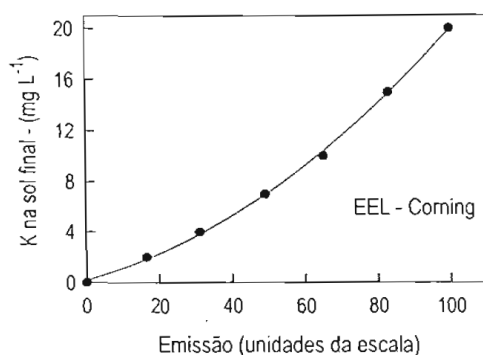
$$fd = \frac{30}{3} \times \frac{6}{3} = 20$$

Teor de P no solo:

$$P \text{ (mg dm}^{-3}\text{)} = \text{leitura} \times f_c \times f_d$$

**Potássio:**

Curva padrão de K:



Concentração na solução de leitura (cs) obtida pela curva padrão.

Fator de diluição:

$$f_d = \frac{30}{3} = 10$$

Teor de K no solo:

$$K \text{ (mg dm}^{-3}\text{)} = c_s \times f_d$$

#### e) ALUMÍNIO, CÁLCIO E MAGNÉSIO TROCÁVEIS NO SOLO

O cálcio e o magnésio são os principais componentes da capacidade de troca de cátions na maioria dos solos. A determinação desses nutrientes é feita após a extração do solo com sais neutros ou soluções tamponadas a pH pré-fixado, obtendo-se teores “trocáveis”.

O cloreto de potássio é um sal neutro, que extrai do solo, por mecanismos de troca, íons como sódio, cálcio, magnésio, amônio, manganês, hidrogênio, alumínio, etc.

Pela extração com KCl são obtidos os teores “trocáveis” dos diversos cátions com o  $K^+$  1M a pH em geral uma unidade inferior ao do solo, devido ao efeito da concentração do sal.

Em solos ácidos, os teores de cálcio e magnésio extraídos por KCl 1M são em geral inferiores a 12 e 6  $\text{cmolc dm}^{-3}$ , respectivamente.

Como o  $Al^{3+}$  é determinado por titulação ácido-base, os componentes ácidos do solo extraídos com KCl 1M são referidos como  $Al^{3+}$  trocável, indistintamente de sua natureza.

A metodologia descrita é adaptada do SNLCS (EMBRAPA, 1979), com titulação do  $Al^{3+}$  por NaOH com indicador de fenolftaleína, e determinação dos outros íons por espectrofotometria de absorção.

#### Soluções:

- a) KCl 1M: diluir 74,6g de KCl a 1L com água destilada.
- b) Estrôncio a 0,3% em HCl 0,2M: diluir 5,42g de  $SrCl_2$  e 16,7mL concentrado a 1L com água destilada.
- c) Azul de Bromotimol: fazer uma pasta com 0,1g de azul de bromotimol e 1,6 mL de NaOH 0,1M (em geral de ágata), misturando até a coloração ficar verde, adicionando mais NaOH se necessário. Diluir a 100mL de água destilada.
- d) Fenolftaleína 1%: dissolver 1,0g de fenolftaleína em 50 mL de etanol 95%. Diluir a 100 mL.
- e) NaOH 0,0125M: pesar 0,50g de NaOH dissolver a 1L com água destilada. Titular com ácido padronizado e ajustar a concentração. Conservar em frascos de vidro com armadilha para  $CO_2$  do ar.
- f) Padrão primário de Ca e Mg ( $1.200 \text{ mg L}^{-1}$  de Mg): pesar 0,360g de Mg metálico e dissolver com 20 mL de HCl 50% em copo de Becker de 100 mL. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1.000 mL. Adicionar 2.997 g de  $CaCO_3$  (seco a  $100^\circ\text{C}$  por 2 horas) e dissolver. Completar o volume.
- g) Padrão secundário de Ca e Mg: diluir 100 mL do padrão primário a 1L com solvente de Sr 0,3% em HCl 0,2M. Esta solução contém  $120 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca e  $36 \text{ mg L}^{-1}$  de Mg.

h) Padrões de trabalho (Ca e Mg): diluir 0 – 2,5 – 5 – 10 – 20 e 30 mL do padrão secundário a 100 mL (em balões volumétricos), com a solução de Sr 0,3 – 6,0 – 12,0 – 24,0 – 36,0 mg L<sup>-1</sup> de Ca e 0,0 – 0,9 – 1,8 – 3,6 – 7,2 e 10,8 mgL<sup>-1</sup> de Mg, respectivamente.

Procedimento:

- Extração:

- a) Medir 2,5 mL de solo;
- b) Adicionar 50 mL de KCl 1M;
- c) Tampar os frascos e agitar 30 minutos;
- d) Deixar decantar até o dia seguinte;
- e) Retirar 25 mL do sobrenadante para determinação o Al<sup>3+</sup>;
- f) Retirar 5 mL do sobrenadante para determinação do Ca e Mg;

**- Determinação do Al<sup>3+</sup> trocável:**

Titular o extrato do item (extração e) com NaOH 0,0125M, após a adição de 3 gotas de fenolftaleína (até a cor rosa claro persistente por 10 segundos).

Para determinação do Al<sup>3+</sup> trocável presente no solo, utiliza-se a equação abaixo:

Teor de Al<sup>3+</sup> no solo:

$$\text{Al}^{3+} \text{ (cmol}_c \text{ dm}^{-3}\text{)} = \frac{(\text{mL NaOH}_{\text{am}} - \text{mL NaOH}_{\text{br}}) \times \text{M NaOH} \times 100 \times 2}{2,5}$$

Expressar o resultado com 1 dígito decimal (cmol<sub>c</sub> dm<sup>3</sup>).

**- Determinação de Ca e Mg:**

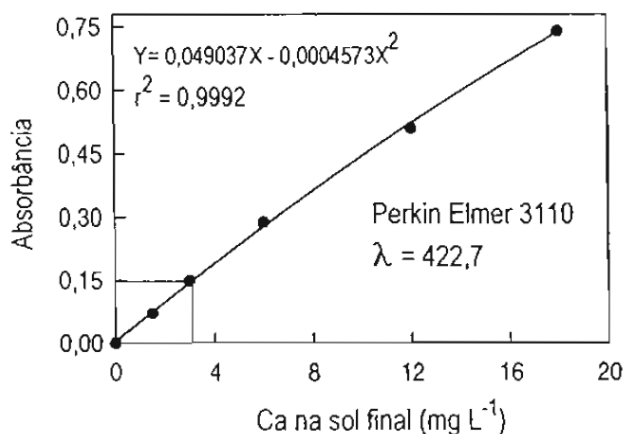
- a) Adicionar 25 mL de água destilada a alíquota retirada do item (extração)
- b) Retirar 5 mL para copos de destilação;

- c) Adicionar 5 mL de solvente de Sr 0,3% em HCl 0,2M;
- d) Determinar a absorção do Ca no fotômetro de absorção;
- e) Retirar uma alíquota de 5 mL e descartar o excesso de líquido;
- f) Retornar ao copo de destilação os 5 mL do extrato;
- g) Adicionar 10 mL de água destilada;
- a) f) Determinar a absorção do Mg no fotômetro de absorção.

Para efetuar os cálculos para a determinação de cálcio e magnésio, utilizam-se curvas-padrão, como as que seguem:

### Cálcio:

Curva padrão de Ca:



Fator de concentração calculado para o ponto 3 mg L<sup>-1</sup>:

$$fc = 0,0213 \text{ mg L}^{-1} \text{ por mil abs}$$

Fator de diluição:

$$fd = \frac{50}{2,5} \times \frac{30}{5} \times \frac{10}{5} = 240$$

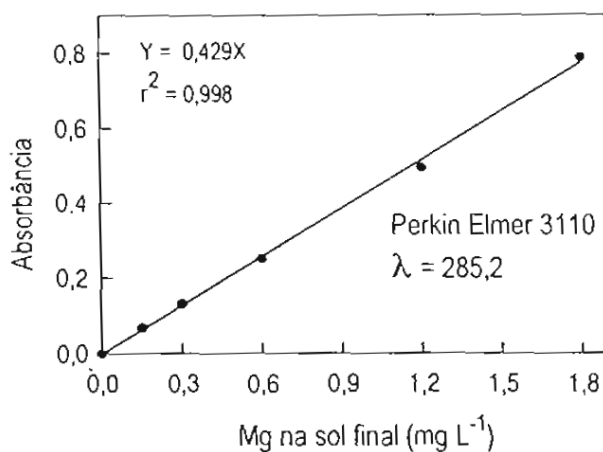
Cálculo de teor de Ca no solo:

$$Ca \text{ (cmol}_c \text{ dm}^{-3}) = \frac{\text{leitura} \times fc \times fd}{200}$$

Expressar o resultado com um dígito decimal (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>).

