UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**INTERAÇÃO DE GASOLINA, BENZENO, TOLUENO E XILENOS
COM ARGILOMINERAIS ESMECTÍDICOS DA FORMAÇÃO
RESENDE, BACIA DE SÃO PAULO**

Nicolas do Nascimento Varzacacou

Orientadora: Profa. Dra. Lucy Gomes Sant'Anna

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

São Paulo

2009

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação
do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Varzacacou, Nicolas do Nascimento
Interação de gasolina, benzeno, tolueno e xilenos
com argilominerais esmectíticos da Formação Resende, Bacia
de São Paulo- São Paulo, 2009.
79 f. : il.

Dissertação (Mestrado) : IGc/USP

Orient.: Sant'Anna, Lucy Gomes

1.Gasolina 2.Argila 3.Adsorção 4.Absorção

I. Título

À Carol e nosso bebê.

Resumo

Dados da CETESB revelam que a comercialização de derivados do petróleo na Cidade de São Paulo, em especial a gasolina, tem gerado um número significativo de casos de vazamento de combustíveis, causados pela falta de manutenção de equipamentos, deterioração de tanques e tubulações, e falhas operacionais decorrentes do despreparo dos profissionais que atuam nesses estabelecimentos.

A área urbana da Cidade de São Paulo está, em grande parte, edificada sobre os depósitos sedimentares de idade cenozóica da Bacia de São Paulo, onde a Formação Resende apresenta distribuição generalizada e compreende mais de 80% do preenchimento sedimentar. Argilominerais esmectíticos predominam na fração fina dos sedimentos da Formação Resende e a possível interação deles com hidrocarbonetos foi o objeto de investigação dessa dissertação. Nesse sentido, o presente trabalho teve por objetivo o estudo laboratorial da interação, por meio de sorção e desorção, de hidrocarbonetos encontrados comumente, como gasolina comercial, benzeno, tolueno e xilenos, com argilominerais esmectíticos da Formação Resende, no contexto da zona vadosa, na Bacia de São Paulo. Para tanto, três amostras argilosas da Formação Resende foram coletadas na zona leste da Cidade de São Paulo, tendo sido efetuada sua caracterização granulométrica, mineralógica (via DRX) e química (análise de CNH).

Em testes de inchamento com gasolina e orgânicos puros, nenhuma das amostras apresentou absorção dos compostos.

Os testes de adsorção e desorção procuraram caracterizar a interação dos hidrocarbonetos com a rocha total, fração silte e fração argila dos sedimentos, variando-se o tempo de exposição (30 minutos a 32 dias) das amostras aos contaminantes. Os resultados obtidos permitiram reconhecer que a adsorção é o mecanismo de sorbância predominante.

A variação das concentrações ao longo do tempo evidenciou que a interação amostra/contaminante é dinâmica ao longo do tempo de contato, havendo momentos distintos de sorbância, com variação significativa e bem representada dos teores adsorvidos, e que essas fases ocorrem independentemente da granulometria ou mineralogia das amostras, sendo:

- os sedimentos argilosos adsorvem, na média, as mesmas ordens de grandeza de cada contaminante, o que é devido a sua homogeneidade granulométrica e mineralógica em pequena escala;
 - dentro da ordem de grandeza de adsorção de cada contaminante, as diferenças composicionais (granulométricas e mineralógicas) entre as amostras de sedimentos argilosos alteram os teores dos compostos em função da proporção de argila na rocha total, de forma que quanto mais argiloso mais contaminante será adsorvido, e do tipo de argilomineral predominante na fração argila, sendo a maior proporção de esmectita um fator favorável.
-

Abstract

Data from the Environmental Agency of São Paulo State (Company of Environmental Sanitation Technology – CETESB) reveal that the commercialization of petroleum products in the city, especially gasoline, has generated a high number of fuel leakages and contaminated areas.

The urban area of São Paulo city is underlain by the Cenozoic sedimentary deposits of the São Paulo Basin. In this basin, smectite-rich mudstone of the Resende Formation is widely distributed and comprises over 80% of the sedimentary filling.

The aim of this study was to investigate the interaction of smectite-rich mudstone of the Resende Formation with hydrocarbons in the São Paulo Basin. The sorption and desorption of common hydrocarbons, such as gasoline, benzene, toluene and xylene, by the smectitic clay minerals, in the context of vadose zone, were investigated in laboratory.

Three representative subsurface samples of mudstone were collected in the east part of São Paulo city and characterized by granulometry, X-ray analysis and CHN determination. Swelling test with gasoline and pure organic compounds does not promote absorption in the three studied samples.

Adsorption and desorption tests were employed to characterize the interaction between the hydrocarbons and the whole-rock, silt- and clay-fractions of the mudstone in different time intervals of contact (30 minutes to 32 days). The results revealed the adsorption as the main interaction mechanism.

Variations in concentration of contaminants in different time intervals of contact indicated a dynamic interaction between sample and hydrocarbons, existing phases with distinct amounts of organics adsorbed (or retained after desorption). These phases are controlled by the time of contact and are independent of samples granulometry and mineralogy, and contaminant type.

The three mudstone samples adsorb about the same amount of each contaminant, which is due to their overall granulometric and mineralogic homogeneity. Nevertheless, minor and local changes in sample composition (granulometry and mineralogy) cause a small scale variation in the amounts of each contaminant adsorbed as a result either of clay proportion in the whole-rock and of the predominant clay mineral in the clay fraction.

Agradecimentos

A minha companheira, e meu grande amor Carol, e nosso bebê que vêm por ai, por me proporcionar essa oportunidade, e sempre me apoiar durante o andamento desse grande desafio na minha vida. Sem teu apoio esse projeto não teria se realizado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP agradeço o apoio na forma de auxílio à pesquisa (processo 2008/52875-2) concedido à orientadora.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq agradeço a concessão de bolsa de estudo.

À Companhia do Metropolitano de São Paulo – Metrô pela permissão para visitas às obras de extensão da Linha 2 - Verde e coleta de amostras.

À Lucy, orientadora dedicada, que sempre me apoiou na medida certa, meus mais sinceros agradecimentos.

À Associação Brasileira de Cimento Portland pelo apoio na realização dos ensaios de sorção e desorção e realização das análises de CHN e difração de raios X. Ao grande amigo Marcelo Picho por toda a enorme ajuda, fico eternamente grato, e à equipe da ABCP, Yushiro Kihara, e Arnaldo Battagin, agradeço por permitirem a utilização da infraestrutura, a Patrícia, Janaína e o Antonio agradeço por me proporcionarem todo o apoio e ótimos momentos no laboratório para finalização dos ensaios.

Aos laboratórios de Sedimentologia, Difração de Raios X e Preparação de Amostras do IGc-USP, agradeço pelo apoio nos trabalhos de preparação e caracterização dos sedimentos.

Ao IGc-USP, à Comissão de Pós-Graduação e à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, meus agradecimentos pelo apoio institucional.

A minha família, Ângela, Adélia, e Naiadi.

E a todos que, de alguma forma colaboraram para a execução desse trabalho, meus agradecimentos.

Índice

1	Introdução e justificativas.....	1
2	Objetivos	4
3	Levantamento bibliográfico	4
3.1	Contexto geológico regional	4
3.2	A Bacia de São Paulo	6
3.3	Formação Resende	8
3.4	Definição, estrutura e classificação dos argilominerais	9
3.5	Classificação do grupo das esmectitas	11
3.6	Formação dos argilominerais	12
3.7	Gasolina	13
3.8	Interação de argilominerais esmectíticos com hidrocarbonetos.....	16
4	Materiais e métodos.....	21
4.1	Coleta de amostras	21
4.2	Caracterização das amostras.....	22
4.2.1	Análise granulométrica	22
4.2.2	Difração de raios X - DRX.....	22
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	26
4.2.4	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio - CHN.....	26
4.3	Ensaio de sorção e desorção	26
4.3.1	Preparação das amostras.....	27
4.3.2	Teste de inchamento	27
4.3.3	Teste de adsorção	27
4.3.4	Teste de desorção	28
4.3.5	Dosagem dos hidrocarbonetos	29
5	Resultados da caracterização das amostras	29
5.1	Análise Granulométrica.....	29
5.2	Difração de raios X.....	30
5.3	Microscopia eletrônica de varredura	37
5.4	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.....	37
6	Resultados dos ensaios de sorção e desorção	40
6.1	Testes de inchamento	40
6.2	Teste de adsorção	42
6.2.1	Argilito coletado na Rua Bom Pastor.....	42
6.2.2	Argilito coletado na Avenida Juntas Provisórias.....	46
6.2.3	Argilito coletado na Rua Cavour	50
6.3	Teste de desorção	54
6.3.1	Argilito coletado na Rua Bom Pastor.....	55
6.3.2	Argilito coletado na Avenida Juntas Provisórias.....	57
6.3.3	Argilito coletado na Rua Cavour	59
7	Discussão dos resultados	61
7.1	Características físico-químicas dos sedimentos	61
7.2	Ensaio de sorção e desorção	62
7.2.1	Teste de absorção.....	62
7.2.2	Teste de absorção.....	63
7.2.3	Testes de adsorção e desorção com BTX puros.....	70
8	Conclusões	73
9	Referências Bibliográficas	74
	Anexo.....	81

Índice de Figuras

Figura 1 – Evolução das áreas contaminadas identificadas no Estado de São Paulo (CETESB, 2008).....	2
Figura 2 – (a) Representação (em porcentagem) das áreas contaminadas no Estado de São Paulo, relacionadas a postos de gasolina e a outras atividades. (b) Representação (em porcentagem) de postos de combustíveis declarados áreas contaminadas na Cidade de São Paulo e no Estado de São Paulo. (c) Representação (em porcentagem) de postos de combustíveis declarados áreas contaminadas na RMSP (incluindo Cidade de São Paulo) e Vale do Rio Paraíba do Sul, em comparação com o restante do Estado de São Paulo. Fonte dos dados: CETESB (2008).....	2
Figura 3 – Contexto geológico regional do Rift Continental do Sudeste do Brasil (RCSB) (Riccomini et al. 2004): 1) embasamento pré-cambriano; 2) rochas sedimentares paleozóicas da Bacia do Paraná; 3) rochas vulcânicas eocretáceas da Formação Serra Geral; 4) rochas relacionadas ao magmatismo alcalino mesozóico-cenozóico; 5) bacias cenozóicas do rift (1- Bacia de Itaboraí, 2- Graben de Barra de São João, 3- Bacia do Macacu, 4- Bacia de Volta Redonda, 5- Bacia de Resende, 6- Bacia de Taubaté, 7- Bacia de São Paulo, 8- Graben de Sete Barras, 9- Formação Pariquêra-Açu, 10- Formação Alexandra e Graben de Guaraqueçaba, 11- Bacia de Curitiba, 12- Graben de Cananéia); 6) zonas de cisalhamento pré-cambrianas, em parte reativadas durante o Mesozóico e Cenozóico.....	5
Figura 4 – Mapa geológico da Bacia de São Paulo e porção sudoeste da Bacia de Taubaté (Riccomini et al. 2004): 1) embasamento pré-cambriano; 2) Formação Resende (sistema de leques aluviais proximais); 3) Formação Resende (sistema de leques aluviais medianos a distais associados a planície aluvial de rios entrelaçados); 4) Formação Tremembé; 5) Formação São Paulo; 6) Formação Itaquaquecetuba; 7) sedimentos quaternários; 8) falhas cenozóicas, em parte reativadas do embasamento pré-cambriano. O traçado contínuo de cor laranja representa os limites do Município de São Paulo.	7
Figura 5 – Quadro litoestratigráfico da Bacia de São Paulo (modificado de Riccomini et al. 2004). Letras: p - leques aluviais proximais; m-d - leques aluviais medianos a distais associados à planície aluvial de rios entrelaçados; ca - depósitos colúvio-aluviais; a - depósitos aluviais.	8
Figura 6 – Poliedro tridimensional mostrando a estrutura idealizada de um argilomineral 2:1 (adaptado de Moore & Reynolds 1997). Legenda: esferas azuis grandes representam hidroxilas; esferas pretas grandes são oxigênios; esferas pretas pequenas são cátions nas cavidades tetraédricas; esferas vermelhas grandes são cátions nas cavidades octaédricas.....	12
Figura 7 – Forma dos argilominerais (Velde, 1992)	16
Figura 8 - Ilustração de mecanismos de sorção (Parker & Rae 1998).....	17
Figura 9 - Interação entre a superfície carregada negativamente dos argilominerais e íons em solução (Parker & Rae 1998).	17
Figura 10- Tempos de interação determinam forma de sorção (Neumann 2000).....	18
Figura 11- Mudança no espaçamento interlamelar da esmectita com a incorporação de moléculas absorvidas. A maior hidratação implica em um aumento do espaçamento (Velde 1995).....	18
Figura 12- Moléculas lineares e não lineares incorporadas nos argilominerais (Sharmasarkar 2000).....	19
Figura 13 – Traçado da Linha 2-Verde (Ana Rosa – Vila Prudente) do Metrô (Metrô 2009).	21
Figura 14- (A) Mapa com a localização da região amostrada na Bacia de São Paulo, na zona leste da Cidade de São Paulo. (B) Detalhe do mapa da figura anterior, com a localização das frentes de obras amostradas na Rua Bom Pastor, Avenida Juntas Provisórias e Rua Cavour. (C) Mapa do local de acesso à obra subterrânea na Rua Bom Pastor. (D) Foto do túnel subterrâneo escavado na Formação Resende, entre a Rua Bom Pastor e a Av. Juntas Provisórias. (E) Foto de frente de escavação na Formação Resende onde foi efetuada coleta de amostra. (F) Mapa do local de acesso à obra subterrânea na Av. Juntas Provisórias. (G) Foto do poço de acesso ao túnel subterrâneo sob a Av. Juntas Provisórias. (H) Mapa do local de acesso à obra subterrânea na Rua Cavour. (I) Foto de poço de emergência na futura estação Vila Prudente, nas proximidades da Rua Cavour, onde aflora a Formação Resende	

na base. (J) Foto do poço de serviços na Rua Cavour, onde aflora a Formação Resende na base e foi coletada amostra.....	23
Figura 15 – Perfis geológicos da Formação Resende, com indicação do local de coleta de amostras.....	24
Figura 16 – (A) Foto ilustrando frente de escavação na Formação Resende, onde foi efetuada coleta de amostra. (B) Detalhe de contato de camada de lamito e lente arenosa. (C) Detalhe de camada de lamito cinza amostrada.....	25
Figura 17 – Roteiro dos ensaios de adsorção e desorção.....	28
Figura 18 – Distribuições granulométricas das amostras da Formação Resende coletadas em frentes de obra na Rua Bom Pastor (BP), na Av. Juntas Provisória (JP) e na Rua Cavour (CA).....	29
Figura 19 – Diagrama de Folk (1974), com a classificação de rochas sedimentares contendo misturas de areia e lama (argila e silte) e sem cascalho. As esferas coloridas representam a distribuição granulométrica das amostras analisadas (vermelho – Bom Pastor, azul – Juntas Provisórias, verde – Cavour). Legenda: A – arenito, Aag – arenito argiloso, Al – arenito lamoso, As – arenito siltoso, Aga – argilito arenoso, La – lamito arenoso, Sa – silito arenoso, Ag – argilito, L – lamito, S – silito.....	30
Figura 20 – Difrátogramas de raios X do argilito coletado na Rua Bom Pastor. Legenda: gráfico preto - rocha total; gráfico azul – fração silte natural (seca ao ar); gráfico vermelho – fração argila natural (seca ao ar).....	31
Figura 21– Difrátogramas de raios X da fração silte do argilito coletado na Rua Bom Pastor. Legenda: gráfico preto – amostra natural (seca ao ar); gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.....	32
Figura 22– Difrátogramas de raios X da fração argila do argilito coletado na Rua Bom Pastor. Legenda: gráfico preto – amostra natural; gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.....	32
Figura 23 – Difrátogramas de raios X do argilito coletado na Av. Juntas Provisórias. Legenda: gráfico preto - rocha total; gráfico azul – fração silte natural; gráfico vermelho – fração argila natural.....	33
Figura 24 – Difrátogramas de raios X da fração silte do argilito coletado na Av. Juntas Provisórias. Legenda: gráfico preto – amostra natural; gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.....	33
Figura 25 – Difrátogramas de raios X da fração argila do argilito coletado na Av. Juntas Provisórias. Legenda: gráfico preto – amostra natural; gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.....	34
Figura 26– Difrátogramas de raios X do argilito coletado na Rua Cavour. Legenda: gráfico preto - rocha total; gráfico azul – fração silte natural; gráfico vermelho – fração argila natural.....	34
Figura 27 – Difrátogramas de raios X da fração silte do argilito coletado na Rua Cavour. Legenda: gráfico preto – amostra natural; gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.....	35
Figura 28 – Difrátogramas de raios X da fração argila do argilito coletado na Rua Cavour. Legenda: gráfico preto – amostra natural; gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.....	35
Figura 29 – Comparação entre os difratogramas de raios X de rocha total (A), fração silte (B) e fração argila (C) das amostras de argilito da Formação Resende. Legenda: gráfico preto – amostra coletada na Rua Bom Pastor; gráfico vermelho – amostra coletada na Av. Juntas Provisórias; gráfico azul - amostra coletada na Rua Cavour.....	36
Figura 30– Imagens de MEV (sinal de elétrons secundários SE) do argilito coletado na Rua Bom Pastor. (A) Aspecto geral mostrando os grãos detríticos de quartzo (Q) e placa de mica (M), com granulação silte, imersos na matriz argilosa maciça. (B) Detalhe da matriz argilosa composta por placas arredondadas de argilomineral (seta preta). (C) Visão de lepisferas de sílica preenchendo a porosidade esparsa (seta preta). (D) Detalhe das lepisferas de sílica preenchendo paredes de cavidade ocupada anteriormente por grão detrítico (parte central da imagem).....	38

Figura 31– Imagens de MEV (SE) do argilito coletado na Av. Juntas Provisórias. (A) Visão geral do argilito mostrando sua estrutura maciça. (B) Detalhe de grão de quartzo detrítico imerso na matriz argilosa. (C) Detalhe do empacotamento de argilominerais na matriz do argilito. (D) Detalhe mostrando as bordas corroídas e irregulares (vide seta preta) das placas de argilominerais constituintes da matriz do argilito.....	39
Figura 32 - Imagens de MEV (SE) do argilito coletado na Rua Cavour. (A) Visão geral do argilito. (B) Detalhe das placas arredondadas (vide seta preta) de argilominerais constituintes da matriz do argilito.	40
Figura 33 – Difrátogramas de raios X de rocha total dos argilitos da Formação Resende analisados pelo teste de inchamento. (A) Amostra BP, contaminada com gasolina, (B) Amostra BP, contaminada com tolueno, (C) Amostra BP, contaminada com xileno, (D) Amostra JP, contaminada com gasolina, (E) Amostra JP, contaminada com tolueno, (F) Amostra JP, contaminada com xileno, (G) Amostra CA, contaminada com tolueno.....	41
Figura 34 – Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra BP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	44
Figura 35 – Gráfico logarítmico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra BP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	45
Figura 36 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de contato entre o CONTAMINANTE PURO e a amostra BP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	46
Figura 37 – Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (D) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra JP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	48
Figura 38 – Gráfico logarítmico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra JP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	49
Figura 39 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de contato entre o CONTAMINANTE PURO e a amostra JP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	50
Figura 40 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (D) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra CA (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	52
Figura 41 – Gráfico logarítmico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra CA (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	53
Figura 42 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de contato entre o CONTAMINANTE PURO e a amostra CA (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	54
Figura 43- Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (D) em função do tempo de desorção de GASOLINA na amostra BP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	56
Figura 44 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de desorção do CONTAMINANTE PURO na amostra BP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	57
Figura 45 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (D) em função do tempo de desorção de gasolina na amostra JP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	58
Figura 46 – Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de desorção do CONTAMINANTE PURO na amostra JP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).	59

Figura 47 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (D) em função do tempo de desorção de GASOLINA e a amostra CA (Legenda: azul - rocha total, vermelho - fração silte, verde - fração argila).....	60
Figura 48 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de desorção do CONTAMINANTE PURO na amostra CA (Legenda: azul - rocha total, vermelho - fração silte, verde - fração argila).....	61
Figura 49 - Fatores considerados na avaliação integrada dos dados químicos.	63
Figura 50 - Gráfico dos teores médios de BTEX obtidos a partir do teste de adsorção com a rocha total e frações finas (silte e argila) dos argilitos da Formação Resende contaminados por gasolina (Legenda: azul - rocha total, vermelho - fração silte, verde - fração argila).....	66
Figura 51 - Gráfico das médias dos teores de BTEX obtidos a partir do teste de adsorção com a rocha total e frações finas (silte e argila) dos argilitos da Formação Resende contaminados por gasolina (Legenda: azul - rocha total, vermelho - fração silte, verde - fração argila).	67
Figura 52 - Gráfico dos teores médios de BTEX obtidos a partir do teste de desorção com a rocha total e frações finas (silte e argila) dos argilitos da Formação Resende contaminados por gasolina (Legenda: azul - rocha total, vermelho - fração silte, verde - fração argila).....	69
Figura 53 - Gráfico das médias dos teores de BTEX obtidos a partir do teste de desorção com a rocha total e frações finas (silte e argila) dos argilitos da Formação Resende contaminados por gasolina (Legenda: BP - argilito coletado na Rua Bom Pastor, JP - argilito coletado na Av. Juntas Provisórias, CA - argilito coletado na Rua Cavour).	70

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Classificação dos filossilicatos, com ênfase nos argilominerais (adaptado de Moore & Reynolds 1997).	11
Tabela 2 – Ocupação dos sítios octaédricos (adaptado de Moore & Reynolds 1997).	11
Tabela 3 – Frações dos compostos BTX nas gasolinas brasileiras (Corseuil & Fernandes 1999).	14
Tabela 4 – Características físico-químicas das gasolinas Tipo A e Tipo C, Benzeno, Tolueno, Xileno, Etilbenzeno e Álcool.	15
Tabela 5 – Resultados de testes de adsorção com bentonita (Pereira et al. 2005).	19
Tabela 6 – Resultados das análises de CHN (% em massa).	37
Tabela 7 – Teores médios de BTEX (mg/kg) obtidos a partir do teste de adsorção com gasolina.	65
Tabela 8 – Teores médios de BTEX (mg/kg) obtidos a partir do teste de desorção com gasolina.	68
Tabela 9 – Diferença (em porcentagem) entre os teores médios de BTEX medidos nos testes de adsorção e desorção com gasolina.	69
Tabela 10 – Médias dos teores de BTEX (mg/kg) nas amostras contaminadas com compostos orgânicos (BTX) puros, para os ensaios de adsorção.	71
Tabela 11 – Médias dos teores de BTX (mg/kg) nas amostras com contaminantes puros, para ensaios de desorção.	72
Tabela 12 – Diferença (em porcentagem) entre os teores médios de BTX medidos nos testes de sorção e desorção com compostos puros.	72
Tabela 13 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção de gasolina pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).	82
Tabela 14 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).	83
Tabela 15 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).	83
Tabela 16 – Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).	84
Tabela 17 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção de gasolina pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).	84
Tabela 18 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).	85
Tabela 19 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).	85
Tabela 20 – Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).	86
Tabela 21 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção de gasolina pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).	86
Tabela 22 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).	87

Tabela 23 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	87
Tabela 24 –Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	88
Tabela 25 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção de gasolina pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	89
Tabela 26 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	89
Tabela 27 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo o argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	90
Tabela 28 – Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	90
Tabela 29 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção de gasolina pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	91
Tabela 30 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	91
Tabela 31 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	92
Tabela 32 – Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	92
Tabela 33 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção de gasolina pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	93
Tabela 34 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	93
Tabela 35 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	94
Tabela 36 – Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).....	95

1 Introdução e justificativas

A sociedade industrial moderna tem seu desenvolvimento em grande parte baseado na utilização de hidrocarbonetos de petróleo como fonte de energia e matéria prima para inúmeros insumos. O petróleo é uma mistura complexa de compostos formados por átomos de carbono e hidrogênio, os chamados hidrocarbonetos, contendo proporções menores de compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e metais pesados (IBP 2009). Durante os processos de exploração, refino, armazenamento, distribuição e uso do petróleo, acontecem acidentes que impactam seriamente o meio ambiente, gerando áreas contaminadas. Uma área contaminada é definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente contaminação causada pela introdução de quaisquer substância ou resíduo, de forma planejada, acidental ou mesmo natural (CETESB 2008).

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). A existência de uma área contaminada pode causar danos à saúde humana, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e prejuízo ao patrimônio público e privado, com a desvalorização das propriedades (o chamado passivo ambiental), além de danos ao meio ambiente (Sanchez 2001). Os combustíveis líquidos são os contaminantes mais comumente encontrados nessas áreas. Por estar em contato direto com tanques de combustíveis, o solo ou sedimento é contaminado de forma direta e podem permitir que essa contaminação migre para outros ambientes, como corpos d'água e atmosfera.

Dados da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) revelam que a comercialização de derivados do petróleo na Cidade de São Paulo, em especial a gasolina, tem gerado um número significativo de casos de vazamento de combustíveis, causados pela falta de manutenção de equipamentos, deterioração de tanques e tubulações, e falhas operacionais decorrentes do despreparo dos profissionais que atuam nesses estabelecimentos.

Desde maio de 2002, a CETESB vem divulgando listagens de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Na primeira listagem registrou-se a existência de 255 áreas contaminadas e após sete atualizações, em novembro de 2008, o número de áreas contaminadas era de 2.514 (Figura 1) (CETESB 2008). Deste total, 78% (ou 1.953) são postos de combustíveis (Figura 2A). De todos os postos de combustíveis declarados áreas contaminadas, 657 localizam-se na Cidade de São Paulo, ou seja, 33% deles (Figura 2B). Com exceção da Cidade de São Paulo, os demais municípios da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) possuem, no conjunto, 359 postos declarados áreas contaminadas, os quais somados aos postos da capital atingem um total de 1.016 áreas contaminadas, ou seja, 52% das áreas contaminadas no estado. Incluindo-se os 119 postos declarados na região do Vale do Rio Paraíba do Sul, tem-se um total de 1.135 postos de combustíveis, ou seja, 58% dos declarados como áreas contaminadas do estado (Figura 2C).

Figura 1 – Evolução das áreas contaminadas identificadas no Estado de São Paulo (CETESB, 2008).

Numa visão bastante conservadora, em um posto de abastecimento há pelo menos um tanque de gasolina, com capacidade em geral de 15.000 litros. A multiplicação desse volume de combustível pela quantidade de postos declarados áreas contaminadas na Cidade de São Paulo, resulta em 9.855.000 litros de gasolina em áreas declaradas contaminadas. Esse valor não supõe a existência de tanques com gasolina aditivada, gasolina premium, diesel e álcool. Se esse ensaio acerca da quantidade de combustível com real possibilidade de vaziar para o subsolo for estendido para a RMSP, encontra-se 15.240.000 litros e, se acrescida a região do Vale do Rio Paraíba do Sul, há 17.025.000 litros armazenados em áreas contaminadas. Se apenas 1% deste volume vazasse para o subsolo, haveria um volume de 170.250 litros de gasolina impactando o subsolo. Essa situação poderia ser agravada se fosse ainda considerado todo o sistema de bases de distribuição de combustível, onde os volumes de combustíveis movimentados são, no mínimo, 100 vezes maiores do que um posto de combustível.

Figura 2 – (a) Representação (em porcentagem) das áreas contaminadas no Estado de São Paulo, relacionadas a postos de gasolina e a outras atividades. (b) Representação (em porcentagem) de postos de combustíveis declarados áreas contaminadas na Cidade de São Paulo e no Estado de São Paulo. (c) Representação (em porcentagem) de postos de combustíveis declarados áreas contaminadas na RMSP (incluindo Cidade de São Paulo) e Vale do Rio Paraíba do Sul, em comparação com o restante do Estado de São Paulo. Fonte dos dados: CETESB (2008).

Grande parte da área urbana da Cidade de São Paulo está estabelecida sobre os depósitos sedimentares de idade cenozóica da Bacia de São Paulo. Dentre as unidades presentes, a Formação Resende apresenta distribuição generalizada na bacia e espessura

máxima estimada em 256 m (Takyia 1991), compreendendo mais de 80% do preenchimento sedimentar da bacia (Riccomini & Coimbra 1992). A unidade encerra depósitos fanglomeráticos de leques aluviais, que gradam para depósitos lamíticos e arenitos relacionados à planície aluvial de rios entrelaçados (Riccomini et al. 2004). Argilominerais esmectíticos predominam na fração fina dos sedimentos da Formação Resende (Sant'Anna 1999).

Ainda que alguns estudos apontem que os argilominerais do grupo das esmectitas possam, potencialmente, absorver compostos orgânicos (e.g. Li & Gupta 1994), devido às suas propriedades estruturais e químicas e à alta capacidade de troca catiônica, Perlinger & Eisenreich (1991) reconheceram que a adsorção de compostos orgânicos aos argilominerais é o principal mecanismo de retardamento do transporte de hidrocarbonetos nos solos ou sedimentos, uma vez que outros processos naturais, como biodegradação, fotólise e volatilização não ocorrem, ou atuam em taxas muito lentas em subsuperfície.

O potencial de sorção das esmectitas tem estimulado a pesquisa e o desenvolvimento de vários materiais sorventes, como as argilas organofílicas (e.g. Sharmasarkar et al. 2000, Lo & Yang 2001, Vianna 2005, Pereira et al. 2005), para a remediação de áreas contaminadas com compostos orgânicos. As argilas organofílicas já foram obtidas por vários autores, a partir do tratamento de argilas esmectíticas naturais, em geral bentonitas, com sais de quaternário de amônio (e.g. Valenzuela Diaz 1994), o que aumenta o espaçamento interlamelar dos cristais e, portanto, sua capacidade de absorção de moléculas orgânicas. No entanto, poucos são os estudos voltados à caracterização da interação de argilas esmectíticas naturais com compostos orgânicos (e.g. Li & Gupta 1994, Dragun et al. 1996), devido ao fato delas serem consideradas sorventes fracos quando comparadas às argilas organofílicas. Este tipo de estudo é, entretanto, importante quando voltado para uma unidade sedimentar rica em argilominerais expansíveis, em contato direto com tanques de combustíveis líquidos e que serve de substrato para uma área densamente habitada, onde são comuns casos comprovados de contaminação.

Este trabalho visa o estudo laboratorial da interação, por meio de sorção e desorção, de hidrocarbonetos encontrados comumente, como gasolina comercial, benzeno, tolueno e xilenos, com argilominerais esmectíticos da Formação Resende, no contexto da zona vadosa, na Bacia de São Paulo.

A gasolina comercial foi escolhida para representar uma situação o mais próximo possível da real. Benzeno, tolueno e xilenos são os principais compostos da gasolina em volume, sendo comumente utilizados como indicadores de contaminação envolvendo hidrocarbonetos. Estes compostos foram também usados como fases puras, não diluídas em água, de forma a permitir a compreensão da interação com os argilominerais acima da superfície freática. Esta opção deve-se ao fato dos sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis possuírem a base dos seus tanques localizada, em média, a 5 m de profundidade, normalmente acima do nível freático local. Nesta condição, quando há um vazamento no tanque, a zona vadosa é a primeira ser impactada, onde a porosidade intergranular, anteriormente ocupada por ar e água, torna-se saturada no contaminante (Fetter 1999). O contato do produto com o material (solo ou sedimento) pode proporcionar grande interação entre eles, na forma de sorção, evaporação, degradação ou migração do contaminante. Adicionalmente, a motivação para o presente estudo dedicar-se à zona vadosa decorre do fato do material dessa zona poder persistir contaminado, servindo de fonte secundária mesmo quando eliminada a fonte primária da contaminação (CETESB 2008). Em alguns casos é possível sanar o problema removendo-se o material. Entretanto, quando a remoção não é viável, outras formas de diminuição da concentração de contaminantes devem ser buscadas, pois o material pode continuar como uma fonte secundária, liberando lentamente contaminantes por um longo período de tempo (CETESB 2008).

Atualmente, existem várias técnicas para a redução da contaminação do material na zona vadosa, como bioremediação (Englert et al. 1993, Alvarez 2004), injeção de ar, injeção de óxidos, entre outras (Fetter 1999, Calabrese & Kostecki 1993, Cole 1994, Russel Boulding & Ginn 2004, EPA 1997, EPA 2006, Yang 2005). Essas técnicas têm sido aplicadas de forma rotineira, mas a interação do contaminante com os minerais constituintes do material nem sempre é entendida no contexto de uma determinada unidade geológica. Assim, espera-se que os resultados deste trabalho permitam avaliar como as propriedades mineralógicas desses argilominerais afetam sua capacidade de sorção (absorção, adsorção) e desorção, além de contribuir para o entendimento do comportamento e destino de contaminantes orgânicos em áreas sedimentares. A melhor compreensão dessas interações poderá proporcionar melhorias significativas no diagnóstico e remediação de áreas contaminadas e na destinação de materiais contaminados removidos. A pesquisa poderá ainda ser aplicada em outras áreas com condicionantes geológicos semelhantes, a exemplo da região do Vale do Rio Paraíba do Sul e da Cidade de Curitiba, no Estado do Paraná, ou em demais locais onde argilominerais esmectíticos sejam predominantes.

2 Objetivos

O objetivo geral desta pesquisa é o estudo laboratorial da interação, por meio de sorção e desorção, dos hidrocarbonetos gasolina comercial, benzeno, tolueno e xilenos (BTX) com os argilominerais esmectíticos da Formação Resende, no contexto da zona vadosa, na Bacia de São Paulo.

Como objetivos específicos pretende-se:

- caracterizar a composição mineralógica dos argilominerais esmectíticos da Formação Resende, utilizados nos testes laboratoriais;
- verificar se há absorção de gasolina e BTX pelos argilominerais esmectíticos por meio de teste de inchamento e análise por difração de raios X;
- medir a adsorção de gasolina e BTX pelos argilominerais esmectíticos em diferentes tempos de contato entre os contaminantes não diluídos e a amostra;
- medir a desorção de gasolina e BTX pelos argilominerais esmectíticos em diferentes tempos de evaporação;
- verificar se há mudanças nas capacidades de adsorção e desorção do sedimento em função da granulação (rocha total, frações silte e argila) e da composição mineralógica (maior ou menor proporção de argilomineral).

3 Levantamento bibliográfico

3.1 Contexto geológico regional

A Bacia de São Paulo integra o denominado Sistema de Rifts da Serra do Mar (Almeida 1976), posteriormente designado de Rift Continental do Sudeste do Brasil (RCSB) por Riccomini (1989), feição tectônica de idade cenozóica, desenvolvida entre as cidades de Tijucas do Sul, no Estado do Paraná, e a área submersa defronte a Macaé, no Estado do Rio de Janeiro, numa extensão de pouco mais de 900 km. Morfologicamente, o RCSB

apresenta-se como uma faixa estreita e deprimida, alongada segundo a direção ENE, seguindo a linha de costa atual, da qual dista em média cerca de 70 km, alcançando o Oceano Atlântico em suas terminações sudoeste e nordeste. O RCSB abrange mais de uma dezena de bacias sedimentares (Riccomini et al. 2004), sendo as principais, pelas suas dimensões, as bacias de Taubaté, São Paulo e Curitiba (Figura 3).

O embasamento do RCSB compreende gnaisses e migmatitos de idade arqueana a neoproterozóica do Cinturão Ribeira (Almeida et al. 1973), metassedimentos de natureza diversificada e metavulcânicas básicas pertencentes aos grupos São Roque e Serra do Itaberaba (Juliani 1993), ampla variedade litológica (gnaiesses, xistos, anfibolitos, quartzitos e rochas calciossilicatadas) agrupadas no Complexo Embu (Hasui & Sadowski 1976, Machado Filho et al. 1983), e suítes graníticas de idade neoproterozóica (Janasi & Ulbrich 1991). Estas rochas estão seccionadas por densa trama de zonas de cisalhamento, ativas até o final do Ciclo Brasileiro, no Cambro-Ordoviciano (Sadowski & Motidome 1987).

Numerosos corpos de rochas alcalinas eocretáceas a paleógenas ocorrem ao longo das bordas do rift (Riccomini et al. 2004), constituindo cerca de trinta intrusões isoladas e destacando-se, pelas suas dimensões, os maciços de Itatiaia (idade média K-Ar de 73 Ma, Lauar 1988) e Passa Quatro (idade K-Ar de 67 Ma, Sonoki & Garda 1988), compostos essencialmente por nefelina sienitos (Figura 3).

Figura 3 – Contexto geológico regional do Rift Continental do Sudeste do Brasil (RCSB) (Riccomini et al. 2004): 1) embasamento pré-cambriano; 2) rochas sedimentares paleozóicas da Bacia do Paraná; 3) rochas vulcânicas eocretáceas da Formação Serra Geral; 4) rochas relacionadas ao magmatismo alcalino mesozóico-cenozóico; 5) bacias cenozóicas do rift (1- Bacia de Itaboraí, 2- Graben de Barra de São João, 3- Bacia do Macacu, 4- Bacia de Volta Redonda, 5- Bacia de Resende, 6- Bacia de Taubaté, 7- Bacia de São Paulo, 8- Graben de Sete Barras, 9- Formação Pariquera-Açu, 10- Formação Alexandra e Graben de Guaraqueçaba, 11- Bacia de Curitiba, 12- Graben de Cananéia); 6) zonas de cisalhamento pré-cambrianas, em parte reativadas durante o Mesozóico e Cenozóico.

Durante o Paleógeno, zonas de cisalhamento neoproterozóicas de direção NE a E-W, reativadas inicialmente como falhas normais e posteriormente transcorrentes, permitiram a instalação e deformação das bacias que compõem o RCSB, incluindo a Bacia de São Paulo (Riccomini et al. 2004). A formação da depressão original do RCSB decorreu dos processos relacionados à abertura do Oceano Atlântico, quando as zonas de cisalhamento neoproterozóicas de direção NE a E-W do embasamento pré-cambriano foram reativadas como falhas normais no início do Paleógeno (Riccomini 1989). Posteriormente, a reativação dessas estruturas como falhas transcorrentes no Paleógeno e Neógeno levaram à separação das bacias que compõem o rift e à configuração atual (Riccomini et al. 2004).

3.2 A Bacia de São Paulo

A Bacia de São Paulo é um hemi-graben basculado para NNW, com borda norte retilínea controlada pela zona de cisalhamento Taxaquara-Jaguari e contatos irregulares com o embasamento cristalino pré-cambriano na borda sul (Riccomini et al. 2004) (Figura 4).

Segundo Riccomini & Coimbra (1992), os depósitos sedimentares paleógenos da Bacia de São Paulo apresentam área de distribuição muito irregular, com pouco mais de 1.000 km². Os sedimentos ocorrem entre Arujá e Embu-Guaçú, numa extensão de 75 km, e entre Santana e Santo André, com cerca de 25 km, respectivamente os eixos maior e menor da bacia. Outras ramificações, de pequena extensão em área, ocorrem para leste, passando por Mogi das Cruzes, Biritiba Mirim e alcançando os arredores de Salesópolis e, para o sul, até Engenheiro Marsillac. As maiores espessuras de sedimentos paleógenos encontram-se ao norte da área (região de Guarulhos), e a leste (Moóca, Tatuapé e Vila Formosa), onde ultrapassam os 170 m. No corpo principal de sedimentos da bacia, a espessura máxima contínua preservada atinge 290 m na sondagem nº 384 do Departamento de Águas e Energia Elétrica – DAEE, perfurada no bairro da Moóca (Takiya 1991). O preenchimento sedimentar paleógeno da bacia é representado pelo Grupo Taubaté, formado por depósitos continentais paleógenos das formações Resende, Tremembé e São Paulo, sendo recoberto, de forma presumivelmente discordante, pela Formação Itaquaquetuba, neógena (Riccomini 1989) (Figura 4).

A Formação Resende, unidade basal e lateral do Grupo Taubaté (Figura 5), de idade eocena-oligocena (Riccomini et al. 1983, Lima & Amador 1985, Yamamoto 1995), foi originalmente definida por Amador (1975) na bacia homônima, onde está localizada a sua seção-tipo. Na Bacia de São Paulo, a Formação Resende apresenta distribuição generalizada, compreendendo mais de 80% do seu preenchimento sedimentar (Riccomini 1989). A unidade é formada por fanglomerados e lamitos de leques aluviais, que gradam para depósitos arenosos de planície aluvial de rios entrelaçados.

A Formação Resende interdigita-se lateral e verticalmente com o sistema lacustre da Formação Tremembé (Figura 5), de idade oligocena (Riccomini et al. 1987, Lima & Melo, 1989), presente na parte centro-norte da Bacia de São Paulo (Melo et al. 1986, Riccomini & Coimbra 1992, Sant'Anna 1999), onde os depósitos essencialmente argilosos podem superar 60 m de espessura.

A Formação São Paulo corresponde a um sistema fluvial meandrante oligoceno que encerra a sedimentação do Grupo Taubaté (Figura 5), e cujos depósitos, predominantemente areno-argilosos, têm sua principal área de exposição no espigão central da Cidade de São Paulo, ao longo da Rua Heitor Penteado e das avenidas Doutor Arnaldo, Paulista, Vergueiro e Domingos de Moraes, em cotas superiores a 750-760 m e podendo atingir espessura da ordem de 70 m (Riccomini & Coimbra 1992).