**Magnésio:**

Curva padrão do Mg:



=

Fator de concentração para o ponto 0,3 mg L<sup>-1</sup> na curva acima:

$$fc = 0,00229 \text{ mg L}^{-1} \text{ por mil abs}$$

Fator de diluição:

$$fd = \frac{50}{2,5} \times \frac{30}{5} \times \frac{10}{5} \times \frac{15}{5} = 720$$

Cálculo de teor de Mg no solo:

$$Mg \text{ (cmol}_c \text{ dm}^{-3}) = \frac{\text{leitura} \times fc \times fd}{121,5}$$

Expressar o resultado com um dígito decimal (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>).

## f) CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC)

Os constituintes minerais e orgânicos da fração coloidal do solo possuem cargas de superfície, as quais são neutralizadas por íons. Dependendo do tipo de material e do pH do solo, as cargas das partículas podem ser positivas ou negativas.



Na neutralização de cargas eletrostáticas, os íons são trocáveis por outros da solução, por processos físico-químicos que dependem da concentração relativa dos íons, carga elétrica, raio iônico hidratado, etc.

A CTC de um solo é uma característica importante para a determinação de suas propriedades químicas: a CTC indica a possibilidade de redução das perdas de cátions por lixiviação, a inativação de compostos tóxicos, etc.

Neste trabalho utilizou-se a determinação da CTC a pH 7 pela soma de cátions, para a qual, aplicou-se a fórmula:

$$CTC (cmol_c dm^{-3}) = Ca_{troc.} + Mg_{troc.} + (H + Al) + K_{troc.}$$

A tabela abaixo ilustra a capacidade de troca catiônica de alguns dos principais argilominerais encontrados com maior frequência.

Tabela 1 - Capacidade de troca catiônica (CTC) de argilominerais.

Argila	CTC (meq / 100g da argila)
Caulinita	3-15
Haloisita 2H <sub>2</sub> O	5-10
Haloisita 4H <sub>2</sub> O	10-40
Ilita	10-40
Clorita	10-40
Sepiolita-Atapulgita	20-35
Esmectita	80-150
Montmorilonita	80-200
Vermiculita	100-150

### 5.3 EXPERIMENTO EM COLUNAS

O experimento em colunas consistiu em simular a contaminação de diesel no solo, procurando se aproximar o máximo possível de uma situação natural.

Para isso foram selecionadas três amostras de um perfil previamente caracterizado, as quais são representativas dos horizontes *solum*, CR e saprólito 1. A contaminação foi realizada em etapas: preparação das colunas com as amostras de solo antes da contaminação em laboratório (figura 10) e contaminação com o diesel S500 das amostras nas colunas, (figura 11).

Para a realização do experimento foram utilizados os seguintes materiais:

- a) Para a preparação das amostras de solo
  - Amostras de solo deformadas
  - Pistilo e gral de cerâmica
- b) Para a montagem das colunas com as amostras de solo:
  - Colunas de vidro graduadas, de dimensões 60x350mm e torneiras de teflon.
  - Filtro de celulose com porosidade de 4 micra
  - Algodão
  - Balança com precisão de duas casas após a vígula
- c) Para a contaminação das amostras nas colunas:
  - Diesel S500
  - Capela com exaustor
  - Termômetro
  - Becker de vidro graduado
  - Água destilada
  - Acetona P.A.

a) Preparação das amostras de solo:

A preparação das amostras de solo consistiu em desagregá-las com grau e pistilo de cerâmica antes de construir colunas individuais representativas dos diferentes horizontes de solo.

b) Preparação das colunas com as amostras de solo:

As colunas foram previamente lavadas com acetona e água destilada. Logo após adicionou-se  $\approx 1$  g de algodão e filtro de celulose, afim de preencher a parte afunilada da coluna e filtrar o solo para que este não passe pela torneira, logo em seguida foram adicionadas as amostras de solo desagregadas e cujas massas foram aproximativamente iguais em todas as amostras (tabela 3). As amostras foram adensadas manualmente na coluna, afim de se obter a porosidade total e a densidade global das amostras de solo com valores próximos aos obtidos nas amostras indeformadas. Para o cálculo da densidade global utilizou-se a equação a seguir:

$$dg (g/cm^3) = \frac{\text{peso da amostra}}{\text{volume de solo}}$$

Para o cálculo da porosidade total, utilizou-se a equação descrita abaixo:

$$Pt (\%) = 1 - \frac{\text{densidade global}}{\text{densidade real}} \times 100$$

Após montadas, as colunas foram verticalizadas e colocadas dentro de uma capela com exaustor.

c) Contaminação das amostras com o diesel S500

Para a contaminação das amostras utilizou-se o Diesel S500 adquirido em um posto de abastecimento da Petrobrás, o qual foi armazenado em um recipiente de vidro previamente lavado com acetona e água destilada e mantido a temperatura ambiente (aprox. 25°C).

Pesou-se 100ml de diesel e adicionou-se essa quantidade para cada coluna, as torneiras das colunas foram abertas e o tempo inicial de infiltração foi anotado. Após a saturação dos primeiros 100ml de diesel, foram adicionados mais 100ml, totalizando 200ml de diesel para cada coluna.

Após a infiltração do volume total de diesel, pesou-se a parcela que escoou de cada amostra, onde foram calculadas as densidades e o pH do diesel residual de cada uma delas. O pH foi medido através de pHmêtro digital e a densidade foi calculada através da equação:

$$dg (g/ml) = \frac{\text{peso da amostra}}{\text{volume em ml}}$$

A velocidade de infiltração do diesel no solo foi calculada durante todo o experimento, através da equação descrita na metodologia.

## 5.4 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO APÓS CONTAMINAÇÃO:

### 5.4.1 VELOCIDADE DE INFILTRAÇÃO

A velocidade de infiltração é definida como a lâmina de água (volume de água por unidade de área) que atravessa a superfície do solo, por unidade de tempo. A velocidade de infiltração pode ser expressa em termos de altura de lâmina d'água ou volume d'água por unidade de tempo ( $\text{mm.h}^{-1}$ ) (Carvalho & Silva, 2006). A equação a seguir, representa a velocidade de infiltração do diesel no solo, medida durante o experimento em colunas neste trabalho, correspondendo à variação da infiltração acumulada ao longo do tempo:

$$VI = \frac{dI}{dT}$$

Onde:

VI = velocidade de infiltração do diesel no solo, cm/min.;

I = infiltração acumulada, cm. ;

T = tempo, min.

Os modelos que descrevem a infiltração da água no solo podem ser teóricos ou empíricos (Brandão *et al.*, 2004). No emprego de equações empíricas os dados somente são válidos para as condições em que eles foram determinados, ou seja, não podem ser adotados para outros tipos de solo.

Para a situação específica do experimento em colunas realizado neste trabalho, a velocidade de infiltração foi calculada empiricamente, tendo em vista também os limites impostos às condições de laboratório.

A partir das medidas dos intervalos de tempo e centímetros de infiltração de diesel em cada coluna (tabela em anexo) foram determinados intervalos de velocidade de infiltração. Desta forma, foi construído no *software* Excel 2007 dois gráficos de dispersão < *infiltração acumulada X tempo* e *velocidade de infiltração X tempo*> (figuras 13 e 14) e traçadas linhas de tendência polinomiais e logarítmicas, para melhor entendimento do comportamento das infiltrações durante o

experimento, sendo que suas respectivas equações podem ser entendidas como a expressão matemática do comportamento da infiltração de diesel em cada amostra.

#### 5.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises por DRX foram realizadas com o difratômetro Siemens BRUKER-AXS D5000 do Centro de Estudos de Petrologia e Geoquímica (CPGq) do Instituto de Geociências (IG), da UFRGS, equipado com goniômetro  $\Theta$ - $\Theta$ .

Na emissão de raios X é utilizado ânodo de cobre gerando radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , utilizando-se uma voltagem de 40 kV e intensidade de corrente de 25 mA. As fendas são de  $1^\circ$  e  $1^\circ$  (divergente e de antiespalhamento) e de dois milímetros no monocromador de grafite. A temperatura ambiente é de  $25^\circ\text{C}$ .

Foi utilizada a faixa de  $2^\circ$  até  $28^\circ$  nas lâminas orientadas. O passo (step) foi de  $0,02^\circ$  e o tempo de amostragem (step time) foi de 2 segundos nas análises das lâminas orientadas naturais e calcinadas. As amostras utilizadas para a análise calcinada, foram aquecidas em uma mufla elétrica na temperatura de  $540^\circ\text{C}$  por duas horas.

Para interpretação dos difratogramas obtidos do DRX foi utilizado o programa DIFFRAC PLUS<sup>®</sup> release 2005 - EVA versão 11.0.

Nos difratogramas obtidos a partir das análises das lâminas orientadas, identificam-se os argilominerais presentes através das faces  $00l$  salientadas, quando saturadas. Isso torna possível a identificação dos argilominerais expansivos pelo deslocamento do pico 001. Nos difratogramas das lâminas calcinadas, os argilominerais são diferenciados daqueles que sofreram colapso de sua estrutura, ou desabamento devido à redução do espaçamento pela perda de água, pela identificação da ausência do pico 001 (Alves, 1987).