Os depósitos areno-conglomeráticos do sistema fluvial entrelaçado da Formação Itaquaquetuba (Coimbra et al. 1983), de idade miocena (Yamamoto 1995), têm sua área-tipo na margem direita do Rio Tietê, em Itaquaquetuba, onde a formação possui

espessura máxima estimada de cerca de 50 m. Essa unidade apresenta-se com contatos ora erosivos, ora tectônicos, unicamente com rochas do embasamento pré-cambriano, não tendo sido, até o presente momento, verificada relação com o Grupo Taubaté (Figura 5).

Figura 4 – Mapa geológico da Bacia de São Paulo e porção sudoeste da Bacia de Taubaté (Riccomini et al. 2004): 1) embasamento pré-cambriano; 2) Formação Resende (sistema de leques aluviais proximais); 3) Formação Resende (sistema de leques aluviais medianos a distais associados a planície aluvial de rios entrelaçados); 4) Formação Tremembé; 5) Formação São Paulo; 6) Formação Itaquaquetuba; 7) sedimentos quaternários; 8) falhas cenozóicas, em parte reativadas do embasamento pré-cambriano. O traçado contínuo de cor laranja representa os limites do Município de São Paulo.

As unidades paleógenas do Grupo Taubaté predominam no substrato das zonas oeste, central e leste da Cidade de São Paulo (Figura 4), onde sustentam o relevo formado por morros e espigões relativamente baixos, em sua maior parte com 715 a 900 m de altitude, que caracterizam a Bacia de São Paulo no Planalto Paulistano (Almeida 1958). As rochas do embasamento pré-cambriano são dominantes, principalmente, nas zonas norte e sul da cidade, onde compõem porções mais elevadas do relevo.

Associações colúvio-aluviais, com espessuras de 4 a 5 m e idade pleistocena a holocena (Figura 5), apresentam distribuição relativamente restrita, acompanhando grosso modo a topografia atual (IPT 1986). Uma revisão e integração regional desses depósitos foram

apresentadas por Turcq & Melo (1989). A rede de drenagem atual flui para o Rio Tietê, o principal rio que cruza a área, onde coberturas aluviais quaternárias predominam e constituem os relevos mais baixos na Cidade de São Paulo (Figura 4).

Figura 5 – Quadro litoestratigráfico da Bacia de São Paulo (modificado de Riccomini et al. 2004). Letras: p - leques aluviais proximais; m-d - leques aluviais medianos a distais associados à planície aluvial de rios entrelaçados; ca - depósitos colúvio-aluviais; a - depósitos aluviais.

3.3 Formação Resende

A Formação Resende compreende um sistema de leques aluviais associados a planícies aluviais de rios entrelaçados originado durante a fase de instalação do RCSB, sendo representativa da sedimentação que acompanhou os eventos tectônicos geradores do rift (Riccomini 1989).

As principais litofácies da Formação Resende correspondem a diamictitos e conglomerados nas porções proximais do sistema de leques aluviais, e lamitos arenosos a argilosos nas posições distais, existindo a transição entre elas nas porções medianas dos leques. Arenitos grossos a médios, com estratificação cruzada acanalada de médio porte, são representativos da sedimentação em planície aluvial de rios entrelaçados. As fácies de diamictitos e conglomerados da Formação Resende situam-se nas posições basais e

laterais do rift, em estreita relação com as zonas de falhas que limitam as depressões, e as fácies de lamitos arenosos a argilosos e arenitos ocorrem nas porções mais interiores das bacias (Riccomini & Coimbra 1992).

Os depósitos de leques aluviais proximais incluem diamictitos e conglomerados com seixos, matacões e blocos angulosos a subarredondados, normalmente polimíticos, dispersos em matriz essencialmente lamítica a arenosa, de coloração no geral esverdeada quando não alterada. Apresentam gradação normal e inversa, ocorrendo acunhamento dos pacotes rumo às porções mais centrais da bacia. Rumo ao interior da depressão, esses sedimentos gradam para lamitos predominantemente arenosos de coloração esverdeada e arenitos de coloração esverdeada a esbranquiçada ou acinzentada, estes exibindo localmente estratificação cruzada acanalada de médio porte e níveis conglomeráticos com seixos constituídos predominantemente por quartzo e quartzito e mais localmente, feldspatos e rochas do embasamento. Estes arenitos constituem corpos de geometria tabular e dimensão métrica, depositados em rios entrelaçados (*braided*) e interdigitados com conglomerados e diamictitos proximais. Localmente podem ser observados corpos de extensão métrica e espessura decimétrica (até pouco mais de 1 m) constituídos, essencialmente, por arenitos de granulação média a grossa, mal selecionados, em meio a sedimentos essencialmente siltico-argilosos. Em outros casos, na parte oeste da Bacia de São Paulo (região do Bairro do Rio Pequeno), estes arenitos ocorrem sob a forma de extensos lençóis, com espessura métrica e estratificação cruzada acanalada, no topo de depósitos de lamitos (Riccomini et al. 2004).

Sant'Anna (1999) realizou o estudo mineralógico, geoquímico e genético dos argilominerais da Formação Resende, presente nas bacias de São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda, e da Formação Guabirotuba, unidade correlata na Bacia de Curitiba. A partir dos dados obtidos foi possível reconhecer a homogeneidade das composições mineralógica e geoquímica desses argilominerais no contexto regional. Predominam esmectitas e interestratificados illita-esmectita desordenados com alta proporção de esmectita (> 50%), exibindo forma de placas com bordas onduladas que evidenciam a origem detrítica. Esses argilominerais respondem pela coloração esverdeada dos sedimentos, em especial dos lamitos, onde predominam e associam-se a proporções menores, ainda que variáveis, de grãos de quartzo, feldspato, mica e minerais máficos (Suguio 1969, Sant'Anna 1999, Sant'Anna et al. 2003). Nos arenitos fluviais, os argilominerais esmectíticos constituem a matriz argilosa de infiltração que envolve os grãos de quartzo e feldspato do arcabouço (Goenopawiro 1997, Sant'Anna 1999). A origem dos argilominerais esmectíticos é atribuída a paleossolos formados pela alteração intempérica (intemperismo químico) das rochas do embasamento pré-cambriano, indicadas como as principais áreas fontes dos depósitos lamíticos da Formação Resende, a partir de análises isotópicas Sm/Nd de rocha total com idades modelo T_{DM} variando entre 1,7 e 2,2 Ga (Sant'Anna et al. 2003).

3.4 Definição, estrutura e classificação dos argilominerais

A conceituação do termo argilomineral esteve, por muitas décadas, intimamente relacionada e por vezes confundida com a definição do termo argila, este último uma designação usual para tamanho de partícula menor do que $2\mu\text{m}$ (Atterberg 1905) ou menor do que $4\mu\text{m}$ (Wentworth 1922). No entanto, como muitos tipos de minerais podem ocorrer em materiais naturais, especialmente solos e sedimentos, com tamanho argila (Velde 1992), o Comitê de Nomenclatura da AIPEA (*Association International pour l'Etude des Argiles*), reunido em 1972, em Madri, definiu o conceito de argilomineral como "argilominerais pertencem a família dos filossilicatos e contêm folhas tetraédricas bidimensionais e contínuas de composição T_2O_5 ($T = \text{Si, Al, Be} \dots$) com tetraedros ligados pela partilha de três vértices cada um, e com o quarto vértice apontando para qualquer

direção. As folhas tetraédricas estão ligadas às folhas octaédricas na unidade estrutural, ou a grupos de cátions coordenados, ou a cátions individuais (Bailey 1980).

Esta definição foi posteriormente rediscutida e Guggenheim & Martin (1995) relataram as decisões dos comitês de nomenclatura da AIPEA e da CMS (*Clay Minerals Society*), segundo as quais o termo argilomineral refere-se a minerais filossilicáticos e minerais que emprestam plasticidade à argila e que endurecem após ressecamento ou aquecimento. A ampliação da definição mineralógica de Bailey (1980), de forma a incluir o comportamento de argilas ricas em argilominerais, deve-se à franca predominância desses minerais na fração argila de solos e sedimentos (Velde 1995) e às várias possibilidades de emprego tecnológico desses materiais.

Assim, argilominerais são atualmente entendidos como substâncias minerais com características mineralógicas e propriedades tecnológicas definidas, ocorrentes como partículas de dimensões diminutas e que quimicamente correspondem a silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (Velde 1995, Bergaya & Lagaly 2006).

Uma das principais características dos argilominerais é sua estrutura em folhas, que podem ser tetraédricas ou octaédricas de acordo com o tipo de cavidade formada pelo arranjo aniônico. Íons de oxigênio e de hidroxila são os principais ânions da estrutura e os cátions mais comuns são silício e alumínio, nas cavidades tetraédricas, e alumínio, ferro e magnésio, nas octaédricas. Algumas definições importantes para a compreensão da estrutura e classificação dos argilominerais (Caillère et al. 1982, Velde 1992) são:

- plano de átomos: construção bidimensional definida por uma família de átomos (ex: plano basal de oxigênios);
- folha (tetraédrica ou octaédrica): sub-estrutura bidimensional formada pelas unidades tetraédricas ou octaédricas;
- camada: formada pela combinação das folhas, podendo ser uma camada do tipo 1:1 (formada pela superposição de uma folha tetraédrica a uma octaédrica) ou 2:1 (duas tetraédricas para uma octaédrica). Há ainda camadas do tipo 2:1:1, onde a quarta folha é do tipo octaédrica;
- materiais interlamelares: cátions, cátions hidratados, moléculas orgânicas, folhas e grupos octaédricos de hidróxidos;
- unidade estrutural: camada + material interlamelar.

A principal classificação dos argilominerais é efetuada em função da razão entre as folhas tetraédricas e octaédricas nas camadas, o que gera uma nomenclatura própria, na qual os argilominerais são enquadrados nos tipos camada 1:1, 2:1 ou 2:1:1 (Moore & Reynolds 1997) (Tabela 1). Grupos de argilominerais são definidos para os vários tipos, diferenciando-se pela magnitude da carga da camada, que pode variar de zero (eletricamente neutra devido ao balanceamento das cargas positivas e negativas) a aproximadamente 2,0 (com cargas negativas não balanceadas).

Tabela 1 – Classificação dos filossilicatos, com ênfase nos argilominerais (adaptado de Moore & Reynolds 1997).

Tipo de camada	Grupo	Subgrupo	Espécie
1:1	Serpentina-Caulinita (z ~ 0)	Serpentina (tr)	Crisotila, antigorita, lizardita, berthierine, odinite
		Caulinita (di)	Caulinita, dickita, nacrita, halloysita
	Talco-pirofilita (z ~ 0)	Talco (tr) Pirofilita	
	Esmeclita (z ~ 0,2-0,6)	Esmeclita (tr) Esmeclita (di)	Saponita, hectorita Montmorillonita, beidellita, nontronita
	Vermiculita (z ~ 0,6-0,9)	Vermiculita (tr) Vermiculita (di)	
2:1	Ilita (0,6 > z < 0,9)	Ilita (tr) Ilita (di)	Ilita, glauconita
	Mica (z ~ 1,0) (z ~ 2,0)	Mica (tr)	Biotita, flogopita, lepidolita
		Mica (di)	Muscovita, paragonita, margarita
	Clorita (z variável)	Clorita (tr, tr)	Donbassite
		Clorita (di, di)	Sudoite, cookeite
		Clorita (di, tr)	Sem exemplos conhecidos
		Clorita (tr, di)	
	Sepiolita – paligorskita	Fitas invertidas (com z variável)	

Tr – trioctaédrico; Di – dioctaédrico

Uma classificação em subgrupos é feita de acordo com o tipo de cátion presente na folha octaédrica, podendo existir argilominerais trioctaédricos, com todos os sítios octaédricos ocupados por cátions divalentes (em geral, Fe^{2+} , Mg^{2+}), e argilominerais dioctaédricos, com somente dois terços dos sítios ocupados por cátions trivalentes (comumente Al^{3+} , Fe^{3+}) (Tabela 2). A seguir, espécies de argilominerais são definidas para cada subgrupo em função de variações menores na estrutura ou composição química.

Tabela 2 – Ocupação dos sítios octaédricos (adaptado de Moore & Reynolds 1997).

Nome da Folha	Cátion	Cátion/Oxigênios	Sítios Ocupados
Trioctaédrica	Divalente	1:2	3 de 3
Dioctaédrica	Trivalente	1:3	2 de 3

3.5 Classificação do grupo das esmeclitas

Esmeclitas são argilominerais com camada do tipo 2:1, formada por duas folhas tetraédricas contendo normalmente silício e alumínio, que envolvem uma folha octaédrica contendo principalmente alumínio, magnésio e ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) (Figura 6) (Dixon 1989, Moore & Reynolds 1997). As esmeclitas formam um grupo com várias espécies de argilominerais agrupadas em dois subgrupos, um dioctaédrico e outro trioctaédrico (Tabela 1). Estas espécies diferenciam-se pelo tipo de cátion predominante na folha octaédrica. As espécies dioctaédricas são a montmorillonita (Al, Fe ou Mg), beidellita (Al) e nontronita (Fe), e as espécies trioctaédricas são a saponita (Mg, Fe) e a hectorita (Mg, Li), as quais apresentam carga variando de 0,2 a 0,6 (Brigatti et al. 2006).

Figura 6 – Poliedro tridimensional mostrando a estrutura idealizada de um argilomineral 2:1 (adaptado de Moore & Reynolds 1997). Legenda: esferas azuis grandes representam hidroxilas; esferas pretas grandes são oxigênios; esferas pretas pequenas são cátions nas cavidades tetraédricas; esferas vermelhas grandes são cátions nas cavidades octaédricas.

No espaço interlamelar das esmectitas podem acomodar-se moléculas de água coordenando cátions trocáveis (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) e moléculas orgânicas. O espaçamento entre as unidades estruturais (camada + material interlamelar) pode variar, sendo bem observado na espécie montmorillonita, que apresenta 12,5 Å quando o cátion interlamelar é o Na^+ , e 15,5 Å quando é Ca^{2+} . A substituição da água interlamelar por um composto orgânico, como etilenoglicol ou glicerol, expande a estrutura para 17-17,5 Å.

3.6 Formação dos argilominerais

No ciclo geológico, a formação e distribuição dos argilominerais estão restritas aos processos que ocorrem na parte superior da crosta terrestre, onde eles são abundantes (Velde 1995). Os processos geológicos envolvidos são o intemperismo, a sedimentação, a diagênese por soterramento e a alteração hidrotermal. Em decorrência desses processos, os argilominerais são abundantes em solos, sedimentos, rochas sedimentares e nas zonas de alteração hidrotermal, estando geralmente ausentes em rochas magmáticas e metamórficas (Weaver 1989).

As temperaturas de formação variam entre 4°C (fundo marinho) a 200°C (diagênese por soterramento), ainda que temperaturas próximas a 400°C possam ser atingidas em processos hidrotermais. O tempo requerido para a formação dos argilominerais pode variar de algumas horas, em experimentos laboratoriais e quando associados a intrusões ígneas, a centenas de milhares de anos em condições de diagênese por soterramento (Velde 1992). Assim, os campos de formação e estabilidade dos argilominerais dependem da temperatura e do tempo (de manutenção desta temperatura). A dimensão temporal é tão fundamental quanto a temperatura para a estabilidade e evolução dos argilominerais (Velde 1995).

O estudo dos processos formadores dos argilominerais mostra que estes se originam, principalmente, a partir de minerais preexistentes, por reações da crosta em contato com a hidrosfera ou atmosfera (Velde 1995). Assim, eles resultam da interação de uma rocha preexistente com uma solução aquosa. Os processos geoquímicos envolvidos são a dissolução ou recristalização do mineral original, que levam à formação dos argilominerais. Se água existe no meio, o sólido torna-se instável, levando à formação dos argilominerais, que é um processo incongruente, pois um sólido gera sólidos e materiais em solução. A magnitude da troca química será controlada pelos dois principais fatores determinantes da taxa de reação: temperatura e tempo.

Na crosta terrestre, os argilominerais são gerados principalmente pelo intemperismo químico atuante na superfície, sendo eles os principais constituintes dos solos. O grau de alteração dependerá da interação de vários fatores, que determinarão o tipo de mineral secundário formado, incluindo o clima (temperatura, umidade), o relevo (grau de drenagem ou confinamento) e a natureza da rocha-mãe (condiciona a seqüência de minerais formados).

No ambiente sedimentar, os argilominerais podem ser de origem detrítica ou autigênica, neste caso ser formado *in situ* pela diagênese (Chamley 1989, Weaver 1989). A partir da erosão da área fonte, os detríticos são transportados para o ambiente sedimentar, onde permanecerão como minerais herdados se forem estáveis frente às novas condições ou estarão sujeitos aos processos de transformação se instáveis (Millot 1970).

Os argilominerais esmectíticos constituintes dos lamitos da Formação Resende são de origem detrítica, tendo sido formados em paleossolos gerados pela alteração intempérica das rochas pré-cambrianas do embasamento do RCSB no início do Paleógeno, previamente à deposição da unidade. Os paleossolos esmectíticos foram transportados para os hemigrabens continentais por fluxos de lama em um sistema de leques aluviais durante o Eoceno-Oligoceno, época de deposição da Formação Resende (Sant'Anna et al. 2003).

3.7 Gasolina

A gasolina é um combustível líquido obtido pelo refino do petróleo, sendo composta basicamente por uma mistura de substâncias orgânicas com átomos de carbono e hidrogênio, denominadas hidrocarbonetos (IBP 2009).

Para a produção da gasolina são utilizados processos de refino em várias etapas, iniciando-se com a separação física denominada destilação, de onde são aproveitados a nafta e o gasóleo para a produção da gasolina. O gasóleo passa por um processo de craqueamento catalítico que modifica a estrutura das moléculas, de onde se obtém a nafta de craqueamento, que é misturada à nafta de destilação para a produção de gasolina. Dependendo do tipo de gasolina a ser obtido, outros processos mais sofisticados são empregados, tais como alquilação e reforma catalítica, sendo assim possível a obtenção de gasolinas de alto desempenho (IBP 2009).

No Brasil, a Petrobras produz e oferece às companhias distribuidoras a gasolina do tipo A, isenta de álcool anidro, que é a base de todas as gasolinas disponíveis nos postos revendedores. O álcool anidro é acrescentado à gasolina num percentual definido pelo Ministério da Agricultura e Abastecimento, em atendimento a Portaria ANP nº 309 (ANP 2001). A mistura é feita nas distribuidoras antes de chegar aos postos de serviços e pode ser usada em boa parte dos veículos no país. Assim, a gasolina vendida no território brasileiro é uma mistura de gasolina A (sem álcool) com cerca de 25% de álcool etílico anidro; essa porcentagem varia de acordo com a política energética, gerando a gasolina do tipo C. A adição de álcool combustível invalida a utilização da maioria dos modelos de contaminação por gasolina obtidos em outros países, devido ao efeito cossolvente do

etanol adicionado no Brasil (Trovão 2006). A adição do etanol, ao provocar o efeito cossolvente, reduz a espessura da fase livre e aumenta a solubilidade e a velocidade de deslocamento de plumas de gasolina, pois a menor viscosidade reduz a tensão interfacial e permite a invasão dos poros que não seriam preenchidos por gasolina pura, permitindo também a ocorrência de plumas com maior área (Oliveira & Pereira 2006).

Sendo a gasolina uma mistura complexa de hidrocarbonetos, há dificuldade na identificação de um vazamento pela quantificação individual de seus componentes. Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (em suas três formas, orto, para e meta), denominados compostos BTEX, são hidrocarbonetos monoaromáticos constituintes da gasolina, detectados em concentrações significativas, e que têm maior solubilidade em água, sendo utilizados como indicadores para se identificar e quantificar uma contaminação (Trovão 2006). A Tabela 3 apresenta as frações dos compostos BTX na composição da gasolina brasileira.

As características físico-químicas das gasolinas tipo A e tipo C, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e álcool são sintetizadas na Tabela 4. A partir desses dados é possível prever alguns comportamentos dos compostos utilizados nesse estudo. Como pode ser observado, a gasolina tipo A é insolúvel em água. Quando o etanol é adicionado a ela, esta passa a ter um $\text{Log } K_{ow}$ de 2,7, superior até ao do benzeno puro (2,13), ou seja, a gasolina comercializada no Brasil tem características únicas, com afirmam Finotti (2003) e Pereira (2003), não sendo possível a correlação direta com modelos utilizados em outros países.

Tabela 3 – Frações dos compostos BTX nas gasolinas brasileiras (Corseuil & Fernandes 1999).

Solutos	Gasolina tipo A			Gasolina tipo C		
	% vol.	% massa	Fração Molar	% vol.	% massa	Fração Molar
Benzeno	0,52	0,608	0,0078	0,42	0,494	0,0063
Tolueno	3,38	3,869	0,0420	2,72	3,144	0,0341
m,p-Xileno	3,96	4,697	0,0442	3,32	3,816	0,0359
o-Xileno	1,56	1,847	0,0170	1,28	1,501	0,0141

A gasolina tipo C, além do etanol, tem a presença de benzeno, tolueno e xilenos, sendo que cada um desses compostos tem um comportamento característico. O benzeno é o composto com maior solubilidade, maior volatilidade, sendo também pouco persistente (facilmente degradável), além de altamente tóxico e carcinogênico (CETESB 2001a). O tolueno é pouco solúvel, menos volátil que o benzeno, mediamente persistente, e sua carcinogenecidade não é comprovada (CETESB 2001b). Os xilenos são pouco voláteis, pouco persistentes, pouco móveis, tóxicos e sua carcinogenecidade não é comprovada (CETESB 2001c).

Tabela 4 – Características físico-químicas das gasolinas Tipo A e Tipo C, Benzeno, Tolueno, Xileno, Etilbenzeno e Álcool.

Propriedade	Gasolina tipo A ⁽¹⁾	Gasolina tipo C ⁽¹⁾	Benzeno ⁽²⁾	Tolueno ⁽²⁾	Xileno ⁽²⁾	Etilbenzeno ⁽⁴⁾	Álcool ⁽¹⁾
Natureza química	Hidrocarbonetos	Hidrocarbonetos e álcool	Hidrocarboneto Aromático	Hidrocarboneto Aromático	Hidrocarboneto Aromático	Hidrocarboneto Aromático	Etanol
Aparência	Líquido límpido	Líquido límpido	Líquido límpido	Líquido límpido	Líquido límpido	Líquido límpido	Líquido límpido
Cor	Amarelado	Amarelado	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor
Odor	Forte e característico	Forte e característico	Forte e característico, de gasolina	Característico relativamente agradável	Característico	Semelhante ao da gasolina	Característico
Pressão de vapor (kPa)	58,8	79	13,33	5,33	1,33	1,33	12,7
Densidade de vapor	4	-	2,7	3,18	3,7	3,66	-
Densidade (g/cm ³)	0,75	0,73 – 0,77	0,88	0,87	0,86	0,864	0,8093
Solubilidade em água (g/L)	Desprezível	Insolúvel	1,8	0,5	0,2	0,16	Solúvel
LogP _{ow}		2,7 ⁽³⁾	2,13	2,65	3,12	3,15	

Observações:

(1) – FISPQ – Petrobrás

(2) – FISPQ - Merck

(3) – FISPQ -Petrosul

(4) – FISPQ - Innova

LE – Limite de Explosividade

LogP_{ow} - Log da Partição Água Octanol

3.8 Interação de argilominerais esmectíticos com hidrocarbonetos

Os argilominerais são importantes por sua abundância na crosta terrestre e suas inúmeras possibilidades de utilização pelo homem (Velde 1992). Algumas características dos argilominerais como o tamanho, a forma e a área superficial da partícula são relevantes do ponto de vista ambiental, pois influenciam diretamente suas interações com várias substâncias químicas. Em geral, o maior potencial para interação com poluentes está associado à maior área superficial apresentada por argilominerais de granulação muito fina, em detrimento daqueles com granulação mais grossa, e com forma de placa, ao invés de formas acicular (*neddle*) ou laminar (*lath*) (Figura 7).

Figura 7 – Forma dos argilominerais (Velde, 1992)

No entanto, a propriedade mais importante dos argilominerais, notadamente dos esmectíticos, é a carga superficial, ou a atividade química de suas superfícies. Essa propriedade é devida a um déficit de carga nos argilominerais, causado por uma combinação de defeitos de crescimento, substituições catiônicas e quebras de ligações no retículo cristalino. O efeito é a produção de superfícies externas e internas carregadas negativamente (Velde 1995, Parker & Rae 1998). Essas superfícies tendem a atrair íons e moléculas polares para equilibrar suas cargas, interagindo com diversas substâncias, que podem ser água, compostos orgânicos ou inorgânicos.

A interação é regida por processos de sorção. Sorção é um termo geral utilizado para descrever a forma pela qual um composto químico move-se de uma fase (por exemplo, líquida ou gasosa) e acumula-se em outra (por exemplo, uma fase sólida). A sorção de compostos geralmente depende de vários fatores, incluindo a composição química e iônica e o pH da solução, e a natureza química e preparação dos argilominerais (Parker & Rae, 1998). Os processos pelos quais a sorção ocorre são chamados de adsorção e absorção, que são conjuntamente denominados de sorção e correspondem a (Santos 1989, Velde 1995) (Figura 8):

- adsorção - processo em que há a acumulação de espécies químicas em uma superfície, como a dos argilominerais;
- absorção - corresponde à incorporação de espécies químicas em uma outra fase, como a estrutura de um argilomineral.

Figura 8 - Ilustração de mecanismos de sorção (Parker & Rae 1998)

No ambiente, o principal efeito do déficit de carga nos argilominerais é relacionado à adsorção e absorção de espécies químicas, em muitos casos substâncias poluentes. São processos complexos que podem ser descritos como uma superfície carregada eletronegativamente e neutralizada por íons positivos oriundos, geralmente, de uma solução percolante. Os íons adsorvidos podem ser substituídos com relativa facilidade se há uma mudança na composição da solução, sendo mais raramente fortemente ligados à superfície da argila e dificilmente substituídos (Figura 9) (Parker & Rae 1998).

Figura 9 - Interação entre a superfície carregada negativamente dos argilominerais e íons em solução (Parker & Rae 1998).

As substituições de átomos de Si nas folhas tetraédricas por átomos de Al ou de átomos de Al por Mn, nas folhas octaédricas, são chamadas substituições isomórficas, já que não causam distorção da estrutura lamelar, por serem átomos de tamanhos similares. Essas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas dos argilominerais, que é compensada pela adsorção de cátions nas superfícies das camadas (Neumann 2000). Quando um líquido e seus íons dissolvidos entram em contato com os argilominerais, inicia-se a adsorção dos íons (Figura 10). A partir deste momento começam a ocorrer rearranjos em toda a estrutura, buscando o equilíbrio das cargas elétricas, levando os íons

(ou moléculas) a ocuparem os espaços interlamelares, ou seja, sendo absorvidos. Esses processos produzem novas mudanças no sistema sólido-líquido, que busca continuamente o equilíbrio.

Figura 10- Tempos de interação determinam forma de sorção (Neumann 2000).

A absorção é uma característica importante dos argilominerais, que ocorre quando a distância interplanar basal se expande além do seu limite original, de cerca de 10Å nas espécies expansíveis (Figura 11), como resultado da absorção de moléculas nos espaços interlamelares, podendo atingir até 19,5Å em algumas esmectitas, mas comumente alcançando 15Å com cálcio duplamente hidratado. Esse processo é também chamado de inchamento e decorre da presença de espaços negativos nos argilominerais, o que lhes dá a capacidade de reter íons trocáveis com vários níveis de hidratação, influenciando o inchar ou desinchar desses minerais (Velde 1995).

Figura 11- Mudança no espaçamento interlamelar da esmectita com a incorporação de moléculas absorvidas. A maior hidratação implica em um aumento do espaçamento (Velde 1995).

A capacidade de sorção de compostos é determinada pela capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais, que é diretamente relacionada ao pH e apresenta sua máxima sorbância em pH entre 1 e 5 (Parker & Rae 1998). A CTC é uma propriedade que pode ser quantificada pelo número de moles possíveis de serem fixados em 100 g de argila seca (Santos 1989). Os argilominerais do grupo da esmectita possuem uma alta capacidade de troca catiônica, da ordem de 80 a 150 meq/g (Velde 1995), sendo os argilominerais mais ativos química e fisicamente. A CTC de materiais ricos em argilominerais esmectíticos tem sido medida por um teste de desempenho de sorventes, normatizado pela *American Society for Testing and Materials Standards* (ASTM), onde diferentes sorventes são comparados (ASTM 2009). A Tabela 5 apresenta um teste de adsorção, onde diferentes hidrocarbonetos foram colocados em contato com bentonitas natural (de origem vulcânica) e experimental (expandida por tratamento em laboratório para servir como sorvente) (Pereira et al. 2005). Nota-se que as bentonitas naturais têm um

comportamento bastante semelhante para a maioria dos produtos testados. Já as experimentais apresentam um grande incremento em sua capacidade de adsorver os compostos orgânicos, característica desejada para usos ambientais.

Tabela 5 – Resultados de testes de adsorção com bentonita (Pereira et al. 2005).

Solvente	Adsorção (hidrocarboneto/argila (g/g))	
	Bentonita Natural	Bentonita Experimental
Gasolina	2,12	8,90
Diesel	2,16	3,57
Querosene	2,22	3,20
Tolueno	1,72	9,24

Se a solução líquida em contato com a superfície carregada eletronegativamente do argilomineral tem uma variação na quantidade de íons dissolvidos, pode ocorrer um incremento no processo vigente, ou uma mudança no processo de sorção, ou ainda o processo de desorção, caso a solução se torne pobre em íons. Desorção é o processo inverso da sorção, com o material sendo liberado da fase sólida. Um dos fatores mais importantes controlando o transporte e o destino de produtos químicos em solos e sedimentos no ambiente natural é o processo de sorção-desorção (Parker & Rae 1998).

Compostos orgânicos como a gasolina têm suas interações com os argilominerais regidas por mecanismos de adsorção e absorção (Parker & Rae 1998). Segundo Velde (1992), quando moléculas em solução aquosa estão em contato direto com a superfície dos argilominerais, há uma competição onde moléculas de água são substituídas por partículas orgânicas, ou vice-versa, dependendo da concentração da solução e da neutralidade da superfície da argila. Grandes ou longas, as moléculas orgânicas podem ser diretamente incorporadas nas estruturas, entre camadas sem cátions. As moléculas orgânicas são fixadas por ligações van der Waals ou pontes de hidrogênio. Ambos os tipos de ligação permitem certa mobilidade das moléculas por terem pouca força de ligação. Moléculas orgânicas longas e lineares tendem a se posicionar paralela ou perpendicularmente às camadas (Figura 12), enquanto moléculas não lineares podem assumir outras orientações dependendo dos espaços livres.

Figura 12– Moléculas lineares e não lineares incorporadas nos argilominerais (Sharmasarkar 2000).

Essa característica de interatividade com o meio em que se situa é inerente aos argilominerais e tem sido aproveitada, especialmente na remediação de locais impactados por hidrocarbonetos de petróleo e todos os seus derivados. O tratamento de locais

contaminados por hidrocarbonetos de petróleo é um contexto ilimitado de aplicações de argilominerais esmectíticos. Podem ser aplicados em um pequeno posto de abastecimento, com pequeno volume de contaminantes, ou a um enorme complexo petrolífero, com uma grande gama de contaminantes no solo (Vianna 2004). Assim, a importância dos argilominerais nos trabalhos de recuperação ou proteção de áreas que podem sofrer degradação é cada vez mais evidente e estudada.

A contaminação da água subterrânea por hidrocarbonetos de petróleo pode ocorrer por pequenos vazamentos ou grandes rupturas dos tanques de armazenamento subterrâneo. Pode ocorrer também, por vazamentos nas bombas de abastecimento, nas linhas que ligam as bombas aos tanques, ou ainda durante a descarga dos combustíveis para os tanques (Smith 2003). Pequenos vazamentos podem ocorrer por longos períodos antes de serem detectados, e o grande tempo de contato com o solo pode permitir a absorção (Figura 10) e a dissolução dos produtos poluentes, solúveis em água, como benzeno, tolueno, e xilenos. A presença desses produtos no solo local permite também a liberação contínua desses contaminantes por longo período de tempo (Furtado 2005). A contaminação gerada é transportada pela água subterrânea, e seu impacto sobre os aquíferos explorados é de grande importância. Em contrapartida, a contaminação gerada por grandes volumes de hidrocarbonetos pode resultar em uma fase líquida não aquosa (*Non Aqueous Phase Liquid* - NAPL), que pode migrar sobre a água subterrânea, na zona não saturada, contaminando amplas áreas. Argilominerais esmectíticos podem ser utilizados para ambos os tipos de contaminação, seja por uma fase diluída, seja por saturação do poluente. As características específicas de cada contaminante e argilomineral determinam sua maior ou menor eficácia.

Visando utilizações ambientais, há um grande número de trabalhos sobre pilarização e organofilização, tratamentos que incrementam as propriedades de interatividade, como expansibilidade e atividade química superficial, notadamente dos argilominerais do grupo das esmectitas (Leite et al. 2000, Pereira et al. 2005, entre outros). Nos Estados Unidos, argilominerais como esmectitas ou organobentonitas (nome comercial que denomina esmectitas modificadas para incrementar suas características de absorção) são utilizados para preencher as cavas onde serão instalados os sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC) com a finalidade de minimizar quaisquer vazamentos que porventura venham a ocorrer nesses sistemas (Smith 2003). Organobentonitas são argilominerais organofílicos, ou seja, com afinidades para absorver componentes orgânicos, sendo sintetizados geralmente pela introdução de íons de quaternário de amônio entre as folhas dos argilominerais (Ruiz-Hitzky & Meerbeek 2006). Geralmente argilominerais têm um comportamento que os faz inchar na presença de água e desinchar na presença de líquidos orgânicos não polares. Com o tratamento, as organobentonitas adquirem o comportamento inverso. Incham em presença de líquidos orgânicos não polares, e desincham na presença de água (Smith 2003). Atualmente, tanto no exterior quanto no Brasil há uma grande quantidade de pesquisas visando aprimorar as propriedades das organobentonitas, visando sua utilização em remediação de locais contaminados, por serem eficientes sorventes (Sharmasarkar 2000), ou ainda para utilização como material envoltório de preenchimento, em cavas de tanques de armazenamento subterrâneo (Smith 2003).

4 Materiais e métodos

4.1 Coleta de amostras

A coleta de amostras da Formação Resende foi efetuada em três frentes de obras da Companhia do Metropolitano de São Paulo (Metrô), na região da Vila Prudente, zona leste da Cidade de São Paulo, onde está em execução a extensão da Linha 2-Verde do metrô (Ana Rosa – Vila Prudente) (Figura 13).

Figura 13 – Traçado da Linha 2-Verde (Ana Rosa – Vila Prudente) do Metrô (Metrô 2009).

Duas frentes de obras amostradas localizam-se no túnel de ligação entre as futuras estações Sacomã e Tamanduateí, uma nas proximidades da Rua Bom Pastor (Figura 14A) e outra na Avenida Junta Provisórias (Figura 14B). A terceira frente situa-se em poço de serviços na Rua Cavour (Figura 14C).

Nesses locais foram coletadas amostras de lamitos argilosos da Formação Resende, as quais foram denominadas Bom Pastor (BP), Juntas Provisórias (JP) e Cavour (CA), em alusão aos nomes das ruas de acesso às obras visitadas. Dentre as litologias da Fm. Resende, optou-se por coletar lamitos argilosos devido à abundância em argilominerais esmectíticos, o que facilitaria as etapas posteriores do estudo. A coleta dos lamitos em frentes de obras recém abertas permitiu a obtenção de amostras inalteradas (frescas) ou

com pouca alteração. Na coleta, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos identificados e vedados para melhor conservação da umidade natural.

A Figura 15 apresenta os perfis geológicos dos locais de amostragem dos sedimentos da Formação Resende. Esses perfis foram elaborados a partir de dados de sondagens realizadas para as obras do Metrô. Os depósitos da Formação Resende compreendem camadas argilo-arenosas representativas da deposição de lamitos em porções distais de leques aluviais, que se intercalam a níveis arenosos de origem fluvial (Figura 16). Coberturas sedimentares de idade quaternária recobrem a Formação Resende e são sobrepostas por depósitos tecnogênicos. As amostras foram coletadas entre 20 e 25 metros de profundidade nas camadas lamosas.

Quando secos, os sedimentos apresentam cores distintas, sendo o lamito argiloso da Rua Bom Pastor de cor verde acinzentada, o lamito argiloso da Av. Juntas Provisórias de cor verde escuro acinzentado e o lamito argiloso da Rua Cavour de cor cinza. O sedimento da Rua Bom Pastor apresenta ainda planos de fraturamento encobertos por película de óxido de ferro de coloração amarronzada.

4.2 Caracterização das amostras

Previamente aos testes laboratoriais de interação dos argilominerais esmectíticos com hidrocarbonetos, foi realizada a caracterização das amostras de lamitos argilosos coletadas na Formação Resende, a partir de análises granulométrica, por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e química elementar CHN. Os procedimentos adotados em cada análise encontram-se descritos a seguir, destacando-se para cada uma delas a finalidade do seu emprego.

4.2.1 Análise granulométrica

Análises granulométricas foram realizadas para as amostras dos três locais amostrados na Bacia de São Paulo, visando a obtenção da distribuição do tamanho das partículas e classificação litológica dos sedimentos da Formação Resende, segundo Folk (1974). As análises foram realizadas via pipetagem e peneiramento, no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental (GSA) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP), seguindo procedimentos rotineiros. A execução constou da secagem e desagregação do material, seguido da pipetagem de alíquotas de 10ml das frações silte e argila em tempos e profundidades pré-determinados, e posterior secagem e pesagem da massa de cada alíquota. Após a pipetagem, o material restante foi elutriado para eliminação da fração fina e obtenção das frações mais grossas (cascalho e areia) por peneiramento.

4.2.2 Difração de raios X - DRX

A difração de raios X foi empregada para a caracterização mineralógica global dos sedimentos da Formação Resende, os quais foram analisados como rocha total e frações silte e argila, estas provenientes da preparação das amostras descrita no item 4.3.1. Para essas análises foi utilizado o Difratômetro Siemens D5000 instalado no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Geotectônica e Mineralogia do IGc-USP, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, 40kV, 40mA, e goniômetro em condições rotineiras com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo.

Figura 14– (A) Mapa com a localização da região amostrada na Bacia de São Paulo, na zona leste da Cidade de São Paulo. (B) Detalhe do mapa da figura anterior, com a localização das frentes de obras amostradas na Rua Bom Pastor, Avenida Juntas Provisórias e Rua Cavour. (C) Mapa do local de acesso à obra subterrânea na Rua Bom Pastor. (D) Foto do túnel subterrâneo escavado na Formação Resende, entre a Rua Bom Pastor e a Av. Juntas Provisórias. (E) Foto de frente de escavação na Formação Resende onde foi efetuada coleta de amostra. (F) Mapa do local de acesso à obra subterrânea na Av. Juntas Provisórias. (G) Foto do poço de acesso ao túnel subterrâneo sob a Av. Juntas Provisórias. (H) Mapa do local de acesso à obra subterrânea na Rua Cavour. (I) Foto de poço de emergência na futura estação Vila Prudente, nas proximidades da Rua Cavour, onde aflora a Formação Resende na base. (J) Foto do poço de serviços na Rua Cavour, onde aflora a Formação Resende na base e foi coletada amostra.

Figura 15 – Perfis geológicos da Formação Resende, com indicação do local de coleta de amostras.

A identificação mineralógica dos argilominerais foi realizada a partir de difratogramas de raios X das frações silte e argila, em seu estado natural (seca ao ar) e após tratamentos específicos como solvatação com etilenoglicol, por pelo menos 12 horas, e aquecimento a 490°C por 4 horas (e.g. Brindley & Brown 1980, Moore & Reynolds 1997).

Os resultados são apresentados em termos qualitativos para as espécies minerais identificadas. Para a interpretação e o tratamento gráfico dos difratogramas de raios X foi utilizado o software EVA, versão 1997, elaborado pela Siemens, contando com fichas de identificação do *Joint Committee on Power Diffraction Standards* (JCPDS). Os argilominerais foram identificados por comparação com difratogramas padrões disponíveis na literatura (e.g. Moore & Reynolds 1997).

Figura 16 – (A) Foto ilustrando frente de escavação na Formação Resende, onde foi efetuada coleta de amostra. (B) Detalhe de contato de camada de lamito e lente arenosa. (C) Detalhe de camada de lamito cinza amostrada.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Estudos por microscopia eletrônica de varredura com microanálise pontual por energia dispersiva acoplada (MEV/EDS) foram efetuados para a observação e obtenção de imagens da morfologia dos grãos individuais e da textura dos sedimentos, bem como a aquisição de dados químicos qualitativos para diferentes fases minerais. Para tanto, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura LE0440i do GSA do IGc-USP.

A preparação das amostras incluiu as etapas de secagem em estufa com temperatura controlada ($\sim 30^{\circ}\text{C}$), adesão de um fragmento de amostra indeformada com cerca de 3-5 mm sobre um suporte e metalização por carbono ou ouro.

4.2.4 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio - CHN

A análise química elementar de carbono total, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi empregada para a determinação dos teores desses elementos nas três amostras da Formação Resende coletadas na Bacia de São Paulo, as quais foram analisadas na forma de rocha total e frações silte e argila.

As determinações foram realizadas na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), sendo utilizado o analisador CHN 1000 marca LECO série 3082. Na metodologia utilizada, as amostras e suas duplicatas foram calcinadas a temperaturas superiores a 1.300°C e os gases provenientes dessa calcinação passaram através de detectores de infravermelho que quantificaram os elementos químicos carbono, hidrogênio e nitrogênio, sendo os resultados expressos em porcentagem de massa de CHN.