#### 5.4.3 CROMATOGRAFIA

É um método físico-químico de separação. Este método fundamenta-se na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis. As fases que compõem a cromatografia são fases moveis e fases estacionárias. (Collins, 1987). A grande variedade de combinações entre as fases móveis e as fases estacionaria torna a

cromatografia uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação. (Collins, 1987)

As amostras foram realizadas pelo Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

#### a) EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS:

Primeiramente é feita a extração dos hidrocarbonetos, fase analítica que precede os métodos cromatográficos, a qual consiste no processo de solubilização dos hidrocarbonetos contidos na amostra pulverizada, através do fluxo contínuo de solvente orgânico. Desta forma 25g de amostra foram extraídos com solvente diclorometano em aparelhagem Soxhlet (figura 7), utilizando cartuchos pré-extraídos. O período de extração variou de 24 a 72 horas de modo que o extrato apresentasse coloração incolor no sifão. O extratos obtidos, após filtragem, foram concentrados em evaporador rotatório ( $T = 51\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), transferidos para frascos de 6 mL (pré-tarados) submetidos às concentrações sob leve fluxo de nitrogênio. Após as frações serem mantidas em dessecador até obtenção de peso constante, sendo a massa do extrato obtida, expressa em mg de extrato por kg de amostra extraída.

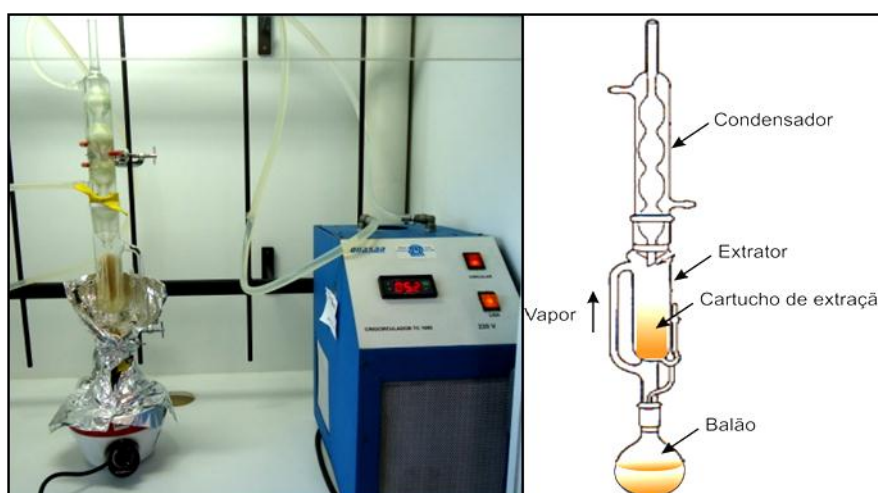


Figura 7 - Extração dos hidrocarbonetos da amostra 3 em equipamento Soxhlet e representação esquemática do equipamento.

## b) CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

A cromatografia líquida preparativa tem o objetivo de isolar frações puras de classes de compostos químicos do extrato, para posterior análise qualitativa e/ou quantitativa.

No presente trabalho, foram obtidas as frações alifáticas, aromáticas, resinas e asfaltenos e outras frações mais pesadas, utilizando o sistema de Cromatografia líquida de média pressão (Médium Pressure Liquid Chromatography – MPLC), com coluna de sílica/alumina e eluente hexano.

Após a extração, o extrato foi então concentrado em evaporador rotativo a vácuo até aproximadamente 2 mL. Para a separação dos hidrocarbonetos alifáticos (F1) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (F2) foi usado uma coluna cromatográfica (figura 8) de vidro, a qual foi preenchida com lã de vidro, 2 g de sulfato de sódio, 3,2g de sílica desativada (ativação foi feita com água, 5% do peso da sílica) e no topo mais 2 g de sulfato de sódio, com a finalidade de filtrar e reter a umidade do extrato. Feita a separação dos extratos, cada fração foi novamente concentrada no evaporador rotativo a vácuo até 1 mL e o solvente foi seco, lentamente, em gás nitrogênio 42 (N<sub>2</sub>). Junto com as extrações foi feita uma análise em branco dos reagentes para verificar a pureza dos solventes orgânicos e reagentes inorgânicos, assim como a limpeza da vidraria.

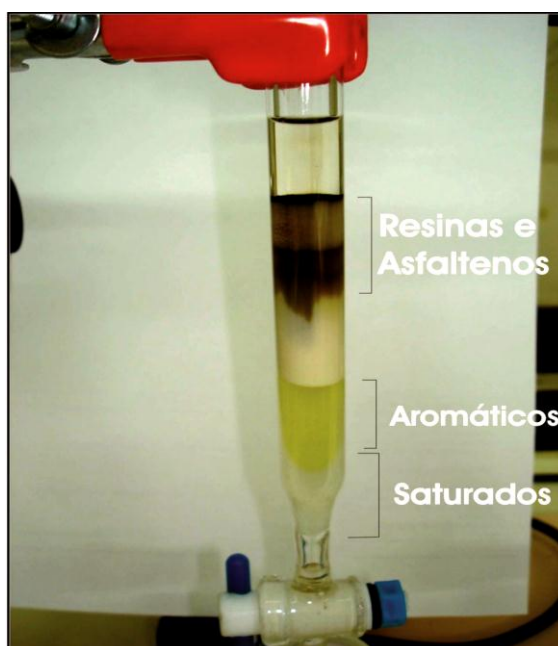


Figura 8 - Separação das frações na cromatografia líquida

## 6. RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos referem-se a determinação dos parâmetros físico-químicos utilizados para a caracterização dos solos, a descrição do experimento de contaminação das amostras por diesel, caracterização do contaminante e por fim os resultados dos mesmos parâmetros sobre as amostras contaminadas.

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS AMOSTRAS ANTES DA CONTAMINAÇÃO

#### 6.1.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Para a análise da distribuição granulométrica das 8 amostras representativas do perfil estudado (figura 3) foram obtidos os seguintes resultados pelo cálculo da classificação por frequência simples:

Tabela 2 - Resultados da distribuição granulométrica em % para classificação por frequência simples.

	Amostras						
	2	* 3	4	5	6	* 7	* 8
Cascalho	8,0198	<b>6,6205</b>	3,9683	4,9608	12,081	<b>6,9312</b>	<b>2,2356</b>
Areia	54,5432	<b>65,2787</b>	51,0988	40,1061	63,4175	<b>55,1155</b>	<b>43,9373</b>
Silte	23,0605	<b>20,3769</b>	24,1309	23,7817	14,8924	<b>7,7332</b>	<b>39,5087</b>
Argila	14,3765	<b>7,7239</b>	20,8021	31,1513	9,6091	<b>30,22</b>	<b>14,3185</b>

\* Amostras utilizadas no experimento.



Em relação as porcentagens das frações , observa-se que na amostra 3 existe uma porcentagem maior de fração areia (65,27%) e uma porcentagem de fração argila muito pequena (7,72%), fator resultante do grau de alteração e profundidade da amostra, a qual foi coletada de um horizonte saprolítico, próximo a rocha sã.

Na amostra 7, observou uma porcentagem de areia de 55,11% e de argila de 30,22%. A proporção de argila dessa amostra foi a maior em relação as outras amostras, fator resultante da alteração e sedimentação no horizonte representativo dessa amostra, próximo a superfície.

Na amostra 8, os valores da fração areia foi de 43,93%, menor que as demais amostras. Esta amostra apresentou porcentagem da fração argila de 14,31 %, valor intermediário quando comparado as amostras 3 e 7 (figura 9).

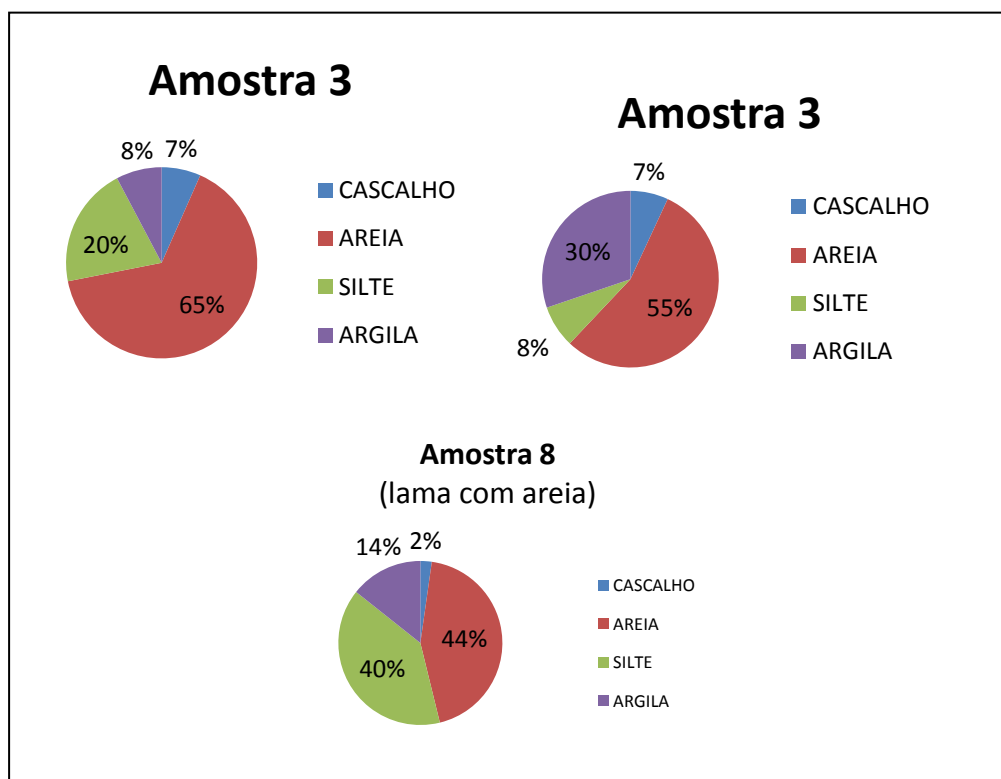


Figura 9 - Representação gráfica da distribuição granulométrica nas amostras de solo do perfil estudado escolhidas para a contaminação em colunas.