4.3 Ensaios de sorção e desorção

A interação de hidrocarbonetos com os argilominerais esmectíticos da Formação Resende foi estudada a partir de ensaios laboratoriais de sorção e desorção com as amostras de lamitos argilosos na forma de rocha total, fração silte ($< 62\mu\text{m}$) e fração argila ($< 2\mu\text{m}$), utilizando-se como contaminantes: gasolina comercial (tipo C), benzeno P.A., tolueno P.A. e xileno P.A. Esta interação foi estudada através de testes de absorção, adsorção e desorção, conforme descrito a seguir.

Para os ensaios de sorção e desorção, as amostras foram codificadas, de acordo com suas informações de origem, tipo de ensaio e contaminante empregado. A codificação gerou denominações do tipo **XXYZWKKK**, onde:

[XX] – refere-se ao local de coleta da amostra: BP - Bom Pastor, JP – Juntas Provisórias, CA - Cavour;

[Y] – nome do contaminante utilizado: G – gasolina, B - benzeno, T - tolueno, X – xileno;

[Z] – fração granulométrica analisada: T- rocha total, S - silte, A - argila;

[W] – tipo de ensaio realizado: S - sorção, D - desorção;

[KKK] – tempo de ensaio (ex.: 24H = 24 horas, 16D = 16 dias).

No total, foram ensaiadas 580 amostras e analisadas em laboratório para dosagem de BTEX 451 amostras (77% do total preparado), sendo 247 amostras referentes aos testes de adsorção e 204 aos testes de desorção. Sete amostras adicionais foram ensaiadas para o teste de absorção.

4.3.1 Preparação das amostras

Para os ensaios de sorção e desorção com rocha total dos lamitos da Formação Resende, as amostras foram inicialmente desagregadas manualmente em fragmentos com cerca de 3 cm e secas ao ar durante uma semana. Após a secagem, as amostras totais foram moídas em almofariz de ágata automatizado até passagem por peneira ABNT200 (0,075mm). Para evitar a pulverização excessiva das amostras, toda a moagem foi realizada em ciclos de 15 s, de modo que apenas cerca de 10% da massa total do material era passante na peneira de ABNT200, garantindo não haver excesso de moagem em cada ciclo.

As frações silte e argila dos lamitos da Formação Resende foram obtidas via pipetagem e centrifugação, segundo a Lei de Stokes. Primeiramente foi extraída a fração argila, a partir das seguintes etapas: 1) secagem das amostras totais em estufa com temperatura controlada a 45°C; 2) desagregação do material com água destilada, em almofariz de cerâmica com pistilo de borracha; 3) pipetagem e centrifugação da fração < 2µm. Do material restante, com partículas essencialmente maiores do que 2µm, foi pipetada e centrifugada a fração silte. As frações silte e argila, após centrifugadas, foram secas em estufa a 50°C por 48 h e posteriormente moídas em almofariz automático, até passagem em peneira ABNT200, garantido a homogeneização do material.

Alíquotas da rocha total e frações finas (silte e argila) de cada amostra de lamito foram destinadas à análise por difração de raios X descrita no item 4.2.2 e à dosagem dos teores de CHN (item 4.2.4), visando o controle mineralógico e do teor de matéria orgânica do material.

4.3.2 Teste de inchamento

Teste de inchamento foi efetuado para verificação de possível expansão interplanar dos argilominerais esmectíticos na interação com os hidrocarbonetos, o que indicaria absorção dos compostos orgânicos na estrutura.

Esse teste seguiu os procedimentos descritos por Pereira et al. (2005) e Vianna (2005), os quais são baseados no *Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners* (ASTM D 5890-95). Para tanto, alíquota de 1g de rocha total moída foi gradualmente adicionada a 50 ml de líquidos orgânicos (gasolina comercial, benzeno P.A., tolueno P.A. e xileno P.A.) contidos em recipientes graduados de 100 ml, sem agitação, em temperatura ambiente. Após 24 horas, foram medidos os volumes das amostras nas colunas graduadas. As dispersões foram agitadas e novas medidas foram realizadas após 24 horas. Os resultados volumétricos foram registrados em ml/g.

Após os testes de inchamento, as amostras ensaiadas foram analisadas por difração de raios X para confirmação da existência ou não de qualquer expansão do espaçamento basal. Para tanto, utilizou-se o difratômetro Rigaku DMAX 11000, pertencente à Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e operando com radiação CuK α , 40kV, 20mA e goniômetro com velocidade de 2°2 θ /minuto.

4.3.3 Teste de adsorção

A capacidade de adsorção dos argilominerais foi determinada em função da granulação do sedimento (rocha total, frações silte e argila) e do tempo de contato entre a amostra e o contaminante (gasolina comercial tipo C, benzeno P.A., tolueno P.A. e xileno P.A.). Os intervalos de tempo de contato foram de 30 minutos, 2, 6, 18 e 24 horas, e 4, 16, e 32 dias (Figura 17). Esse teste objetivou poder traçar o comportamento de adsorção. A exposição da amostra ao contaminante foi realizada como segue:

- 40 ml do contaminante a ser testado foram colocados em uma proveta de 50 ml;
- a seguir, 4g do pó passante na malha #200 ABNT de rocha total foram adicionados em porções de 0,1g ao contaminante, aguardando-se a deposição do material no fundo da proveta entre cada porção;
- a proveta foi completada com 10ml do líquido e lacrada.

O procedimento foi repetido para as frações silte e argila.

Após o tempo de contato pré-determinado, a amostra foi retirada da seguinte forma:

- a proveta foi drenada de todo o líquido livre;
- a fase livre residual do produto foi eliminada, deixando-se a amostra 30 minutos em ambiente adequadamente ventilado;
- a amostra foi envasada e lacrada em frasco apropriado à dosagem do contaminante por cromatografia gasosa em laboratório analítico especializado. Após o envase e até a entrega da amostra no laboratório para análise por cromatografia, o frasco foi preservado do calor ambiente, para evitar a perda de material volátil.

4.3.4 Teste de desorção

A desorção dos contaminantes (gasolina comercial tipo C, benzeno P.A., tolueno P.A. e xileno P.A.) pelos argilominerais foi determinada também em função da granulação do sedimento (rocha total, frações silte e argila) e do tempo de exposição da amostra ao ar livre. Os intervalos de tempo foram de 30 minutos, 2, 6, 18 e 24 horas, e 4, 16, e 32 dias, seguindo o roteiro da Figura 17. Esse teste visou determinar o tempo necessário para a amostra desorver o contaminante e poder traçar o comportamento de desorção.

Figura 17 – Roteiro dos ensaios de adsorção e desorção.

Para este ensaio, a amostra foi previamente colocada em contato com o contaminante por 24h para a interação entre eles. Com a amostra contaminada, o procedimento para desorção foi o seguinte:

- a proveta foi destampada e o líquido descartado;
- a amostra foi colocada em ambiente ventilado durante o tempo pré-determinado;

- findo o período, a amostra foi envasada em frasco lacrado para análise por cromatografia gasosa em laboratório especializado. Após o envase e até a entrega da amostra no laboratório, o frasco foi preservado do calor ambiente, para evitar a perda de material volátil.

4.3.5 Dosagem dos hidrocarbonetos

A dosagem dos hidrocarbonetos das amostras ensaiadas foi efetuada por cromatografia gasosa no laboratório Analytical Solutions, utilizando-se detector de fotoionização, sendo esse um método empregado para determinar compostos orgânicos voláteis em uma variedade de matrizes. Os compostos foram analisados utilizando-se a técnica de *headspace* para injeção no equipamento. Um programa de temperatura é usado no cromatógrafo a gás para separar os compostos orgânicos. As identificações são obtidas analisando-se padrões sob as mesmas condições utilizadas nas amostras e comparando-se os tempos de retenção no cromatógrafo. Informação confirmatória é obtida com a comparação relativa de dois detectores. Concentrações dos compostos identificados são medidas pela resposta relativa do composto ao padrão interno (EPA 2009).

Para envio das amostras ao laboratório, foi criada uma numeração sequencial, visando evitar a pronta identificação do tipo de contaminante utilizado, assegurando assim a qualidade dos resultados obtidos.

5 Resultados da caracterização das amostras

5.1 Análise Granulométrica

De acordo com a análise granulométrica realizada, a amostra de sedimento da Formação Resende proveniente da Rua Bom Pastor apresenta 94,84% de materiais pelíticos, sendo 64,26% de argila e 30,58% de silte. Não há cascalho e os 5,26% de massa de areia são distribuídos em 0,05% de areia muito grossa, 0,32% de areia grossa, 1,09% de areia média, 1,89% de areia fina e 1,81% de areia muito fina (Figura 18). No diagrama de Folk (1974) (Figura 19), classifica-se como um argilito.

Figura 18 – Distribuições granulométricas das amostras da Formação Resende coletadas em frentes de obra na Rua Bom Pastor (BP), na Av. Juntas Provisória (JP) e na Rua Cavour (CA).

A amostra da Formação Resende coletada na Avenida Juntas Provisórias apresenta 96% de materiais pelíticos, sendo 87% de argila e 9% de silte. Também não há cascalho e os 4% de massa correspondentes à fração areia são distribuídos em 0,14% de areia muito grossa, 0,63% de areia grossa, 0,97% de areia média, 1,54% de areia fina e 0,71% de areia

muito fina (Figura 18). O resultado plotado no diagrama de Folk (1974) classifica o sedimento como um argilito (Figura 19).

O sedimento amostrado na Rua Cavour apresenta 93,67% de massa de materiais pelíticos, sendo 64,32% de argila. Não há cascalho e os 5,26% de massa de areia são distribuídos em 0,09% de areia muito grossa, 0,41% de areia grossa, 1,33% de areia média, 2,26% de areia fina e 2,25% de areia muito fina (Figura 18). Foi classificado também como argilito no diagrama de Folk (1974) (Figura 19).

Do ponto de vista do ambiente sedimentar da Formação Resende, esses sedimentos, classificados pela análise granulométrica como argilitos, são entendidos como lamitos argilosos, devido ao processo deposicional envolvido em sua gênese, quando da deposição dos leques aluviais distais por corridas de lama.

Figura 19 – Diagrama de Folk (1974), com a classificação de rochas sedimentares contendo misturas de areia e lama (argila e silte) e sem cascalho. As esferas coloridas representam a distribuição granulométrica das amostras analisadas (vermelho – Bom Pastor, azul – Juntas Provisórias, verde – Cavour). Legenda: A – arenito, Aag – arenito argiloso, Al – arenito lamoso, As – arenito siltoso, Aga – argilito arenoso, La – lamito arenoso, Sa – siltito arenoso, Ag – argilito, L – lamito, S – siltito.

5.2 Difração de raios X

Análises por difração de raios X foram realizadas para as três amostras coletadas na Bacia de São Paulo e visaram à caracterização mineralógica global dos sedimentos da Formação Resende. Os difratogramas de raios X obtidos são apresentados da Figura 20 à Figura 28. Nestes gráficos estão assinaladas as principais reflexões usadas na identificação dos minerais, sendo indicado o respectivo valor de d em angstrom ($\text{\AA}$).

Nos difratogramas de rocha total, observa-se a presença de quartzo, principalmente nas amostras Bom Pastor e Cavour, além das reflexões basais da mica ($10\text{\AA}$ e $3,33\text{\AA}$), caulinita ($7,1\text{\AA}$) e argilomineral esmectítico ($\sim 15\text{\AA}$). As reflexões desses filossilicatos tornam-se mais intensas com a diminuição da granulação, indicando a concentração da fração argila a partir da preparação das amostras (item 4.3.1).

Caulinita ($d_{001} = 7,1\text{\AA}$ e $d_{002} = 3,57\text{\AA}$) e mica ($d_{001} = 10\text{\AA}$ e $d_{002} = 3,3\text{\AA}$) exibem reflexões basais em geral afiladas e com média a alta intensidade nos difratogramas das frações silte e argila naturais (secas ao ar) e solvatadas com etilenoglicol. As reflexões

basais 001 e 002 da caulinita desapareceram após aquecimento, confirmando sua identificação, e a reflexão 001 da mica manteve-se em $10\text{\AA}$.

O argilomineral esmectítico apresenta reflexão basal 001 variando de $15,6\text{\AA}$ a $16\text{\AA}$, com intensidade média e perfil alargado, nos gráficos da fração argila natural. Esta reflexão expande para $17,1\text{\AA}$ – $17,6\text{\AA}$ após solvatação e contrai para $10\text{\AA}$ após aquecimento, o que identifica a presença de esmectita. O perfil alargado da reflexão basal 001 sugere a presença de interestratificação desordenada de illita na estrutura do argilomineral, que, no entanto, contém grande proporção de esmectita ($> 50\%$), conforme sugere o valor de $17\text{\AA}$ da reflexão 001 após solvatação. Tendo em vista que as reflexões 002 ($\sim 8,5\text{\AA}$) e 003 ($\sim 5,6\text{\AA}$) do argilomineral não se caracterizaram nos difratogramas das amostras solvatadas, dificultando a distinção precisa entre esmectita pura e interestratificado I/S, esse argilomineral será doravante denominado esmectítico, devido à sua alta proporção em esmectita, conforme indicado pelo seu comportamento expansivo.

Na Figura 29 são apresentados os gráficos de rocha total e frações finas das três amostras (BP, JP, CA) de modo que possam ser comparadas as áreas das reflexões basais 001 dos filossilicatos. De modo estritamente qualitativo pode-se apontar que a fração silte do argilito coletado na Av. Juntas Provisórias contém a maior proporção de argilomineral esmectítico, quando comparada à fração silte das amostras BP e CA, que parecem conter proporções semelhantes desse mineral (Figura 29B). Mica e caulinita ocorrem em maior quantidade no silte da amostra BP e em proporções sucessivamente menores nas amostras JP e CA. Argilomineral esmectítico parece ocorrer em maior quantidade na fração argila da amostra CA, seguida das amostras JP e BP, esta última com a menor quantidade (Figura 29C). Mica existe em proporções iguais na fração argila das amostras BP e CA e inferior na amostra JP. Caulinita apresenta-se enriquecida na argila da amostra BP e com quantidades iguais nas amostras JP e CA.

Figura 20 – Difratogramas de raios X do argilito coletado na Rua Bom Pastor. Legenda: gráfico preto - rocha total; gráfico azul – fração silte natural (seca ao ar); gráfico vermelho – fração argila natural (seca ao ar).

Figura 21– Difrátogramas de raios X da fração silte do argilito coletado na Rua Bom Pastor. Legenda: gráfico preto – amostra natural (seca ao ar); gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.

Figura 22– Difrátogramas de raios X da fração argila do argilito coletado na Rua Bom Pastor. Legenda: gráfico preto – amostra natural; gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.

Figura 23 – Difratomogramas de raios X do argilito coletado na Av. Juntas Provisórias. Legenda: gráfico preto - rocha total; gráfico azul – fração silte natural; gráfico vermelho – fração argila natural.

Figura 24 – Difratomogramas de raios X da fração silte do argilito coletado na Av. Juntas Provisórias. Legenda: gráfico preto – amostra natural; gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.

Figura 25 – Difrátogramas de raios X da fração argila do argilito coletado na Av. Juntas Provisórias. Legenda: gráfico preto – amostra natural; gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.

Figura 26– Difrátogramas de raios X do argilito coletado na Rua Cavour. Legenda: gráfico preto - rocha total; gráfico azul – fração silte natural; gráfico vermelho – fração argila natural.

Figura 27 – Difratomogramas de raios X da fração silte do argilito coletado na Rua Cavour. Legenda: gráfico preto – amostra natural; gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.

Figura 28 – Difratomogramas de raios X da fração argila do argilito coletado na Rua Cavour. Legenda: gráfico preto – amostra natural; gráfico azul - amostra solvatada; gráfico vermelho – amostra aquecida.

Figura 29 – Comparação entre os difratogramas de raios X de rocha total (A), fração silte (B) e fração argila (C) das amostras de argilito da Formação Resende. Legenda: gráfico preto – amostra coletada na Rua Bom Pastor; gráfico vermelho – amostra coletada na Av. Juntas Provisórias; gráfico azul - amostra coletada na Rua Cavour.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 30 exibe a textura do argilito da Formação Resende coletado na Rua Bom Pastor, onde pode ser observada sua granulometria variada, com clastos de mica e quartzo distribuídos aleatoriamente na matriz, composta por argilominerais com forma de placa arredondada. Lepisferas de sílica foram também observadas preenchendo a porosidade na borda de grãos de silte e resultam da percolação de soluções, de provável natureza hidrotermal, à época de deposição da Formação Resende (Sant'Anna & Riccomini 2001).

O argilito da Formação Resende amostrado na Rua Juntas Provisórias (Figura 31) apresenta estrutura maciça e é composto por matriz argilosa detrítica contendo grãos de quartzo angulosos, com granulação silte. As placas de argilominerais constituintes da matriz possuem bordas corroídas, que evidenciam sua origem detrítica e seu desgaste por quebra durante o transporte da área fonte até o sítio deposicional.

O argilito da Rua Cavour (Figura 32) apresenta-se com aspecto bastante homogêneo e estrutura maciça, sendo composto por argilominerais com formas arredondadas.

5.4 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Os resultados obtidos na determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) das amostras da Formação Resende, na forma de rocha total e frações finas, são apresentados na Tabela 6. Os teores de CN em solos e sedimentos são normalmente oriundos de material orgânico particulado, que no caso das amostras da Formação Resende estaria presente em pequena proporção, conforme indicam os baixos conteúdos de carbono (0,2 a 0,37%). Os teores mais elevados de hidrogênio (0,72 a 1,79%) podem atribuídos à água estrutural dos argilominerais e óxidos de ferro hidratados, além de material orgânico.

Tabela 6 – Resultados das análises de CHN (% em massa).

Amostra	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
BP-T	0,28	1,19	ND
BP-S	0,2	0,72	ND
BP-A	0,28	1,65	ND
JP-T	0,37	1,63	ND
JP-S	0,25	1,5	ND
JP-A	0,32	1,79	ND
CA-T	0,21	1,1	ND
CA-S	0,28	0,79	ND

ND – não detectado

Figura 30– Imagens de MEV (sinal de elétrons secundários SE) do argilito coletado na Rua Bom Pastor. (A) Aspecto geral mostrando os grãos detríticos de quartzo (Q) e placa de mica (M), com granulação silte, imersos na matriz argilosa maciça. (B) Detalhe da matriz argilosa composta por placas arredondadas de argilomineral (seta preta). (C) Visão de lepisferas de sílica preenchendo a porosidade esparsa (seta preta). (D) Detalhe das lepisferas de sílica preenchendo paredes de cavidade ocupada anteriormente por grão detrítico (parte central da imagem).

Figura 31– Imagens de MEV (SE) do argilito coletado na Av. Juntas Provisórias. (A) Visão geral do argilito mostrando sua estrutura maciça. (B) Detalhe de grão de quartzo detrítico imerso na matriz argilosa. (C) Detalhe do empacotamento de argilominerais na matriz do argilito. (D) Detalhe mostrando as bordas corroídas e irregulares (vide seta preta) das placas de argilominerais constituintes da matriz do argilito.

Figura 32 - Imagens de MEV (SE) do argilito coletado na Rua Cavour. (A) Visão geral do argilito. (B) Detalhe das placas arredondadas (vide seta preta) de argilominerais constituintes da matriz do argilito.

6 Resultados dos ensaios de sorção e desorção

6.1 Testes de inchamento

Os testes de inchamento realizados para rocha total dos argilitos da Formação Resende não revelaram qualquer variação de volume das amostras testadas com os hidrocarbonetos gasolina comum, benzeno P.A., tolueno P.A. e xileno P.A.

Após a execução dos testes de inchamento, as amostras foram submetidas à análise por difração de raios X para confirmação de que não houve aumento no espaço interplanar. Essa confirmação foi obtida a partir da medição da reflexão basal 001 do argilomineral esmectítico, que se manteve em cerca de $15\text{\AA}$, na região de $5.0^\circ 2\theta$. Os difratogramas obtidos são apresentados na (Figura 33).

Figura 33 – Difrátogramas de raios X de rocha total dos argilitos da Formação Resende analisados pelo teste de inchamento. (A) Amostra BP, contaminada com gasolina, (B) Amostra BP, contaminada com tolueno, (C) Amostra BP, contaminada com xileno, (D) Amostra JP, contaminada com gasolina, (E) Amostra JP, contaminada com tolueno, (F) Amostra JP, contaminada com xileno, (G) Amostra CA, contaminada com tolueno.

6.2 Teste de adsorção

Os resultados das análises de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), realizadas por cromatografia gasosa a partir dos testes de adsorção com argilitos da Formação Resende, foram compilados em tabelas apresentadas no Anexo. Para a representação e análise dos dados, gráficos binários *tempo de contato x concentração de contaminante* foram elaborados para o conjunto de amostras testadas com gasolina comum, benzeno P.A., tolueno P.A. e xileno P.A. Devido à utilização de compostos orgânicos puros, os teores de o-xileno são em sua maioria não detectáveis, ou muito dispersos, de modo que não foram apresentados gráficos com esse composto.

6.2.1 Argilito coletado na Rua Bom Pastor

Gasolina

Os teores de BTEX medidos na rocha total e frações finas (silte e argila) do argilito da Formação Resende coletado em frente de obra nas vizinhanças da Rua Bom Pastor (amostra BP), após contaminação com gasolina no teste de adsorção, são apresentados nos gráficos da Figura 34. Nessa figura, apenas os teores de BTEX da fração argila testada com tempo de contato de 30 minutos não estão disponíveis.

Nos gráficos, nota-se que os teores de BTEX variam de forma similar ao longo dos tempos de contato. As concentrações de BTEX referentes aos tempos de 30 minutos e 2 horas são elevadas, decrescendo significativamente no tempo de 6 horas, sendo estas as menores encontradas. Nos tempos de 18h, 24h e 4 dias as concentrações aumentam progressivamente, seguindo-se nova queda em 16 dias. Há uma tendência de aumento para benzeno e xilenos e de estabilização para tolueno e etilbenzeno aos 32 dias. A observação dos gráficos mostra ainda que:

- as concentrações de BTEX na rocha total descrevem bem a variação encontrada, que se caracteriza por altos teores em 30 min. e 2h, seguido de decréscimo em 6h e 18h, posterior aumento em 24h e 4 dias, redução a 16 dias e tendência de aumento em 32 dias;
- a fração silte diferencia-se da rocha total por apresentar baixa concentração de BTEX em 30 minutos. No restante dos tempos, a fração silte também exibe baixos teores a 6h e 16 dias, aumento progressivo de 18h a 4 dias e aumento a 32 dias;
- a fração argila apresenta altos teores de BTEX após 2h de contato e baixos teores em 6h, seguido de aumento progressivo até 4 dias, quando atinge o máximo em TEX. Os teores referentes a 16 e 32 dias mantêm-se em elevação para benzeno e tendência de queda para TEX.

Quando comparados os dados de rocha total e frações finas em gráficos com escala logarítmica (Figura 35), nota-se que as concentrações de BTEX têm comportamentos similares, diferenciando-se mais claramente apenas em tempos mais longos (16 e 32 dias). No tempo de 16 dias, a argila apresenta teores maiores do que a rocha total e fração silte em pelo menos uma ordem de grandeza. Após 32 dias de contato, ambas as frações finas apresentam altos teores.

De modo geral, os teores de mp-xilenos tendem a ser mais elevados que os demais compostos, sendo seguido, em ordem decrescente, por tolueno, o-xileno, benzeno e etilbenzeno, tanto na rocha total quanto nas frações finas. Na rocha total, fração silte e fração argila, os teores variam, respectivamente:

- mp-xilenos: de 5.500 a 27.000 mg/kg, de 3.500 a 23.700 mg/kg, de 8.000 a 27.500 mg/kg

- tolueno: de 2.600 a 13.000 mg/kg, de 1.600 a 9.900 mg/kg, de 3.300 a 11.100 mg/kg
- o-xileno: de 1.700 a 9.200 mg/kg, de 1.500 a 7.200 mg/kg, de 2.200 a 8.300 mg/kg
- benzeno: de 600 a 6.200 mg/kg, de 190 a 11.000 mg/kg, de 720 a 6.900 mg/kg
- etilbenzeno de 800 a 5.200mg/kg, de 700 a 3.800 mg/kg, de 1.000 a 4.300 mg/kg

Benzeno, Tolueno, mp-Xilenos

As concentrações de benzeno, tolueno e mp-xilenos medidas a partir do teste de adsorção com rocha total e frações finas da amostra BP contaminadas com esses compostos puros são apresentadas na Figura 36, em função dos tempos de contato empregados.

Apesar de alguns dados estarem ausentes, nota-se o comportamento oscilatório das concentrações de BTX, com os maiores valores ocorrendo em tempos curtos (30 min., 2h), intermediários (18h, 24h e 4 dias) e longo (32 dias), enquanto os menores valores apresentam-se às 6h e 16 dias, tanto na rocha total como nas frações finas. Esse comportamento, visível no gráfico de mp-xilenos (Figura 36C), de modo geral, concorda com o encontrado para rocha total e frações finas da amostra BP contaminada com gasolina e analisada para xilenos (Figura 34D, Figura 34E).

Os teores de BTX são, geralmente, maiores do que os obtidos no teste de adsorção com gasolina, pois foram utilizados compostos puros. Há uma ampla variação na ordem de grandeza dos teores dos contaminantes, que apresentam-se na rocha total, fração silte e fração argila, respectivamente:

- benzeno: de 850 a 814.100 mg/kg, de 41.500 a 568.600 mg/kg, de 1.350 a 591.000 mg/kg
- tolueno: de 440 a 672.700 mg/kg, de 5,66 a 486.500 mg/kg, de 19.900 a 427.000 mg/kg
- xileno: de 30.200 a 1.200.000 mg/kg, de 14.330 a 845.400 mg/kg, de 17.550 a 912.300 mg/kg

Apesar da ampla variação e da ausência de alguns dados, nota-se que os teores apresentam certa coerência nas ordens de grandeza dos compostos nas frações analisadas.

Figura 34 – Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra BP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

Figura 35 – Gráfico logarítmico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), m-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra BP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

Figura 36 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de contato entre o CONTAMINANTE PURO e a amostra BP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

6.2.2 Argilito coletado na Avenida Juntas Provisórias

Gasolina

As concentrações de BTEX fornecidas pela rocha total e frações finas (silte e argila) do argilito da Formação Resende coletado em frente de obra na Avenida Juntas Provisórias (amostra JP), após contaminação com gasolina no teste de adsorção, são apresentadas na Figura 37. Dados referentes aos tempos de 30 minutos e 24 horas estão ausentes para rocha total. Os dados disponíveis para silte e argila mostram que:

- os teores de mp-xilenos tendem a ser mais elevados que os demais, seguidos, em ordem decrescente, por tolueno, o-xileno, etilbenzeno e benzeno na rocha total e fração silte. Na fração argila, a mesma ordem é seguida, invertendo-se apenas benzeno e etilbenzeno. Na rocha total, os teores de mp-xilenos variam de 5.700 a 23.200 mg/kg, tolueno de 2.400 a 11.400 mg/kg, o-xileno de 1.700 a 6.800 mg/kg, etilbenzeno de 800 a 4.300 mg/kg e benzeno de 600 a 4.800. Na fração silte, os teores de mp-xilenos variam de 2.200 a 21.800 mg/kg, tolueno de 900 a 11.300

mg/kg, o-xileno de 600 a 7.800 mg/kg, etilbenzeno de 300 a 4.400 mg/kg e benzeno de 130 a 5.500. Na fração argila, os teores de mp-xilenos variam de 5.550 a 22.000 mg/kg, tolueno de 2.800 a 11.000 mg/kg, o-xileno de 1.900 a 8.500 mg/kg, benzeno de 600 a 9.000 mg/kg e etilbenzeno de 900 a 4.200 mg/kg. Esses valores possuem ordem de grandeza semelhante aos identificados na rocha total e frações finas da amostra BP;

- na fração silte, as concentrações de BTEX referentes ao tempo de 30 minutos são inferiores àsquelas de 2 horas;
- na fração argila, as concentrações obtidas no tempo de 30 minutos, quando comparadas àsquelas de 2 horas, são inferiores para benzeno e superiores para TEX;
- em ambas as frações (silte e argila), as concentrações de BTEX de 6h e 18h são baixas;
- nas duas frações, benzeno apresenta altos teores em 4 dias e TEX em 24h e 4 dias;
- em ambas as frações finas há uma redução progressiva das concentrações de BTEX em 16 dias;
- as concentrações aos 32 dias são, geralmente, inferiores àsquelas de 16 dias na fração silte e superiores na fração argila.

Quando comparados os dados da rocha total e frações finas em gráficos com escala logarítmica (Figura 38), nota-se que as concentrações de BTEX têm comportamentos muito similares entre os tempos de 30 minutos e 4 dias, passando a diferenciar-se em 16 e 32 dias, quando a argila e a rocha total apresentam maiores teores do que a fração silte.

De modo geral, pode-se avaliar que a distribuição dos teores dos contaminantes na amostra JP é semelhante àquela na amostra BP (Figura 34), principalmente nas frações finas onde não há dados faltantes. A fração silte mantém baixas concentrações de BTEX após 6h e 16 dias de contato com os contaminantes em ambas as amostras (BP e JP). Os dados da fração argila diferenciam-se apenas pelo fato das maiores concentrações de TEX ocorrerem a 24 horas na amostra JP e a 4 dias na amostra BP.

Benzeno, Tolueno, mp-Xilenos

Os gráficos da Figura 39 apresentam as concentrações de benzeno, tolueno e mp-xilenos obtidas a partir do teste de adsorção da rocha total e frações finas da amostra JP com esses contaminantes puros.

Assim como observado na amostra BP, os teores de BTX são maiores do que os obtidos no teste com gasolina e apresentam ampla variação. Na rocha total, fração silte e fração argila, BTX varia, respectivamente:

- benzeno: de 250 a 491.000 mg/kg, de 78.400 a 622.500 mg/kg e de 9.500 a 624.000 mg/kg
- tolueno: de 2.300 a 398.000 mg/kg, de 19.200 a 730.500 mg/kg e de 44.000 a 570.100 mg/kg
- xileno: de 28.800 a 706.300 mg/kg, de 40.000 a 353.400 mg/kg e de 36.600 a 1.170.000 mg/kg

Figura 37 – Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra JP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

Figura 38 – Gráfico logarítmico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), m-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra JP (Legenda: azul - rocha total, vermelho - fração silte, verde - fração argila).

Apesar da ampla variação e da ausência de alguns dados, nota-se que os teores apresentam coerência nas ordens de grandeza dos compostos nas frações analisadas e são concordantes com aqueles obtidos para a rocha total e frações finas da amostra BP.

Utilizando-se como referência o gráfico da Figura 39B, observa-se o comportamento oscilatório da distribuição dos teores de tolueno na rocha total e frações finas, com menores valores em 18h e 16 dias. A concentração do contaminante (tolueno) é alta em curtos tempos de contato com a amostra (30 min.), decrescendo até atingir o mínimo em 18h, seguido de aumento progressivo até 4 dias, diminuição a 16 dias e aumento em 32 dias.

Figura 39 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de contato entre o CONTAMINANTE PURO e a amostra JP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

6.2.3 Argilito coletado na Rua Cavour

Gasolina

As concentrações de BTEX fornecidas pela rocha total e frações finas (silte e argila) do argilito da Formação Resende coletado em frente de obra na Rua Cavour (amostra CA), após o teste de adsorção com gasolina, são apresentadas na Figura 40. Nos gráficos, não

estão disponíveis as concentrações de BTEX da fração argila correspondentes aos tempos de 4 e 16 dias.

Assim como nas amostras BP e JP, os teores de mp-xilenos também tendem a ser mais elevados que os demais, seguido, em ordem decrescente, por tolueno, o-xileno, benzeno e etilbenzeno na rocha total e fração argila. Na fração silte, a mesma ordem é seguida, invertendo-se apenas etilbenzeno e benzeno. Na rocha total, fração silte e fração argila os teores de BTEX variam, respectivamente:

- mp-xilenos: de 5.500 a 18.500 mg/kg, de 4.500 a 16.800 mg/kg, de 7.500 a 28.200 mg/kg
- tolueno: de 1.500 a 9.100 mg/kg, de 1.500 a 8.000 mg/kg, de 3.300 a 13.100 mg/kg
- o-xileno: de 1.600 a 6.500 mg/kg, de 1.400 a 5.500mg/kg, de 2.200 a 9.000mg/kg
- benzeno de 250 a 4.600 mg/kg, de 230 a 3.600 mg/kg, de 800 a 7.600 mg/kg
- etilbenzeno de 730 a 3.600 mg/kg, de 620 a 3.200 mg/kg, de 1.000 a 5.000 mg/kg

Esses valores concordam em ordem de grandeza com aqueles identificados para a amostra BP, tanto na rocha total quanto nas frações finas.

As distribuições dos teores dos compostos nos tempos de contato com a rocha total e a fração silte são muito semelhantes entre si. Há teores de BTEX mais elevados para tempos de 30 minutos e 2 horas, seguido de queda dos valores entre 6 e 18 horas, voltando a aumentar em 24 horas e 4 dias, nova diminuição em 16 dias e aumento dos teores em 32 dias. Esse comportamento é também similar ao observado para a rocha total da amostra BP (Figura 34) e as frações silte e argila da amostra JP (Figura 37). A fração argila da amostra CA apresenta teores elevados de BTEX após 30 minutos de contato, que decrescem até 18h, e voltam a aumentar nos tempos de 24h e 32 dias.

Em gráficos com escala logarítmica (Figura 41) nota-se a semelhança na escala de valores das concentrações dos contaminantes entre a rocha total e as frações finas, além das menores concentrações nos tempos de 6 horas, 18 horas e 16 dias.

Benzeno, Tolueno, mp-Xilenos

Os gráficos da Figura 42 apresentam as concentrações de benzeno, tolueno e mp-xilenos obtidas a partir do teste de adsorção desses contaminantes puros na rocha total e frações finas da amostra CA.

Apesar da ausência de alguns dados, o que torna a distribuição muito dispersa, nota-se, no conjunto dos gráficos, que os teores são baixos em 16 dias e altos em tempos curtos (30min) e longos (24h, 4 dias e 32 dias).

Os teores de BTX apresentam também ampla variação. Os teores de benzeno variam de 350 a 560.000 mg/kg na rocha total, de 4,10 a 822.200 mg/kg na fração silte e de 76.600 a 557.300 mg/kg na fração argila. Tolueno ocorre de 48.000 a 208.200 mg/kg na rocha total, de 55.000 a 299.000 mg/kg na fração silte e de 28.600 a 602.000 mg/kg na fração argila. Xileno varia de 28.500 a 600.000 mg/kg na rocha total, de 24.500 a 350.000 mg/kg na fração silte e de 19.600 a 654.500 mg/kg na fração argila. Apesar da ampla variação e da ausência de alguns dados, nota-se que os teores apresentam coerência nas ordens de grandeza dos compostos nas frações analisadas e são concordantes com aqueles obtidos para a rocha total e frações finas da amostra BP.

Figura 40 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra CA (Legenda: azul - rocha total, vermelho - fração silte, verde - fração argila).

Figura 41 – Gráfico logarítmico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mpxilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de contato entre GASOLINA e a amostra CA (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

Figura 42 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de contato entre o CONTAMINANTE PURO e a amostra CA (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

6.3 Teste de desorção

Os resultados das análises de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), realizadas por cromatografia gasosa a partir dos testes de desorção (item 4.3.4) com argilitos da Formação Resende, foram compilados em tabelas apresentadas no Anexo. Para a representação e análise dos dados, gráficos binários *tempo de desorção x concentração de contaminante* foram elaborados para o conjunto de amostras testadas com gasolina comum, benzeno P.A., tolueno P.A. e xileno P.A. Os teores de o-xileno não foram apresentados em gráficos pelo fato de não serem, em sua maioria, detectáveis ou estarem muito dispersos, devido à utilização de compostos orgânicos puros.

6.3.1 Argilito coletado na Rua Bom Pastor

Gasolina

Os teores de BTEX medidos na rocha total e frações finas (silte e argila) do argilito da Formação Resende coletado em frente de obra nas vizinhanças da Rua Bom Pastor (amostra BP), após o teste de desorção com gasolina, são apresentados na Figura 43.

Nesses gráficos, nota-se que as mais altas concentrações de BTEX ainda retidas pela rocha total e frações finas ocorrem às 24h de desorção do contaminante (gasolina comum). Concentrações de BTEX inferiores ocorrem em tempos menores (6h e 18h) e maiores (4 e 16 dias). Aos 32 dias de desorção, as concentrações decrescem significativamente, inclusive para mp-xilenos (Figura 43D), ainda que a amostra permaneça contaminada.

Benzeno, Tolueno, mp-Xilenos

Os gráficos da Figura 44 apresentam as concentrações de benzeno, tolueno e mp-xilenos obtidas a partir do teste de desorção desses contaminantes puros pela rocha total e frações finas da amostra BP. Essas concentrações são superiores às encontradas após o teste de desorção com gasolina comum, tanto na rocha total quanto nas frações finas.

Os dados obtidos para xileno mostram o comportamento oscilatório do teor do contaminante na rocha total e frações finas, que retêm altas concentrações após 2h, 18h e 32 dias de desorção. Concentrações menores foram encontradas para 6h, 4 e 16 dias de desorção.

Figura 43- Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de desorção de GASOLINA na amostra BP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

Figura 44 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de desorção do CONTAMINANTE PURO na amostra BP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

6.3.2 Argilito coletado na Avenida Juntas Provisórias

Gasolina

Os teores de BTEX medidos na rocha total e frações finas (silte e argila) do argilito da Formação Resende coletado em frente de obra na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), após o teste de desorção com gasolina, são apresentados na Figura 45.

As mais altas concentrações de BTEX ainda retidas pela rocha total e frações finas ocorrem após 24h e 4 dias de desorção. Concentrações de BTEX inferiores estão presentes em tempos menores (6h e 18h) maiores (16 e 32 dias). De modo geral, esse comportamento é muito similar ao descrito para a amostra BP.

Figura 45 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de desorção de gasolina na amostra JP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

Benzeno, Tolueno, mp-Xilenos

A Figura 46 apresenta as concentrações de benzeno, tolueno e mp-xilenos obtidas a partir do teste de desorção desses contaminantes puros pela rocha total e frações finas da amostra JP. Ressalta-se as altas concentrações de BTX ainda retidas após 4 dias de desorção, tanto pela rocha total quanto pelas frações finas. Teores inferiores ocorrem em tempos de desorção de 2h, 6h, 4, 16 e 32 dias. Essa distribuição dos teores é coerente com o comportamento descrito anteriormente para a amostra BP.

Figura 46 – Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de desorção do CONTAMINANTE PURO na amostra JP (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

6.3.3 Argilito coletado na Rua Cavour

Gasolina

A Figura 47 apresenta os dados de BTEX obtidos no teste de desorção de gasolina pelo argilito da Formação Resende coletado na Rua Cavour (amostra CA), testado na forma de rocha total e frações finas.

Os dados tendem a acompanhar o comportamento descrito para as amostras BP e JP. Destacam-se as altas concentrações de BTEX após 24 horas de desorção. Concentrações inferiores ocorrem em tempos mais curtos (6h e 18h) e mais longos (16 e 32 dias), sendo estas as menores encontradas.

Figura 47 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B), etilbenzeno (C), mp-xilenos (D) e o-xileno (E) em função do tempo de desorção de GASOLINA e a amostra CA (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

Benzeno, Tolueno, mp-Xilenos

A Figura 48 apresenta as concentrações de benzeno, tolueno e mp-xilenos obtidas a partir do teste de desorção desses contaminantes puros pela rocha total e frações finas da amostra CA.

Os dados são relativamente dispersos, mas o comportamento da amostra contaminada com xilenos e tempo de desorção de 18 horas segue a tendência já observada para as amostras BP e JP, tendo teores menores em tempos mais curtos.

Figura 48 - Gráfico da variação da concentração de benzeno (A), tolueno (B) e mp-xilenos (C) em função do tempo de desorção do CONTAMINANTE PURO na amostra CA (Legenda: azul - rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

7 Discussão dos resultados

7.1 Características físico-químicas dos sedimentos

Os dados granulométricos e mineralógicos obtidos para as três amostras de sedimentos da Formação Resende, provenientes de frentes de obras do Metrô na zona leste da Cidade de São Paulo, confirmam a relativa homogeneidade da unidade na Bacia de São Paulo, conforme anteriormente apontado por outros autores (e.g. Sant'Anna 1999).

Coletadas em locais distintos, ainda que próximos, as três amostras são classificadas como argilitos a partir das análises granulométricas. As variações encontradas na composição dos clastos mostram que a amostra JP apresenta a maior concentração de argila (87%), enquanto as amostras BP e CA contêm proporções semelhantes de argila (64%), silte (31%) e frações arenosas (5%).

Quando observadas ao MEV, nota-se a estrutura maciça da matriz argilosa das três amostras (BP, JP, CA), sendo também nítido o caráter detrítico dos argilominerais, conforme evidenciado pelas bordas corroídas das placas, o que é atribuído ao transporte da área fonte até o sítio deposicional.

Os resultados da difração de raios X mostram ser bastante semelhantes as composições mineralógicas dos sedimentos estudados, com a presença de quartzo, mica, caulinita e argilomineral esmectítico nos difratogramas das amostras totais. As reflexões dos filossilicatos (caulinita, mica e esmectita) tornam-se mais evidentes nos difratogramas da fração argila, onde quartzo está ausente ou em proporção próxima ao limite de detecção do equipamento (~ 5%). Variações nas proporções desses filossilicatos são possivelmente existentes nas frações finas das três amostras, podendo ser apresentadas apenas qualitativamente.