### 6.1.2 DENSIDADE E POROSIDADE DA AMOSTRA INDEFOMADA

Para determinação da densidade, foram coletadas amostras indeformadas do material inconsolidado (amostras duplicadas de 02 a 08). As amostras foram coletadas com auxílio de um anel metálico de bordos cortantes (ver figura 5-B,

página 26, cap. 5.1). O amostrador (figura 5-C) foi introduzido no material a ser amostrado, sob pressão, com auxílio de sonda, sendo removido a seguir, cuidadosamente, para que o material nele contido não sofresse deformações. Com um instrumento cortante eliminou-se o excesso de material de ambas as faces do anel. Uma vez coletada a amostra, esta foi seca em estufa a 105°C durante 48 h. Após esse período a amostra foi novamente pesada para obtenção da massa e cálculo da densidade global ( $D_g$ ), densidade real ( $D_r$ ) e porosidade total (PT).

Tabela 3 - Parâmetros físicos das amostras indeformadas.

Parâmetros	Amostras		
	3	7	8
Densidade Global ( $D_g$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	1,52	1,63	1,21
Densidade Real ( $D_r$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	2,58	2,48	2,55
Porosidade Total (%)	41,06	34,25	52,37

Esses valores foram calculados a partir das amostras indeformadas e serviram apenas para caracterizar o solo estudado. Observa-se que a amostra 7 apresenta densidade global maior que as demais amostras e densidade real menor. Isto se deve ao fato que a porcentagem de porosidade total menor. Por consequência a porosidade total desta amostra é inferior às amostras 3 e 8.

### 6.1.3 ANÁLISES QUÍMICAS

As análises realizadas, antes da contaminação nas amostras de solo, mostram os seguintes resultados descritos na tabela abaixo:

Tabela 4 - Parâmetros químicos do solo antes do experimento.

<b>Parâmetros</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Amostra 7</b>	<b>Amostra 8</b>
pH H <sub>2</sub> O	4,9	4,6	4,3
óxidos % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	3,75	5,03	2,49
óxidos % CaO*	0,02	0,03	0,74
óxidos % Na <sub>2</sub> O*	0,79	0,21	3,68
P mg/dm <sup>3</sup>	2,5	2,7	2,7
K mg/dm <sup>3</sup>	28	44	36
Carbono orgânico %	0,3	0,2	1
Al troc cmol/dm <sup>3</sup>	0,5	2,6	3,4
Ca troc cmol/dm <sup>3</sup>	1,2	1	0,5
Mg troc cmol/dm <sup>3</sup>	0,8	0,7	0,3
Al+H cmol/dm <sup>3</sup>	1	10,9	15,4
CTC cmol/dm <sup>3</sup>	3,1	12,7	16,3
% SAT da CTC (bases)	68	14	5
% SAT da CTC (Al)	19,4	58,9	79,2

\* extraído de Neumann *et.al.* (2012).

## 6.2 EXPERIMENTO EM COLUNAS

### 6.2.1 PARÂMETROS FÍSICOS DAS AMOSTRAS NA COLUNA

A figura 10 ilustra o experimento com as 3 colunas construídas para cada amostra do perfil estudado. A tabela 5 apresenta os resultados dos parâmetros físicos das amostras de solo determinados para cada coluna.



Figura 10 - Colunas com as amostras de solo antes da contaminação. Dg= densidade global; Pt= porosidade total.

Tabela 5 - Parâmetros físicos das amostras de solo utilizadas nas colunas.

Parâmetros físicos	Amostras indeformadas			Amostras deformadas		
	Dr (g/cm <sup>3</sup> )	Dg(g/cm <sup>3</sup> )	Pt (%)	V (cm <sup>3</sup> )	Dg (g/cm <sup>3</sup> )	Pt (%)
<b>Amostra 3</b>	2,58	1,52	41,06	551,35	1,17	55
<b>Amostra 7</b>	2,48	1,63	34,25	508,93	1,29	48
<b>Amostra 8</b>	2,55	1,21	52,37	551,35	1,25	51

\*Dr = Densidade real; Dg = Densidade global; Pt = Porosidade total; V = Volume de solo.

## 6.2.2 A REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO DE CONTAMINAÇÃO

Primeiramente foram adicionados 100ml de diesel e registrado o tempo inicial de infiltração. O comportamento da infiltração nas três amostras se manteve similar durante um primeiro período de tempo de  $\approx 10$  minutos. (Ver figura 11 e tabela 1 do anexo).

Para que o volume de diesel adicionado acima da amostra em cada coluna não influenciasse na velocidade de infiltração através da pressão exercida, foram

adicionados mais 100ml de diesel somente após  $\approx$  60 minutos, quando a percolação dos primeiros 100ml adicionados já fosse quase completa nas amostras 7 e 3 e total na amostra 8.

Portanto, após a adição completa dos 200ml em cada amostra, observou-se que a amostra 8, representativa do horizonte *solum*, apresentou uma velocidade maior de infiltração. Na amostra 7 (representando o horizonte CR) a velocidade de infiltração foi intermediária em relação as demais amostras, enquanto que a amostra 3 (saprólito) apresentou uma considerável diminuição na velocidade de infiltração após  $\approx$  250 minutos, se mantendo constante e quase nula a partir desse ponto.

Após todo o diesel ser drenado, observou-se que a porcentagem de diesel drenado foi maior na amostra 7, do que nas amostras 8 e 3, respectivamente (tabela 6).

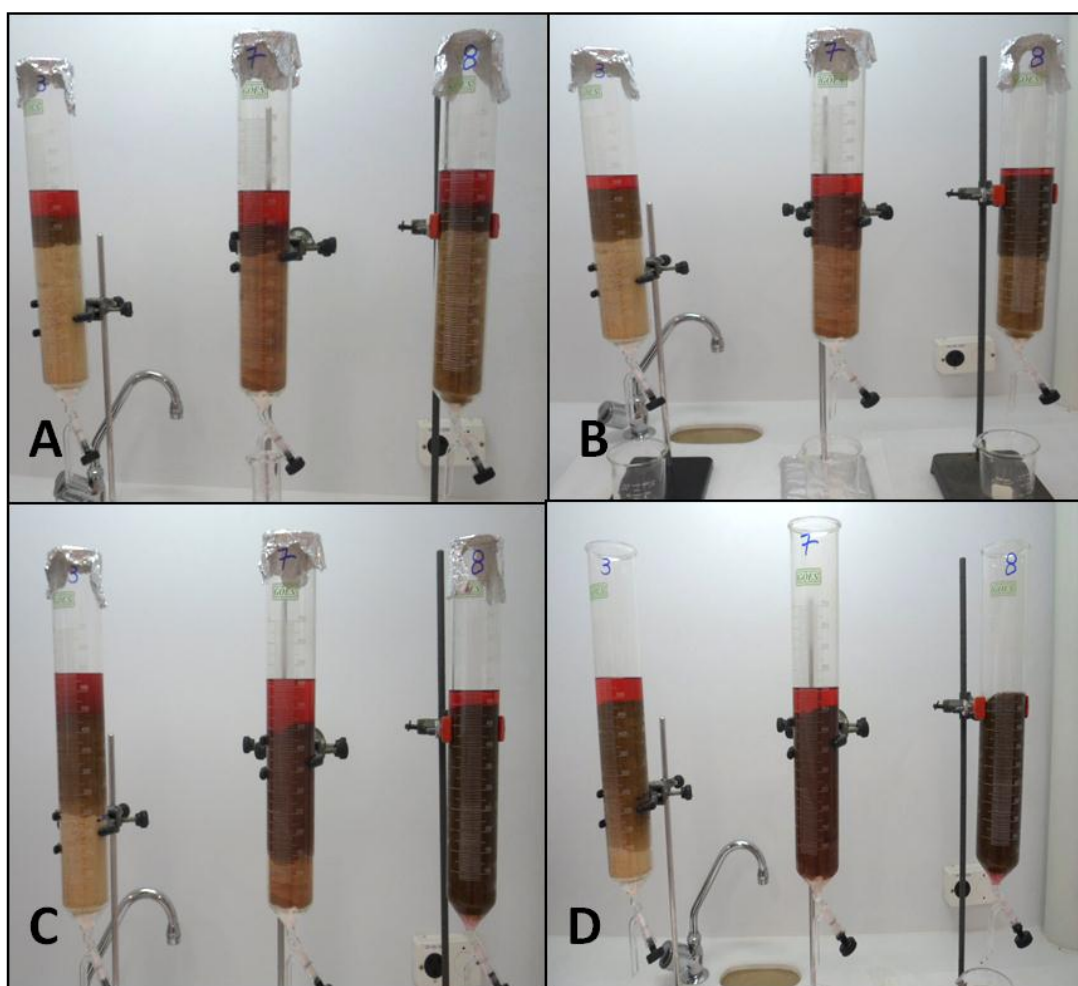


Figura 11 - Apresentação das sucessivas etapas de contaminação das amostras por diesel. As fotos (a) e (b) ilustram a contaminação pelos primeiros 100 ml de contaminante e as fotos (c) e (d) os 100 ml restantes, totalizando 200 ml de diesel.

Tabela 6 - Resultados das porcentagens de diesel retidas e drenadas no solo após a contaminação.

Parâmetros	Amostra 3	Amostra 7	Amostra 8
Volume de amostra na coluna (cm <sup>3</sup> )	551,35	508,93	551,35
Porosidade Total (%)	55	48	51
Volume de diesel adicionado (ml)	200	200	200
Volume de diesel retido (ml)	183	128	159
Volume de diesel drenado (ml)	17	72	41
Porcentagem retida (%)	91,5	64	79,5
Porcentagem drenada (%)	8,5	36	20,5

### 6.2.3 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DO DIESEL RESIDUAL

Após a contaminação com o diesel, foi coletado em becker graduado colocado logo abaixo de cada coluna, o resíduo do diesel que escoou de cada coluna. Para esse diesel residual foram analisados o volume, a densidade e o pH de cada amostra (figura 12 e tabela 7).



Figura 12 - Estágio final - resíduo do diesel escoado das amostras após o experimento. V= volume; D= densidade. Salienta-se que a densidade inicial do diesel antes do experimento era de 0,8 g/ml.

Tabela 7 - Valores dos parâmetros físicos e químicos do Diesel S500 e do diesel residual.

Parâmetros Físicos	Diesel S500	Amostras do diesel residual		
		3	7	8
Volume (ml)	200	17	72	41
Densidade (g/ml)	0,8	0,3	0,8	0,8
pH	4,6	3,9	3,9	4,1

#### 6.2.4 VELOCIDADE DE INFILTRAÇÃO

A velocidade de infiltração foi calculada pela medida da distância da lâmina de diesel infiltrada na coluna em função do tempo, para cada amostra.

Na tabela 1, anexo 1, estão apresentados os valores de tempo e infiltração acumulada utilizados para o cálculo da velocidade de infiltração.

Para expressar essa velocidade, foram plotados os valores determinados no experimento e traçadas linhas de tendências polinomiais para o gráfico referente a <infiltração acumulada x tempo> (figura 13) e linhas de tendência logarítmicas para o gráfico referente a <velocidade de infiltração x tempo> (figura 14).

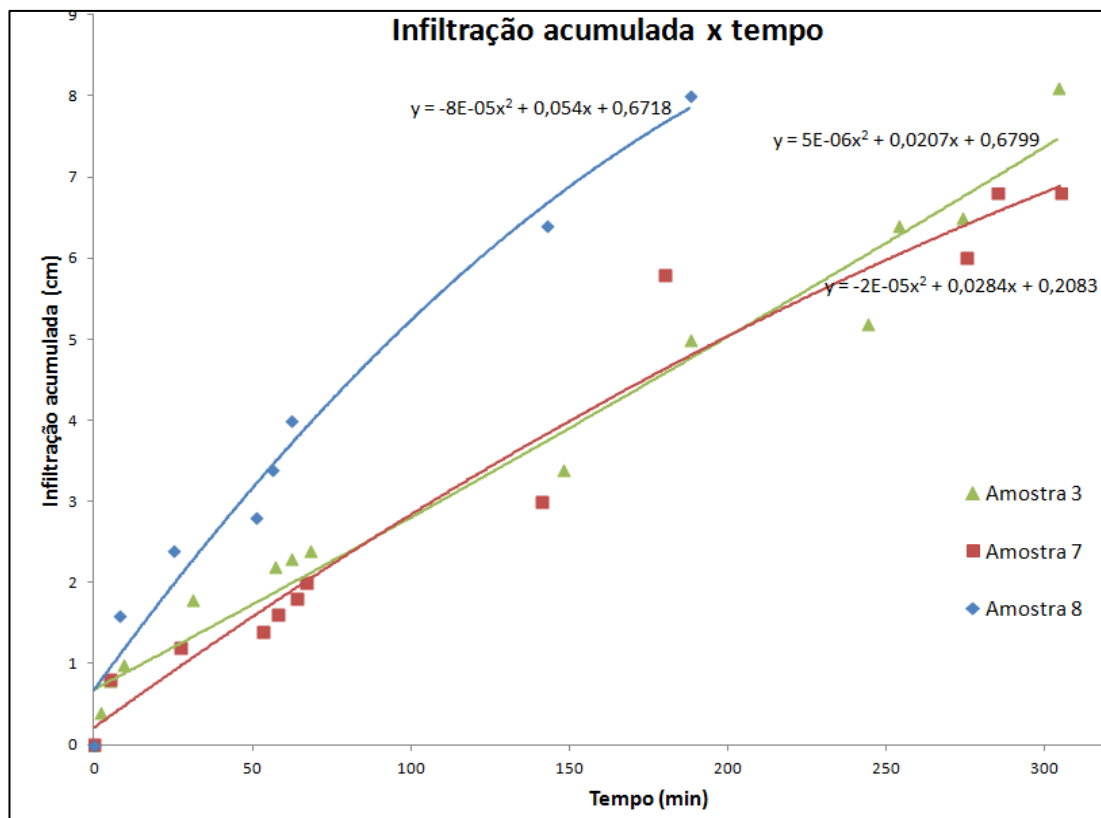


Figura 13 - Variação da infiltração acumulada do diesel no solo de cada coluna em função do tempo de duração do experimento.

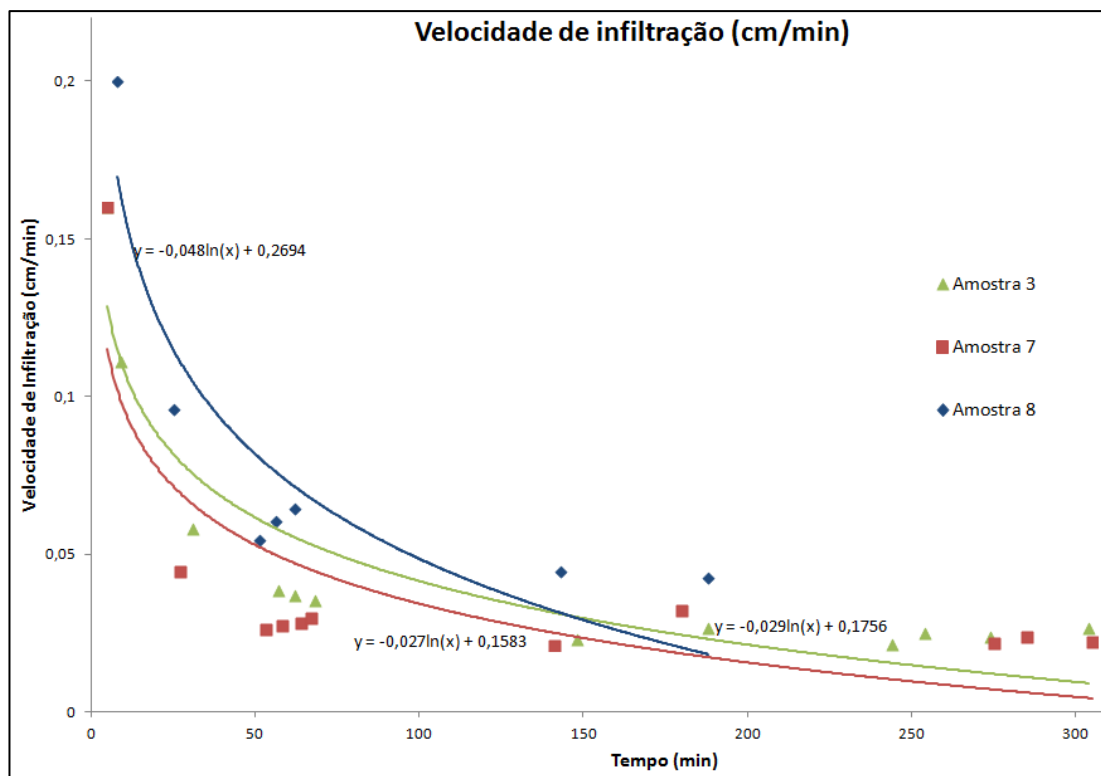


Figura 14 - Variação da velocidade de infiltração do diesel no solo de cada coluna em função do tempo de duração do experimento.