A análise elementar de carbono revelou o baixo conteúdo em matéria orgânica dos sedimentos da Formação Resende, conforme esperado para esse tipo de material (e.g. Piwoni & Banerjee 1989).

7.2 Ensaios de sorção e desorção

7.2.1 Teste de absorção

O ensaio de sorção por meio do teste de inchamento visou verificar a ocorrência do fenômeno de absorção, comum às esmectitas, após contato com compostos orgânicos. Das três amostras ensaiadas da Formação Resende, nenhuma apresentou sinais de inchamento. Os difratogramas de raios X das amostras usadas nesse teste mostraram que não houve variação significativa da distância interplanar, caracterizando a ausência de absorção dos contaminantes (gasolina comum e BTX) pelo argilomineral esmectítico. Entende-se que a entrada de moléculas orgânicas no espaço interlamelar pelo mecanismo da absorção provocaria aumento no espaçamento interlamelar (Parker & Rae 1998). O comportamento absorvente de argilas esmectíticas naturais, de composição sódica e cálcica, tem sido há muito descrito na literatura. O uso dessas argilas data dos romanos antigos, que as empregavam como absorventes naturais de gorduras em tecidos, sendo denominadas de terras fuller (Robertson 1986, Santos 1989). No Brasil, os depósitos argilosos esmectíticos da Formação Tremembé, presente na porção central da Bacia de Taubaté, já foram classificados como terras fuller com poder descorante natural (Santos 1963), para óleos vegetais (Zandonadi 1972), ainda que de baixo rendimento (Santos 1989). Riccomini et al. (1994) atribuíram esse baixo rendimento à origem detrítica dos argilominerais esmectíticos da Formação Tremembé.

A gasolina brasileira tem a particularidade de possuir 25% de álcool etílico em sua composição (IBP 2009), o que segundo as regras de co-solvência, tornaria mais fácil a mistura entre água e gasolina. Entretanto, não foram observadas evidências desse mecanismo facilitador da entrada da gasolina na estrutura lamelar dos argilominerais esmectíticos da Formação Resende.

O espaço interlamelar das esmectitas é geralmente preenchido por alguns íons e água. A gasolina e demais compostos utilizados neste trabalho são imiscíveis ou muito pouco solúveis em água. Provavelmente, a água interlamelar forma um tampão, pois os

compostos a repelem devido a seus valores de partição água-octanol, impedindo ou retardando a entrada da gasolina e demais compostos nesse espaço.

7.2.2 Teste de absorção

Adsorção

As altas concentrações de BTEX obtidas para rochas totais e frações finas confirmam que os sedimentos da Formação Resende foram contaminados e que a adsorção é o principal mecanismo de sorção atuante na interação dos contaminantes orgânicos (BTEX) com os argilominerais esmectíticos, durante os ensaios. De acordo com (Velde 1992), por esse mecanismo, o contaminante fica aderido à superfície das placas de argilominerais por ligações fracas do tipo van der Waals e pontes de hidrogênio, que permitem a adesão e soltura rápida dos compostos.

Os resultados do ensaio de adsorção mostram que há um padrão de distribuição dos teores de contaminantes (BTEX) em função do tempo de contato do composto orgânico com a amostra, seja rocha total ou frações finas. É possível distinguir quatro períodos principais, que se diferenciam pelos teores de contaminantes adsorvidos na rocha total e frações finas das três amostras (BP, JP, CA), conforme segue:

- entre 30 minutos e 2 horas com teores elevados;
- entre 6 horas e 18 horas com baixos teores;
- entre 24 horas e 4 dias com teores elevados;
- em 16 dias, com baixos teores, e 32 dias variável mas com tendência de elevação.

O comportamento identificado pode ser analisado em função de quatro fatores principais: a fração granulométrica e a composição mineralógica da amostra, o tempo de contato amostra/contaminante e o tipo de contaminante, conforme apresentado na Figura 49.

Figura 49 – Fatores considerados na avaliação integrada dos dados químicos.

Os dados da Figura 34, Figura 37 e Figura 40 indicam que esse padrão ocorre independentemente do tipo de contaminante utilizado e da escala de teores medidos. O padrão é também independente da fração granulométrica, tendo sido observado:

- na rocha total e fração argila da amostra BP. A fração silte diferencia-se apenas por baixos teores no tempo de 30 minutos;
- nas frações finas (silte e argila) da amostra JP;
- na rocha total e fração silte da amostra CA. A fração argila não está plenamente caracterizada devido à ausência de alguns dados.

Adicionalmente, o fato de o padrão ter sido observado na fração silte das três amostras (BP, JP, CA) e na fração argila das amostras BP e JP indica que diferenças mineralógicas quaisquer entre as amostras não influenciaram essa variação. Assim, esse padrão pode ser relacionado ao processo de sorbância, no qual o tempo de contato entre a amostra e o contaminante tem importância fundamental. Estudos com amostras de solos e sedimentos superficiais e subsuperficiais (e.g. Karickhoff et al. 1979, Piwoni & Banerjee 1989, Donahue et al. 1999) já apontaram o papel controlador do tempo de contato amostra/contaminante na sorção e desorção. Nesse estudo, não foi considerada a água intergranular do sedimento, pois essa foi eliminada no processamento das amostras. Em condições naturais, acredita-se que a água intergranular do sedimento na zona vadosa causaria variações, e menor homogeneidade nos tempos de adsorção dos compostos, pois a interação com os argilominerais seria muito mais complexa pelo mecanismo descrito por Parker & Rae (1998).

A rocha total e frações finas das três amostras da Formação Resende (BP, JP, CA) seguem, de modo geral, o padrão descrito acima, o qual é bem observado na Figura 34. No entanto, os gráficos logarítmicos (Figura 35, Figura 38 e Figura 41) mostram que a maior variação ocorre na fração silte, que exibe oscilação dos teores de BTEX ao longo de todo o período de tempo analisado (30 minutos a 32 dias). Em todos os tempos de contato com o contaminante, registram-se oscilações de cerca de uma ordem de grandeza, o que pode dever-se ao caráter menos reativo do silte, em função da menor proporção de partículas finas, e facilidade de liberação dos orgânicos adsorvidos. Por outro lado, a fração argila apresenta oscilação das concentrações principalmente em curtos períodos de tempo de contato com o contaminante, em geral até 18 horas, e sempre inferiores a uma ordem de grandeza. A partir de 24 horas a concentração tende a se estabilizar para TEX e segue tendência de aumento para benzeno.

A análise e interpretação da variação dos teores de BTEX podem ser também realizadas para conjuntos de resultados relacionados, sem perda significativa de informação, evitando a interpretação do dado individual e minimizando a influência de dados incompletos. Assim, na Tabela 7 são apresentados os teores médios dos compostos BTEX obtidos para rocha total e frações finas (silte e argila) de cada amostra (BP, JP, CA) contaminada com gasolina e ensaiada pelo teste de adsorção. Os teores médios representam a média aritmética simples das concentrações de BTEX obtidas para todos os tempos de ensaio (30 minutos a 32 dias). O gráfico da Figura 50 apresenta as médias da Tabela 7 de forma que comparações entre as concentrações de contaminantes adsorvidos nas amostras BP, JP e CA possam ser discutidas.

Tabela 7 – Teores médios de BTEX (mg/kg) obtidos a partir do teste de adsorção com gasolina.

Amostra		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	mp-Xilenos	o-Xileno
BP	Rocha total	2.556,45	7.049,90	2.486,28	12.997,13	4.752,61
	Silte	3.313,45	6.323,76	2.315,13	13.133,12	4.381,81
	Argila	3.484,71	8.328,81	2.986,22	17.473,53	5.622,56
JP	Rocha total	2.405,80	6.929,12	2.557,57	13.329,89	4.811,10
	Silte	2.155,66	5.902,98	2.246,70	11.996,99	4.148,89
	Argila	3.764,64	7.796,20	2.691,07	14.284,12	5.056,64
CA	Rocha total	2.545,88	5.567,52	2.007,26	10.789,13	3.820,46
	Silte	1.565,83	5.227,53	2.042,27	10.839,53	3.763,04
	Argila	3.991,82	8.650,70	3.066,23	17.318,05	5.911,05

Os dados analíticos mostram-se geralmente consistentes e coerentes, sendo possível a discussão de comportamentos comuns a todas as amostras:

- benzeno e etilbenzeno apresentam-se com concentrações menores, em um intervalo bastante próximo, enquanto tolueno e xilenos ocorrem com concentrações mais elevadas na rocha total e frações finas das três amostras da Formação Resende contaminadas com gasolina. Como já apontado na apresentação dos dados (item 6.2), em ordem decrescente de teores adsorvidos, encontram-se mp-xilenos, com as maiores concentrações na rocha total e frações finas, seguidos de tolueno, o-xileno, benzeno e etilbenzeno. Esse comportamento é atribuído às características físico-químicas dos contaminantes. Esse comportamento reflete, provavelmente, o fato dos xilenos e tolueno serem compostos orgânicos menos voláteis (Tabela 4) e estarem em maior quantidade que o benzeno na gasolina (Tabela 3).
- as três amostras (BP, JP, CA) adsorveram cada contaminante em quantidades com a mesma ordem de grandeza, indicando que, apesar de diferenças granulométricas e mineralógicas locais, esses sedimentos comportam-se na média da mesma forma, como reflexo de sua homogeneidade em pequena escala. Nesse sentido, os teores próximos de benzeno na rocha total das três amostras (BP, JP, CA) sugerem que sua adsorção é controlada mais fortemente pelas características do composto, principalmente sua alta volatilidade, do que pelas propriedades do material, uma vez que a maior porcentagem de argila na amostra JP não resultou em diferença no teor adsorvido. Os demais contaminantes (TEX) são adsorvidos na mesma ordem de grandeza, mas em quantidades maiores pela rocha total das amostras BP e JP e em menor teor pela rocha total da amostra CA. Estes compostos apresentam menor volatilidade, permitindo maior interação com o material, de forma que as características destes também influem nos teores adsorvidos (Figura 50).
- em geral, a fração silte adsorve a menor concentração de contaminante (BTEX), quando comparada a rocha total e argila. Isto reflete a retirada de argilominerais da fração silte na etapa de pipetagem. Adicionalmente, nota-se que a fração silte das amostras BP, JP e CA adsorvem, nessa ordem, teores decrescentes de BTEX. Isto pode ser devido a diferenças mineralógicas entre as frações silte das amostras. A fração silte da amostra CA contém as menores quantidades de esmectita, mica e caulinita, o que justifica os baixos teores de BTEX adsorvidos. A fração silte da amostra JP contém a maior quantidade de esmectita e quantidades médias de mica e caulinita favorecendo a alta adsorção. A fração silte da amostra BP contém quantidade média de esmectita e maiores quantidades de mica e caulinita, minerais que também podem colaborar para a reatividade do material no processo sorção, elevando os teores adsorvidos.

- a fração argila das três amostras (BP, JP, CA) adsorve as maiores concentrações de BTEX, quando comparada à rocha total e fração silte, que adsorvem concentrações menores. Isto reflete a concentração das partículas de argila na etapa de pipetagem e a maior capacidade de interação dos argilominerais com os compostos orgânicos. A fração argila das amostras BP, JP e CA mostra, nessa ordem, teores crescentes na adsorção de benzeno, o que pode dever-se à quantidade crescente de esmectita nessas frações, sendo esse o argilomineral que teria maiores condições de interagir com esse composto volátil. Para os demais compostos (TEX), a fração argila da amostra JP adsorve as menores concentrações, quando comparada à fração argila das amostras BP e CA, que adsorve concentrações maiores. Essa diferença pode ser devida às maiores quantidades de mica e caulinita na fração argila da amostra BP e de esmectita e mica na argila da amostra CA, enquanto na amostra JP as quantidades inferiores de esmectita, mica e caulinita respondem, provavelmente, pela menor adsorção de orgânicos.

Figura 50 - Gráfico dos teores médios de BTEX obtidos a partir do teste de adsorção com a rocha total e frações finas (silte e argila) dos argilitos da Formação Resende contaminados por gasolina (Legenda: azul – rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

A Figura 51 apresenta o teor médio de BTEX adsorvido na rocha total e frações finas das amostras ensaiadas. De modo geral, observa-se que os sedimentos apresentam comportamento comum, com concentrações de BTEX mais elevadas na fração argila e inferiores na fração silte e rocha total.

As amostras BP e CA apresentam o mesmo tipo de variação das concentrações de BTEX, com diferenças significativas entre a fração argila e a rocha total, com valores entre 5.000 e 7.500 mg/kg na amostra BP, e 4.500 e 7.900 mg/kg na amostra CA. Esse comportamento deve-se ao fato das amostras BP e CA apresentarem distribuições granulométricas muito semelhantes, com 94% de materiais pelíticos, sendo 64% de argila e 36% de silte. Esse menor volume de argila na rocha total implica em uma diferença maior nos teores quando a fração argila é concentrada, o que justifica a distribuição das concentrações de BTEX na Figura 51. Das três amostras ensaiadas, a amostra JP tem menor variação de teores (5.300 a 6.800 mg/kg) entre a rocha total e fração argila, o que é atribuído à maior homogeneidade de sua granulação, que compreende 96% de materiais pelíticos, sendo 87% argila e apenas 9% silte. A concentração média de BTEX mais elevada na argila, seguida da rocha total e fração silte (argila>rocha total>silte) é diretamente associada ao volume de argila no sedimento.

Comparando-se o volume de argila da amostra JP com o das amostras BP e CA, os 23% de diferença refletem-se, respectivamente, em 13% e 15% de diferença no teor de BTEX adsorvido. Isto sugere que, em sedimentos contaminados, a quantidade de contaminantes (BTEX) adsorvidos na rocha total será controlada pela proporção de argila presente no material, de forma que quanto mais argiloso mais contaminante será adsorvido. Por outro lado, quando se avalia apenas a fração argila, nota-se que a maior quantidade de contaminante adsorvido é relacionada ao tipo de argilomineral predominante na fração, sendo a maior proporção de esmectita um fator favorável, como no caso da amostra CA.

Figura 51 – Gráfico das médias dos teores de BTEX obtidos a partir do teste de adsorção com a rocha total e frações finas (silte e argila) dos argilitos da Formação Resende contaminados por gasolina (Legenda: azul – rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

Desorção

O teste de desorção foi realizado para a rocha total e frações finas das três amostras (BP, JP, CA) contaminadas previamente com gasolina por 24 horas. A escolha desse tempo de contato amostra/contaminante para preparação das amostras mostrou-se acertada, pois o teor médio de BTEX obtido no teste de adsorção com rochas totais e frações finas para esse tempo de ensaio (6.400 mg/kg) representa bem a média do teor obtido em todos os tempos de ensaio (5.972 mg/kg).

As concentrações de BTEX obtidas para as rochas totais e frações finas das amostras BP, JP e CA, indicam que os sedimentos permaneceram ainda contaminados após os tempos de desorção empregados (30 minutos a 32 dias).

Apesar dos dados incompletos, o ensaio de desorção permitiu observar que as concentrações de BTEX retidas nas amostras variam ao longo do tempo, sendo as mais altas retidas pela rocha total e frações finas após 24h e 4 dias de desorção, provavelmente como um reflexo dos altos teores adsorvidos nesses tempos e não completamente desorvidos. Concentrações de BTEX inferiores ocorrem em tempos menores (6h e 18h) e maiores (16 e 32 dias), como decorrência da pouca interação amostra/contaminante típica desses tempos, conforme indicado pelo teste de adsorção. Isto sugere que o tempo de 24h de contato prévio entre a amostra e o contaminante serviu para garantir a contaminação do material. Entretanto, as quantidades de compostos orgânicos liberados e retidos na rocha total e frações finas em cada tempo de desorção, são um reflexo das interações amostra/contaminante características de cada tempo ensaiado, sendo esse (tempo) o fator controlador também na desorção. A diminuição significativa dos teores de BTEX aos 32 dias de desorção, conforme observado para a rocha total e frações finas das

amostras BP, JP e CA (Figura 43, Figura 45, Figura 47), pode ser, tentativamente, interpretada como perda de orgânicos por desorção. Assim, o tempo necessário para a eliminação completa dos contaminantes é maior do que 32 dias se a forma de liberação for por evaporação.

Na Tabela 8 são fornecidos os teores médios de BTEX obtidos a partir do teste de desorção com os sedimentos da Formação Resende, na forma de rocha total e frações finas. Após desorção, as amostras BP e CA apresentam as maiores concentrações de BTEX ainda retidas na fração argila. Rocha total e fração silte apresentam, nessa ordem, os menores teores. As únicas exceções são as concentrações elevadas de xilenos na fração silte da amostra CA, quando comparadas à rocha total dessa amostra. Por outro lado, a amostra JP exibe comportamento distinto, com as maiores concentrações de BTEX na rocha total, seguida da fração argila e da fração silte, indicando o caráter argiloso do sedimento e a retirada de argila na pipetagem da fração silte. A exceção é a concentração de tolueno maior na fração silte, seguido da rocha total e da fração argila. Outro aspecto distinto dessa amostra é a pequena variação dos teores de contaminantes entre a rocha total e a fração fina, o que também se explica pela grande quantidade de argila no sedimento.

Tabela 8 – Teores médios de BTEX (mg/kg) obtidos a partir do teste de desorção com gasolina.

Amostra	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	mp-Xilenos	o-Xileno
Rocha total	1.350,22	3.286,54	2.241,37	9.834,33	4.803,30
BP Silte	1.013,48	3.283,84	1.963,64	8.865,28	3.809,31
BP Argila	1.408,20	5.530,91	2.924,21	11.765,25	5.768,75
Rocha total	1.529,23	5.448,67	2.894,54	12.606,39	5.302,69
JP Silte	1.231,92	5.527,33	2.478,28	11.269,51	5.112,51
JP Argila	1.528,32	5.046,69	2.612,04	11.786,00	5.113,26
Rocha total	729,11	3.374,70	2.127,90	8.885,55	3.630,98
CA Silte	482,36	2.131,93	2.062,81	8.937,84	4.017,04
CA Argila	887,78	4.937,64	3.406,33	14.480,66	7.162,76

A Figura 52 apresenta as médias da Tabela 8 de forma que outras comparações entre as concentrações de contaminantes desorvidos nas amostras BP, JP e CA possam ser efetuadas. Nesse gráfico, nota-se que:

- mp-xilenos são os compostos que restam com maior concentração após os tempos de desorção tanto na rocha total quanto nas frações finas das três amostras ensaiadas. Em ordem decrescente de teores, restam o-xileno, tolueno, etilbenzeno e benzeno. Esse comportamento é controlado pela volatilidade do composto, que no caso dos mp-xilenos é menor;
- a rocha total da amostra JP retém as maiores concentrações de BTEX, quando comparada à rocha total das amostras BP e CA, o que pode dever-se a sua composição mais argilosa, que retém mais contaminante;
- benzeno e etilbenzeno apresentam-se com teores menores na fração silte das três amostras (BP, JP, CA), quando comparada às respectivas rocha total e fração argila. Isso pode ser devido à mobilidade desses compostos e à menor proporção de partículas finas nessa fração, o que proporciona menor fixação dos compostos. Os demais compostos (TX) apresentam comportamento variável, reflexo, provavelmente, da maior proporção desses compostos na gasolina e das suas menores mobilidades;

- a fração argila da amostra CA apresenta os maiores teores de etilbenzeno e xileno, provavelmente devido ao seu maior conteúdo em argilominerais esmectítico, quando comparado às frações argila das amostras BP e JP.

Figura 52 - Gráfico dos teores médios de BTEX obtidos a partir do teste de desorção com a rocha total e frações finas (silte e argila) dos argilitos da Formação Resende contaminados por gasolina (Legenda: azul – rocha total, vermelho – fração silte, verde – fração argila).

A Tabela 9 apresenta a diferença (em porcentagem) entre os teores médios de BTEX medidos a partir dos testes de adsorção e desorção com gasolina. Benzeno é o contaminante com maior variação de teores entre os ensaios de adsorção e desorção, com perda da ordem de 36% a 78%, o que é esperado visto sua característica de alta volatilidade. O segundo contaminante com maior variação, o tolueno, registra perda entre 21% e 59%. Uma exceção é a fração silte da amostra JP, que apresentou variação muito baixa de cerca de 6%. Etilbenzeno tem variações menores, de até 15% de perda ou ganho de massa de contaminante. Mp-xilenos apresentam variações entre 5% e 33% e o-xileno apresenta variações de até 23% de ganho de massa de contaminante na amostra de desorção.

Tabela 9 – Diferença (em porcentagem) entre os teores médios de BTEX medidos nos testes de adsorção e desorção com gasolina.