### 6.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Lâminas orientadas para análise de DRX foram preparadas para caracterização mineralógica específica da fração correspondente a camada superior da amostra 3, formada durante a contaminação com o diesel (figura 15-B,C). Para a confecção das lâminas, foi coletada uma amostra de uma das finas camadas ( $\approx 1\text{mm}$ ) formadas durante a contaminação. Nestas camadas ocorreu uma diminuição significativa na velocidade de infiltração do diesel. A amostra 3 contaminada foi analisada nas condições natural e calcinada.

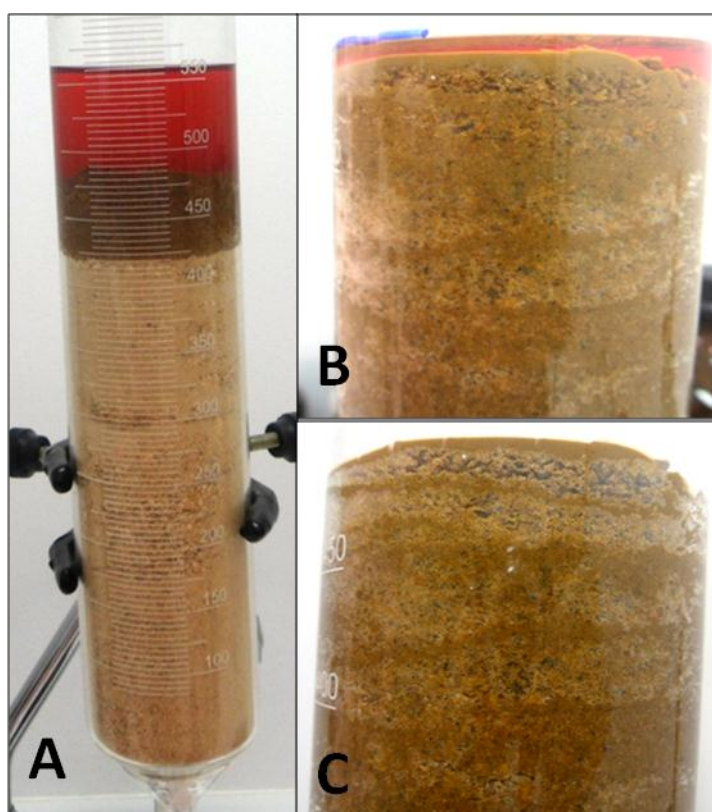


Figura 15 - Amostra 3. (A) Início da infiltração do diesel, sem a formação de lentes argilosas; (B) e (C) Lentes argilosas formadas após a contaminação.

Os resultados das fases minerais presentes nas análises estão representados no gráfico da figura 16. Neste trabalho não foi utilizado o etileno-glicol para a expansão das argilas visto que o contaminante orgânico teve este papel. O difratograma dito “natural” das argilas mostra a presença de haloisita e caulinita. Salienta-se que o pico da haloisita pode estar sobreposto ao pico da illita. Verifica-se esta afirmação na análise da amostra calcinada onde permanece o pico da illita e desaparece o pico da caulinita.

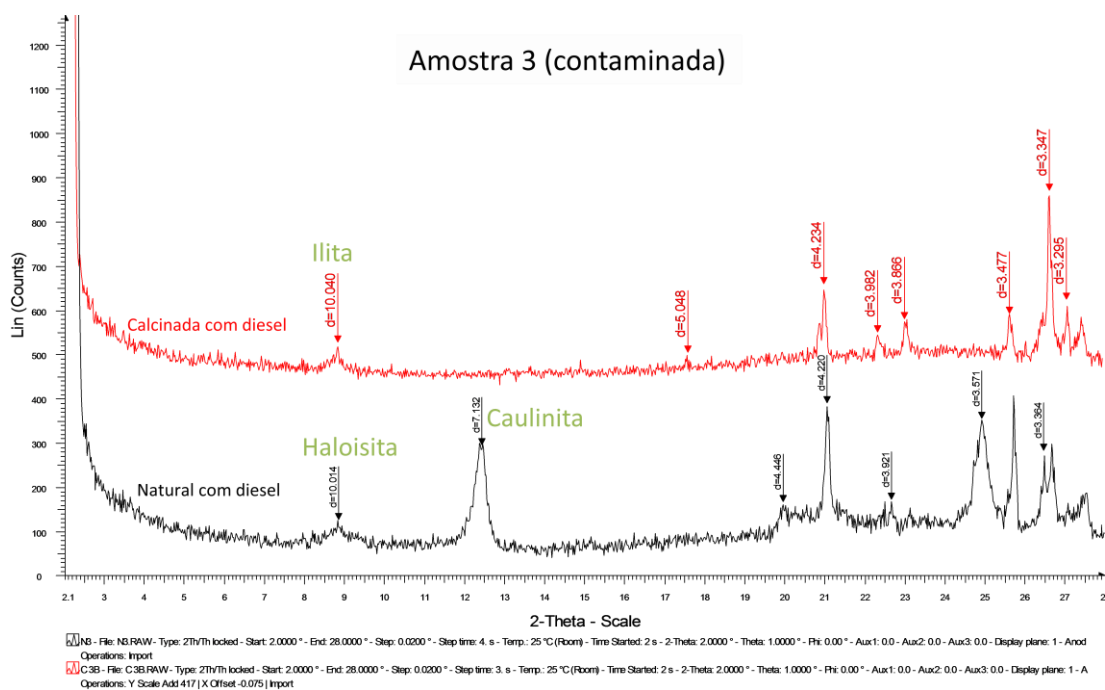


Figura 16 - Resultado da difração de Raios X da camada argilosa formada na amostra 3 após a contaminação.

## 6.2.5 CROMATOGRAFIA

### a) EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS

Após a extração, do diesel retido em 25g de solo, através da aparelhagem Soxhlet, foram obtidos os valores de massa total extraída ou massa do extrato para cada amostra. Os valores determinados para as massas de extrato se estabeleceram em 5,4034g, 2,7400g e 3,7718g para as amostras 3, 7 e 8 respectivamente. Essas massas são representadas em porcentagem na figura 17.

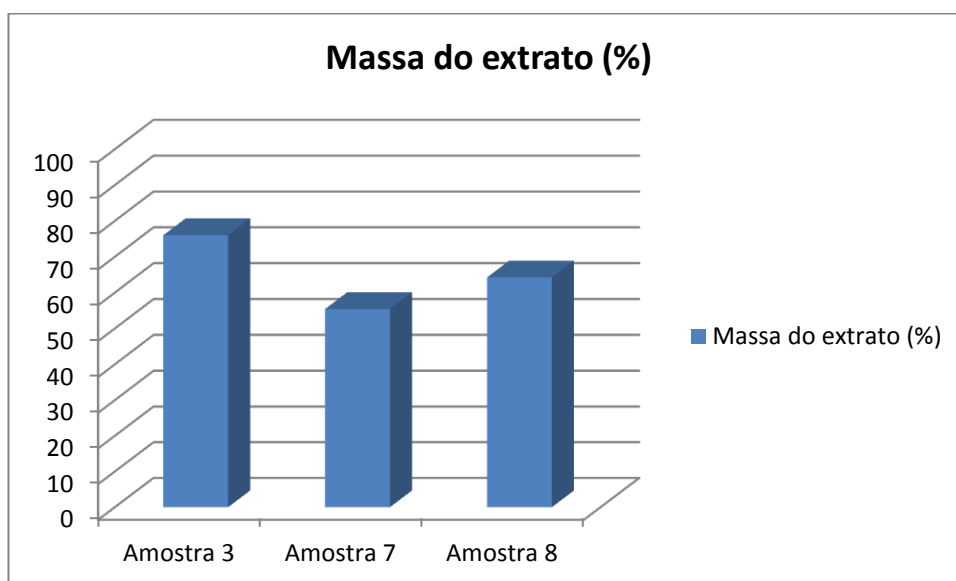


Figura 17- Porcentagens de extrato do diesel nas amostras extraídos através da aparelhagem Soxhlet.

#### b) CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Para a separação das frações alifática (F1), aromática (F2), resinas e asfaltenos (F3) e outras frações mais pesadas, através da cromatografia líquida, foram utilizadas  $\approx 0,09\text{g}$  para cada amostra a ser utilizada no experimento em coluna de sílica.

Os valores determinados para cada amostra, estão descritos na tabela 8 e ilustrados em porcentagens na figura 18.

Tabela 8 - Valores determinados para as frações alifáticas (F1), aromáticas (F2), resinas e asfaltenos (F3) e outras, na análise por cromatografia líquida.

Amostras	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	Outras frações (%)
3	34,93	6,87	4,15	53,97
7	62,82	6,3	6,3	25
8	66,73	7,83	2,36	23,82

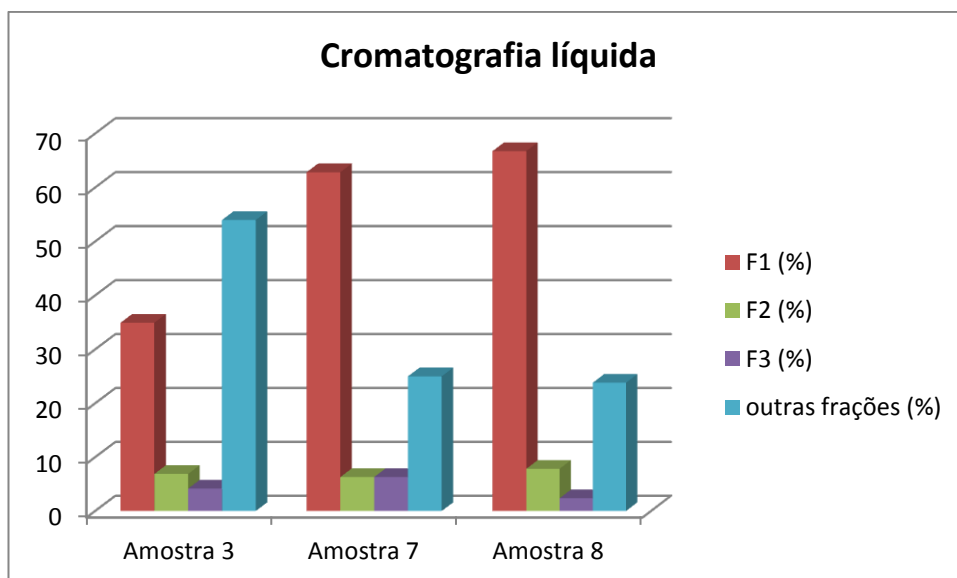


Figura 18 - Valores das frações alifáticas (F1), aromáticas (F2), resinas e asfaltenos (F3) e outras frações, para as amostras analisadas por cromatografia líquida.

## 7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A discussão dos resultados seguiu a mesma estrutura da apresentação da metodologia e dos resultados. Primeiramente sobre os parâmetros determinados para o solo não contaminado, seguido dos dados sobre o experimento e por fim, a discussão sobre os parâmetros que caracterizam a contaminação do solo.

Os valores de pH do perfil de solo estudado situam-se entre 4,3 e 4,9. São valores de pH típicos de solos ácidos. Em geral, os argissolos vermelho-amarelado da região metropolitana de Porto Alegre apresentam valores de pH entre 4,3 e 5,8 (Hasenack, 2008). Salienta-se que a amostra 8, do horizonte *solum* apresentou o menor valor de pH, provavelmente devido aos teores de matéria orgânica (1%) e ácidos húmicos formados a partir da degradação da matéria orgânica nesse horizonte. Também as concentrações de acidez potencial (Al+H) das amostras calculadas a partir do pH, indicam que a amostra 8, com 15,4 cmol/dm<sup>3</sup>, é mais ácida do que a amostra 7, cujo valor de acidez potencial é de 10,9 cmol/dm<sup>3</sup> e uma ordem de grandeza maior que a amostra 3, que possui um valor de 1 cmol/dm<sup>3</sup>.

A análise dos teores em óxidos de ferro dos três horizontes estudados (tabela 4) mostra que as amostras 3 e 8 apresentam valores de ferro (3,75% e 2,49% respectivamente) menores que a amostra 7 (5,03%). Observa-se que o horizonte CR (amostra 7) apresenta coloração avermelhada devida a precipitação do Fe<sup>3+</sup> mobilizado no horizonte superior. Os valores de pH e teor de carbono orgânico determinados no horizonte *solum*, sobreposto a este, corroboram esta observação.

Os teores de P, K, Ca e Mg trocáveis das três amostras não apresentaram diferenças significativas.

No que se refere aos valores de alumínio trocável, o comportamento da amostra 3 difere daqueles das amostras 7 e 8, sendo uma ordem de grandeza

inferior, estabelecendo-se em  $0,5 \text{ cmol/dm}^3$ , enquanto que as amostras 7 e 8 apresentam valores de 2,6 e  $3,4 \text{ cmol/dm}^3$ .

Quando se compara os resultados das amostras 3 e 8, no que tange a saturação em bases e alumínio, verifica-se comportamentos opostos. Enquanto a amostra 3 apresenta um valor de 68% em bases e 19,4% para o alumínio, a amostra 8 tem 5% para as bases e 79,2% para o alumínio. O reduzido teor de alumínio trocável e o alto valor de saturação da capacidade de troca de cátions por bases na amostra 3, do horizonte saprolítico, pode ser explicado pelo fato da ação intempérica ter sido menos efetiva nesta profundidade do perfil estudado. De fato, parte do Al ainda encontra-se na estrutura dos minerais e não é trocável. Ao contrário, a amostra 8, apresenta os maiores valores de Al trocável e maior porcentagem de saturação da capacidade de troca de cátions por alumínio. Salienta-se que esta amostra está situada no horizonte mais superficial, onde a ação intempérica é mais eficaz.

A velocidade de infiltração do diesel nas colunas foi menor para a amostra 3, do que para as amostras 7 e 8 respectivamente. Justamente na amostra 3, observou-se que a redução da velocidade de infiltração ocorreu após a formação de lentes de argila, dentro da coluna do experimento (ver cap. 6.2.4; pág. 55 e 56; figura 13 e 14).

A porcentagem de diesel retida na amostra 3, de 91,5% é maior que aquelas das amostras 7 e 8, de 64% e 79,5% de retenção, respectivamente.

Para a amostra 3 observou-se uma alteração na densidade do diesel residual, que passou de 0,8 para 0,3, sendo que nas demais amostras não houve modificações nessa densidade. O pH do diesel residual, que era 4,6, foi alterado para 3,9 nas amostras 3 e 7, e 4,1 na amostra 8.

Observa-se então, que o comportamento da amostra 3 foi diferente das demais amostras.

Para compreender este comportamento, procurou-se avaliar a composição mineralógica de cada amostra, mas principalmente a amostra 3, a qual desenvolveu a formação de lentes de argila, na parte final do experimento.

Os resultados de difração de Raios X para as três amostras, antes da contaminação, mostram a presença dos argilominerais caulinita e illita e para a amostra 3 também a presença de haloisita (Neumann *et al*, 2012),

Assim também foi feita a difração de Raios X, na lente argilosa da amostra 3, formada após a contaminação, e mais uma vez foi confirmada a presença da haloisita (10 Å) na análise saturada com diesel. Quando da calcinação da amostra este pico se preservou, provavelmente devido à presença de illita.

A partir da extração dos hidrocarbonetos, através de aparelhagem Soxhlet, verificou-se uma retenção de 59,6% de contaminante na amostra 3, enquanto que na amostra 7 essa retenção foi de 27,49% e na amostra 8 foi de 40,83%, dados que corroboram com as quantidades de diesel retidas medidas diretamente no experimento em colunas (ver pág.59; cap. 6.2.5; tabela 6 e figura 12).

A partir do extrato do diesel retirado das amostras, verificou-se através da cromatografia líquida, que a amostra 3 reteve uma proporção maior de hidrocarbonetos pesados, do que as amostras 7 e 8, dados que pode explicar a mudança na densidade do diesel residual dessa amostra. Nas amostra 7 e 8, verificou-se que a contaminação foi maior por hidrocarbonetos alifáticos.

## 8. CONCLUSÃO

A acidez do solo, verificada a partir dos valores de pH, teor de Al trocável e capacidade de troca de cátions por Al, diminui com a profundidade do perfil, fato que se deve a ação da matéria orgânica e do intemperismo, que podem ser os responsáveis pela alteração dos minerais, retirando parte do Al da estrutura dos minerais e tornando-o móvel nas camadas superficiais.

No que se refere a velocidade de infiltração do diesel no solo, uma análise geral dos resultados mostra que esta decresceu com a profundidade dos horizontes do perfil estudado. A velocidade de infiltração e a capacidade de retenção do diesel no horizonte *solum* (amostra 8) pode ter sido influenciada, principalmente, pela presença de matéria orgânica, onde a velocidade foi maior do que no outros horizontes estudados e a capacidade em reter o contaminante foi intermediária. A contaminação se deu em maior quantidade por hidrocarbonetos alifáticos. Para o horizonte CR (amostra 7) a velocidade de infiltração foi intermediária, fato pode ter sido influenciado pelo teor mais elevado em argilas e óxidos de ferro, nesse horizonte. Já a capacidade em reter o contaminante foi menor e ficaram retidos principalmente hidrocarbonetos alifáticos. A velocidade de infiltração foi menor e a capacidade de retenção dos hidrocarbonetos maior no horizonte saprolítico (amostra 3), provavelmente a partir da composição mineralógica, pela presença de haloisita. Onde houve uma maior retenção dos hidrocarbonetos mais pesados.

Observou-se que na amostra 3 os parâmetros químicos e físicos obtidos antes e depois do experimento foram distintos das demais amostras, o que poderia indicar, em uma situação real, o retardo da pluma de contaminação. Levando-se em consideração que a amostra 3 é representativa do horizonte saprolítico localizado logo acima da rocha. A pluma de contaminação poderia ser dimensionada tendo em vista o processo de retardamento do contaminante nesse horizonte, e possivelmente influenciar nos processos de remediação.



Entende-se que o experimento de simulação de contaminação apresentou diversas limitações no que se refere a comparação entre os processos ocorrentes em uma situação real e aqueles observados em laboratório. Abaixo são tecidas considerações sobre essas limitações.

O parâmetro umidade do solo não foi tomado em conta pois o experimento foi realizado com as amostras de solo secas e sabe-se que o diesel é um contaminante hidrofóbico, ou seja, tem tendência de se acumular no meio sólido.

Outro parâmetro limitante foi a perda da estrutura original do solo e a modificação na distribuição granulométrica, pois as amostras foram desagregadas e adensadas manualmente nas colunas.

A dispersão lateral e a retenção de parte do contaminante pelas camadas superiores do solo, o que ocorreria em uma situação real, também não puderam ser observadas nesse experimento. Por isso a comparação com o ambiente natural é dificultada, pois o contaminante não foi filtrado pelas camadas superiores antes de chegar nas camadas inferiores do perfil de solo.

Não foram observadas as fases dissolvida e vapor do diesel no solo.

Por fim, os objetivos traçados neste trabalho foram parcialmente atingidos, sendo necessário estabelecer novos experimentos que possam controlar parâmetros que permitiram ter um maior entendimento sobre as trocas químicas que se fazem entre o contaminante e o meio percolado.

## 9.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adam, G. & Duncan, H. J. 1999. Influence of diesel fuel on growth of selected plant species. *Environmental Geochemistry and Health*, 21: 353-357.

Alves, D.B. 1987. Desenvolvimento de Metodologia de Preparação de Amostras para Análise Difratométrica de Argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobrás. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 1(2): 157-175.

ASTM American Society for Testing and Materials. 1995. *Norma ASTM-E1739-95. Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Sites*. Philadelphia, Estados Unidos.

Baughman, G. L. & Paris, D. F. 1981. Microbial bioconcentration of organic pollutants from aquatic systems – a critical review. *Critical Reviews in Microbiology*, 8(3): 205-228.

Bícego, M. C. 1988. *Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho*. São Paulo, Resenha Tributária, 156p.

Braga, B., Hespanhol, I., Conejo, J., Lotufo, J. G., Barros, M. T. L. De., Spencer, M., Porto, M., Nucci, N., Juliano, N. & Eiger, S. 2002. *Introdução a Engenharia Ambiental*. São Paulo, Prentice Hall, 305 p.

Cardoso, L.C.S. 2004. *Logística do petróleo: transporte e armazenamento*. Rio de Janeiro, Interciência, 192p.

Carvalho, D.F.C. & Silva, L.D.B. 2006. Infiltração. In: Silva, L.D.B. (Ed.). *Apostila da disciplina de hidrologia*. Instituto de Tecnologia, Departamento de engenharia, UFRRJ. p. 64. Disponível em: <<http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/leonardo/downloads/APOSTILA/HIDRO-Cap5-INF.pdf>>. Acesso em: 21 nov. 2013.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2010. *Áreas Contaminadas – Relação de Áreas Contaminadas*. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas>>. Acesso em: 15 out. 2012.

Collins, C.H. & Braga, G.L. 1987. *Introdução a métodos cromatográficos*. 2. ed. Campinas, UNICAMP, 298p.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1979. Serviço nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS). *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro, RJ. 271p.

Finotti, A. R., Caicedo, N.O.L. & Rodriguez, M.T.R. 2001. Contaminações Subterrâneas com Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 6(2): 29-46.

Freedman, B. 1995. *Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses*. 2 nd ed. San Diego, California. 606 p.

Guiguer, N. 2000. *Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento*. Waterloo Hydrogeologic, Inc., 356p.

Hasenack, H (coord.) 2008. *Diagnóstico Ambiental de Porto Alegre: Geologia, Solos, Drenagem, Vegetação/Ocupação e Paisagem*. Secretaria Municipal do Meio Ambiente. Porto Alegre, 84 p.

Kaplan, I. R.; Galperin, Y.; Lu, S.; Lee, R. 1997. Forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time. *Organic Geochemistry*, 27: 289-317.

Kennish, M.J. 1996. *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. CRC Press, Inc. Boca Raton, 524 p.

Lyman, W. J.; Reidy, P. J.; Levy, B. 1992. *Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments*. C. K. Smoley, Inc., Chelsea, MI, 395p.

Marques JR. A. N., Moraes, R. B. C. & Maurat C. M. 2002. Biologia Marinha. In: Pereira, R. C. & Gomes, A. S. (Ed.). *Biologia Marinha*. Interciência. Rio de Janeiro, p. 311-334.

Mancini, T. M. 2002. *Métodos de caracterização de áreas potencialmente contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo*. Rio Claro. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Unesp.

Menegat R., Porto M.L., Carraro C.C. & Fernandes L.A.D. 1998. *Atlas Ambiental de Porto Alegre*. 2. ed. Porto Alegre, Editora Universidade, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 228 p.

Meneghetti, L. R. R. 2007. *Bioremediação na descontaminação de solo residual de basalto contaminado com óleo diesel e biodiesel*. Passo Fundo, 112p. Dissertação de Mestrado, Curso de Engenharia, Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo.

Nadim, F., Hoag, G. E., Liu, S., Carley, R. J & Zack, P. 1999. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. *J. of Petrol. Sci. and Eng.*, (26): 169-178.

Neumann, M.H., Mexias, A.S., Vignol-Lelarge, M. L., Gomes, M.E.B., Inda, A.V.J., Caner, L., Renac, C. & Ramos, E.F. 2012. Estudo da evolução dos processos de

alteração supergênica de rocha granítica – granito independência – Morro do Ipa – Porto Alegre – RS. *Pesquisas em Geociências*, 39(3): 213-229.

Pedron, F. de A., Dalmolin, R. S. D. & Azevedo, A. C. 2004. Solos Urbanos. *Ciência Rural, Santa Maria*, 34(5): 1647-1653.

Philipp, R.P. 1998. *A Evolução Geológica e Tectônica do Batólito Pelotas, RS*. São Paulo, 371 p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Philipp, R.P, Vargas & J.A., Di Benedetti, V. 2009. A memória geológica do centro antigo de Porto Alegre: o registro da evolução urbana nos prédios históricos e no urbanismo da cidade. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. *Pesquisas em Geociências*, 36(1): 59-77.

Rodrigues, S. & Duarte, A. C. 2003. Poluição do solo: revisão generalista dos principais problemas. *In: Castro, A., Duarte, A. & Santos, T. (Ed.). O Ambiente e a Saúde*. Lisboa, Instituto Piaget, p. 136-176.

Roisenberg, C., Viero, A.P. & Roisenberg, A. 2003. Caracterização Geoquímica e Gênese dos Principais Íons das Águas Subterrâneas de Porto Alegre, R.S. *Revista de Recursos Hídricos*, 8(4): 137-147.

Singer, M. E & Finnerty, W. R. 1984. Microbial metabolism of straight-chain and branched alkanes. *In: Singer, M. E (Ed.). Petroleum Microbiology*. R. Atlas, McMillan Publishing Co., NY, p. 1-60.

Tedesco, M.J., Gianello, C., Bissani, C.A., Bohnen, H. & Volkweiss, S.J. 1995. *Análises de solo, plantas e outros materiais*. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 174p.

## ANEXO 1

	<b>tempo (min)</b>	Infiltração acumulada (cm)	Velocidade de infiltração (cm/min)
Amostra 3	0	0	0
	2	0,4	0,2
	5	0,8	0,16
	9	1	0,1111111111
	31	1,8	0,058064516
	57	2,2	0,038596491
	62	2,3	0,037096774
	68	2,4	0,035294118
	148	3,4	0,022972973
	188	5	0,026595745
	244	5,2	0,021311475
	254	6,4	0,02519685
	274	6,5	0,023722628
	304	8,1	0,026644737
Amostra 7	0	0	0
	5	0,8	0,16
	27	1,2	0,0444444444

	53	1,4	0,026415094
	58	1,6	0,027586207
	64	1,8	0,028125
	67	2	0,029850746
	141	3	0,021276596
	180	5,8	0,032222222
	275	6	0,021818182
	285	6,8	0,023859649
	305	6,8	0,022295082
Amostra 8	0	0	0
	8	1,6	0,2
	25	2,4	0,096
	51	2,8	0,054901961
	56	3,4	0,060714286
	62	4	0,064516129
	143	6,4	0,044755245
	188	8	0,042553191