Amostra		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	mp-Xilenos	o-Xileno
BP	Rocha total	47,18	53,38	9,85	24,33	-1,07
	Silte	69,41	48,07	15,18	32,50	13,07
	Argila	59,59	33,59	2,08	32,67	-2,60
JP	Rocha total	36,44	21,37	-13,18	5,43	-10,22
	Silte	42,85	6,36	-10,31	6,06	-23,23
	Argila	59,40	35,27	2,94	17,49	-1,12
CA	Rocha total	71,36	39,39	-6,01	17,64	4,96
	Silte	69,19	59,22	-1,01	17,54	-6,75
	Argila	77,76	42,92	-11,09	16,38	-21,18

A Figura 53 apresenta os teores médios de BTEX nas amostras contaminadas por gasolina e ensaiadas pelo teste de desorção. Comparando-se o teor médio de BTEX obtido a partir do teste de adsorção para rocha total e frações finas das três amostras, com o teor médio de BTEX ainda retido nessas amostras após desorção, observa-se que esse último é cerca de 25% menor, o que demonstra a liberação dos compostos orgânicos no total dos tempos empregados.

Na Figura 53 é possível verificar que o comportamento das amostras BP, JP e CA se modifica em relação ao anteriormente visto nos ensaios de adsorção (Figura 52). No teste de adsorção das amostras BP e CA, a menor quantidade de argila nessas amostras amplificou as diferenças entre os teores adsorvidos na rocha total e fração argila. No teste de desorção, a fração argila das amostras BP e CA mantém as concentrações elevadas de BTEX, sendo seguida pela rocha total e silte (argila>rocha total>silte). A menor diferença entre os teores de BTEX retidos na rocha total e fração argila parece ser devido à dificuldade de liberação desses compostos pela fração fina, inclusive daquela presente na rocha total. Na desorção, a amostra JP também apresenta comportamento contrário ao observado no teste de adsorção, com a fração argila exibindo as menores concentrações, seguida, em ordem crescente, pela fração silte e rocha total (rocha total>silte>argila). Esse comportamento é atribuído à alta proporção de argila no sedimento, que permite a retenção de grande quantidade de contaminante na rocha total. É provável que parte da fração argila não totalmente retirada da fração silte na etapa de pipetagem tenha contribuído para o alto teor de contaminante retido na fração silte da amostra JP. Na Figura 53 nota-se que o volume de argila e o tipo de argilomineral predominante são os dois fatores controladores da quantidade de contaminantes retidos, respectivamente, na rocha total e na fração argila, após desorção, da mesma forma que controlam essa quantidade no teste de adsorção.

Figura 53 – Gráfico das médias dos teores de BTEX obtidos a partir do teste de desorção com a rocha total e frações finas (silte e argila) dos argilitos da Formação Resende contaminados por gasolina (Legenda: BP – argilito coletado na Rua Bom Pastor, JP – argilito coletado na Av. Juntas Provisórias, CA – argilito coletado na Rua Cavour).

7.2.3 Testes de adsorção e desorção com BTX puros

Adsorção

As amostras contaminadas com reagentes (BTX) puros nos ensaios de adsorção têm concentrações, em geral, 100 vezes maiores que as contaminadas com gasolina comum. De modo geral, esses altos teores de BTX obtidos nos ensaios de adsorção com compostos

puros são devidos à pureza dos produtos, enquanto na gasolina suas proporções são menores.

Na descrição dos resultados (item 6.2), observou-se a ampla variação dos teores de BTX, tanto na rocha total quanto nas frações finas. No entanto, os dados da Tabela 10 mostram que os teores médios mantêm-se numa mesma escala, na casa de centena de milhar, exceto para o-xileno que são dispersos e pontuais.

As concentrações de BTX também apresentaram oscilação ao longo dos tempos de contato empregados, tendo, em geral, os menores valores às 6h e 16h e os maiores nos demais tempos (30 min., 2h, 18h, 24h, 4 dias e 32 dias). Essa variação concorda com aquela encontrada no teste de adsorção com gasolina e parece confirmar que, quando visto em detalhe, o tempo de contato é o principal fator no controle da quantidade de contaminante adsorvido, em detrimento da fração granulométrica, composição mineralógica e tipo de contaminante.

A diferença entre os teores de benzeno obtidos nos testes de adsorção e de desorção atingem 98%, com uma média de 76% de perda de massa de contaminante, o que é esperado pela alta volatilidade do composto e concorda com o resultado obtido a partir do teste de adsorção com gasolina. Para tolueno a média de perda de massa é de 50%. Mp-xilenos apresentam diferença média de 11%, mas os dados apresentam grande variação de -85% (os teores no ensaio de desorção são mais elevados que os do ensaio de sorção) a 54%. As médias das concentrações de o-xileno são apresentadas, porém são os dados são pontuais e muito dispersos, não sendo considerados na análise.

Tabela 10 – Médias dos teores de BTEX (mg/kg) nas amostras contaminadas com compostos orgânicos (BTX) puros, para os ensaios de adsorção.

Amostra	Benzeno	Tolueno	mp-Xilenos	o-Xileno
BP	Rocha total	361.386,50	322.108,37	401.386,23
	Silte	272.633,01	243.427,65	402.873,91
	Argila	218.660,05	206.140,81	346.288,85
JP	Rocha total	297.618,76	170.526,03	227.264,59
	Silte	324.347,67	276.463,28	190.087,06
	Argila	309.246,26	239.175,66	360.897,62
CA	Rocha total	243.983,52	69.760,33	184.919,27
	Silte	268.246,27	120.872,81	160.258,15
	Argila	345.864,61	134.973,83	196.596,54

Desorção

De modo geral, os teores de BTX obtidos nos ensaios de desorção com compostos puros são maiores do que os obtidos no teste com gasolina, o que também se deve à pureza dos produtos, enquanto na gasolina suas proporções são menores. As concentrações são em média 10 vezes maiores do que nas amostras contaminadas por gasolina.

A análise das concentrações de BTX retidas na rocha total e frações finas das três amostras (BP, JP, CA) ao longo do tempo de desorção mostrou, no conjunto, que os mais altos valores ocorrem após 2h, 18h e 32 dias e os menores são encontrados após 6h, 4 dias e 16 dias. A despeito da ausência de vários dados, essa oscilação parece corroborar a interpretação de que as quantidades de compostos orgânicos liberados e retidos na rocha total e frações finas em cada tempo de desorção é um reflexo das interações que ocorrem em cada tempo, sendo esse o fator controlador.

A Tabela 11 apresenta as médias de teores de contaminantes puros nos ensaios de desorção. Nota-se que a variabilidade dos dados é maior, o que se justifica em função dos dados serem menos completos que os obtidos no teste de desorção com gasolina. Os

teores de o-xileno são apresentados, mas, assim como nos ensaios com gasolina, são dados dispersos e pontuais.

Na amostra JP os teores dos contaminantes são maiores que os das amostras BP e CA, o que parece ser reflexo de sua maior concentração de argilas. Os teores dos contaminantes podem ser relacionados à sua pressão de vapor, sendo que o benzeno, com a maior pressão de vapor, é o contaminante com menores teores. O tolueno apresenta teores intermediários e os mp-xilenos teores superiores. Esse comportamento é observado também nas amostras contaminadas com gasolina.

Tabela 11 - Médias dos teores de BTX (mg/kg) nas amostras com contaminantes puros, para ensaios de desorção.

Amostra	Benzeno	Tolueno	Mp-xilenos	O-xileno
BP	Rocha total	13.134,77	97.925,15	419.091,78
	Silte	10.178,20	86.596,59	184.441,31
	Argila	13.691,20	190.033,06	252.907,25
JP	Rocha total	91.150,59	174.029,64	229.022,21
	Silte	251.750,91	39.150,03	351.575,18
	Argila	125.004,70	190.294,46	522.255,18
CA	Rocha total	4.394,81	26.380,65	132.069,85
	Silte	30.751,36	21.917,45	125.588,28
	Argila	82.331,97	21.689,44	141.482,36

A Tabela 12 apresenta, em porcentagem, a diferença entre os teores médios dos compostos puros nos ensaios de adsorção e desorção. Para benzeno a variação média na amostra JP é de 50%, na amostra BP é 95% e 87% na amostra CA. Tolueno tem variação de 34% na amostra JP, 47% na amostra BP e 75% na amostra CA. Mp-xilenos apresentam variação de -43% (teores mais elevados na desorção do que na sorção) na amostra JP, enquanto a variação nas amostras BP e CA é de 25%.

Tabela 12 - Diferença (em porcentagem) entre os teores médios de BTX medidos nos testes de sorção e desorção com compostos puros.

Amostra	Benzeno	Tolueno	Mp-xilenos	O-xileno
BP	Rocha total	96,37	69,60	-4,41
	Silte	96,27	64,43	54,22
	Argila	93,74	7,81	26,97
JP	Rocha total	69,37	-2,05	-0,77
	Silte	22,38	85,84	-84,95
	Argila	59,58	20,44	-44,71
CA	Rocha total	98,20	62,18	28,58
	Silte	88,54	81,87	21,63
	Argila	76,20	83,93	28,03

8 Conclusões

Este trabalho teve por objetivo maior o estudo laboratorial da interação, de sorção e desorção, dos hidrocarbonetos gasolina comercial, benzeno, tolueno e xilenos (BTX) com os argilominerais esmectíticos da Formação Resende, no contexto da zona vadosa, na Bacia de São Paulo. Objetivos específicos foram propostos, incluindo a caracterização das três amostras argilosas coletadas na zona leste da Cidade de São Paulo e utilizadas nos testes laboratoriais, e o emprego de testes de absorção, adsorção e desorção com gasolina comum e compostos orgânicos puros (BTX) em rocha total e frações finas (silte e argila).

As três amostras utilizadas nesse trabalho foram classificadas como argilitos, com variações das proporções de silte e argila na sua distribuição granulométrica, e composição mineralógica limitada a quartzo, mica, caulinita e argilomineral esmectítico.

No estudo da sorção, as amostras foram submetidas a teste de inchamento, sendo que nenhuma delas apresentou absorção dos compostos orgânicos, uma vez que não foi observada variação na distância interplanar do argilomineral esmectítico.

Os testes de adsorção e desorção procuraram caracterizar a interação dos hidrocarbonetos com os argilominerais esmectíticos variando-se o tempo de exposição das amostras aos contaminantes. De modo geral, os resultados obtidos nos testes de absorção e desorção com contaminantes puros corroboraram as interpretações desses testes realizados com gasolina.

Os dados obtidos permitiram interpretar que o mecanismo de sorbância predominante é a adsorção, um processo regido por ligações fracas que permitem grande mobilidade dos compostos. A variação dos teores ao longo do tempo de contato evidencia que a interação da amostra com o contaminante é dinâmica. Há momentos distintos de sorbância, com variação significativa e bem representada dos teores adsorvidos, e que essas fases ocorrem independentemente da granulometria ou mineralogia das amostras, sendo o tempo de contato o fator controlador das ordens de grandeza dos teores de BTEX adsorvidos e desorvidos nos sedimentos argilosos. Quando analisados de forma mais abrangente, os dados mostraram que:

- na rocha total, a quantidade de contaminantes adsorvidos, ou retidos após desorção, é regida pelo volume de argila presente no sedimento, onde aqueles com maior conteúdo de argila apresentam maiores teores de contaminantes;
- a fração argila tem maior tendência de acumular os contaminantes, quando comparada a fração silte;
- o teor de contaminantes adsorvidos, ou retidos após desorção, na fração argila dependerá do tipo de argilomineral predominante, sendo os esmectíticos aqueles com maior interação com os compostos orgânicos;
- as propriedades físicas dos compostos orgânicos influenciam nos teores adsorvidos, de modo que os compostos mais móveis (com maior volatilidade) tendem a ocorrer em menor concentração.

O estudo com maiores tempos de contato contaminante/amostra podera trazer novas características desse fenômeno.

Os resultados obtidos para os ensaios com amostras puras se mostraram efetivos para a caracterização do comportamento. O estudo de outras substâncias contaminantes com essa metodologia pode ser uma interessante linha de pesquisa.

A avaliação de casos reais com a metodologia aqui utilizada, mesmo que simplificada, é viável, e pode alimentar modelos numéricos de contaminação, ou orientar sobre as melhores metodologias de remediação a serem utilizadas.

9 Referências Bibliográficas

- Almeida, F.F.M. 1958. O Planalto Paulistano. In: *A Cidade de São Paulo*. São Paulo, Associação dos Geógrafos Brasileiros, p.113-167.
- Almeida, F.F.M. 1976. Estruturas do Pré-Cambriano Inferior Brasileiro. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29, Ouro Preto. SBG, Ouro Preto, *Abstracts*, p.201-202.
- Almeida, F.F.M.; Amaral, G.; Cordani, U.G.; Kawashita, K. 1973. The Precambrian evolution of the South America cratonic margins. In: Nairn, A.E.M. & Stehli, E.G. (eds). *Ocean Basins and Margins*. Plenum Publ. Co, New York, p.411-446.
- Alvarez, P.J. 2004. Princípios e aplicações da bioremediação de BTEX. In: Moeri, E.; Coelho, R.; Marker, A. (eds). *Remediação e revitalização de áreas contaminadas*. Signus, São Paulo, p.93-107.
- Amador, E.S. 1975. Estratigrafia e sedimentação da Bacia de Resende, RJ. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 47:181-225.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo. 2001. *Portaria nº 309 de 27 de dezembro de 2001*.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. 2009. *Procedimento ASTM E1195-01*.
- Atterberg, A. 1905. Die rationelle Klassifikation der Sande und Kiese. *Chem. Zeitschr*, 29: 195-198.
- Bailey, S.W. 1980. Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *Am. Mineralogist*, 65:1-7.
- Bergaya, F. & Lagaly, G. 2006. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (eds). *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam. *Developments in Clay Science*, vol. 1, p.1-19.
- Brigatti, M.F.; Galan, E.; Theng, B.K.G. 2006. Structures and Mineralogy of Clay. In: Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (eds). *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam. *Developments in Clay Science*, vol. 1, p.19-87.
- Brindley, G.W. & Brown, G. 1980. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, 495p.
- Caillere, S.; Hénin, S.; Rautureau, M. 1982. *Minéralogie des argiles*. Masson, Paris, 184p.
- Calabrese, E.J. & Kostecki, P.T. 1993. *Principles and practices for petroleum contaminated soils*. Lewis, Florida, 658p.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2001a. *Ficha de informação de produto químico. Benzeno*. Website (<http://www.cetesb.sp.gov.br>)
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2001b. *Ficha de informação de produto químico. Tolueno*. Website (<http://www.cetesb.sp.gov.br>)
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2001c. *Ficha de informação de produto químico. Xileno*. Website (<http://www.cetesb.sp.gov.br>)
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2008. *O Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo*. Website (http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp)
- Chamley, H. 1989. *Clay sedimentology*. Springer, Berlin, 623p.
-

- Coimbra, A.M.; Riccomini, C.; Melo, M.S. 1983. A Formação Itaquaquacetuba: evidências de tectonismo no quaternário paulista. In: Simpósio Regional de Geologia, IV, São Paulo. SBG, São Paulo, Atas, p. 253-266.
- Cole, G.M. 1994. *Assessment and remediation of petroleum contaminated sites*. Lewis, Florida, 360p.
- Corseuil, H.X. & Fernandes, M. 1999. Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. *Rev. Eng. Sanitária e Ambiental*, 4: 71-75.
- Dixon, J.B. & Weed, S.B. 1989. *Minerals in soil environments*. SSSA, Wisconsin, 1244p.
- Donahue, R.B.; Lee Barbour, S.; Headley, J.V. 1999. Diffusion and adsorption of benzene in clay. *Can. Geotech. J.*, 36:430-442.
- Dragun, J.; Gambino, R.; Kuhn, W. 1996. Coloration changes of geologic media after addition of gasoline, diesel fuel, and ethylbenzene. *Journal of Soil Contaminations*, 5(1):1-8.
- Englert, C.J.; Kenzie, E.J.; Dragun, J. 1993. Bioremediation of petroleum products in soil. In: Calabrese, E.J. & Kostecki, P.T. (eds). *Principles and practices for petroleum contaminated soils*. Lewis, Florida, p.111-129.
- EPA - Environmental Protection Agency. 1997. *Analysis of selected enhancements for soil vapor extraction*. EPA – 542-R-97-007. Website (www.epa.gov)
- EPA - Environmental Protection Agency. 2009. *EPA 8021B Aromatic and Halogenated Volatiles by Gas Chromatography Using Photoionization and/or Electrolytic Conductivity Detectors – Method*. Website (www.epa.gov)
- Fetter, C.W. 1999. *Contaminant hydrogeology*. Prentice-Hall, New Jersey, 500p.
- Finotti, A.R. 2003. *Efeitos da transferência de massa na relação matemática entre espessuras real e aparente em fase livre de gasolina com etanol nas contaminações subterrâneas*. Porto Alegre, 189p. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul).
- Folk, R.L. 1974. *Petrology of sedimentary rocks*. Hemphill, Austin, 182p.
- Furtado, M. 2005. Remediação de solos. *Química & Derivados*, p.26-45.
- Goenopawiro, K.S. 1997. *Diagênese dos arenitos terciários da Bacia de Taubaté - SP*. Rio Claro, 149p. (Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista).
- Guggenheim, S. & Martin, R.T. 1995. Definition of clay and clay mineral. Joint report of AIPEA and CMS Nomenclature Committees. *Clay Minerals*, 30:257-259.
- Hasui, Y. & Sadowski, G.R. 1976. Evolução geológica do Pré-Cambriano na região sudeste do Estado de São Paulo. *Rev. Bras. Geoc.*, 6:180-200.
- IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo Gás e Biocombustíveis. 2009. Website (<http://www.ibp.org.br>)
- IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. 1986. Tectônica e sedimentação cenozóica na área da soleira entre as bacias de São Paulo e Taubaté. *Relatório 23.724*, 2v., São Paulo.
- Janasi, V.A. & Ulbrich, H.H.G.J. 1991. Late Proterozoic granitoid magmatism in the state of São Paulo, southern Brazil. *Precambrian Research*, 51:351-354.
-

- Juliani, C. 1993. *Geologia, petrogênese e aspectos metalogenéticos dos grupos Serra de Itaberaba e São Roque na região das Serras do Itaberaba e da Pedra Branca, NE da cidade de São Paulo*, SP. São Paulo, 803p. (Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
- Karickhoff, S.W.; Brown, D.S.; Scott, T.A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.*, 13:241-248.
- Lauar, C.R.M. 1988. *Paleomagnetismo e correlações com idades radiométricas: alguns exemplos*. São Paulo, 29p. (Seminário, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
- Leite, S.Q.M.; Dieguez, L.C.; Gil, R.A.S.S.; Menezes, S.M.C. 2000. Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. *Química Nova*, 23: 149-154.
- Li, Y. & Gupta, G. 1994. Adsorption of hydrocarbons by clay minerals from gasoline. *Journal of Hazardous Materials*, 38:105-112.
- Lima, M.R. & Amador, E.S. 1985. Análise palinológica de sedimentos da Formação Resende, Terciário do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. In: Coletânea de trabalhos paleontológicos, Brasília, DNPM. Série Geologia, 27, *Seção Paleontologia e Estratigrafia*, 2, p.371-378.
- Lima, M.R. & Melo, M.S. 1989. Palinologia de sedimentos da Bacia de São Paulo. In: Workshop Geologia da Bacia de São Paulo, São Paulo. SBG/IGc-USP, São Paulo, p. 35-37.
- Lo, I.M.C. & Yang, X. 2001. Laboratory investigation of the migration of hydrocarbons in organobentonite. *Environmental Science & Technology*, 35: 620-625.
- Machado Filho, L.; Ribeiro, M.; Gonzalez, S.R.; Schenini, C.A.; Santos Neto, A.; Palmeira, R. C.; Pires, J.L.; Teixeira, W.; Castro, H.E.F. 1983. Geologia. In: Ministério das Minas e Energia. *Projeto Radambrasil, Levantamento de Recursos Minerais, Folhas SF. 23/24 Rio de Janeiro/Vitória*. Vol.32, p.27-304.
- Melo, M.S.; Caetano, S.L.V.; Coimbra, A.M. 1986. Tectônica e sedimentação na área das bacias de São Paulo e Taubaté. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 34, Goiânia. SBG, Goiânia, v.1, p. 321-336.
- METRÔ - Companhia do Metropolitano de São Paulo. 2009. *Informações sobre o traçado da expansão da Linha 2-Verde*. Website (<http://www.metro.sp.gov.br/expansao/verde/tracado.shtml>).
- Millot, G. 1970. *Geology of Clays*. Chapman & Hall, Londres, 429p.
- Moore, D.M. & Reynolds, R.C. 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, Oxford, 377p.
- Neumann, M. G.; Gessner, F.; Cione, A.P.P.; Sartori, R.A.; Schmitt Cavalheiro, C.C. 2000. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Química Nova*, 23: 818-824.
- Oliveira, E.C. & Pereira, M.A.C. 2006. Efeito da mistura E24 comparado à gasolina pura na espessura da fase livre de poços de monitoramento. *Rev. Águas Subterrâneas*, 20: 1-8.
- Parker, A. & Rae, J.E. 1998. *Environmental Interaction of Clays. Clays and the Environment*. Springer-Verlag, Berlin, 271p.
- Pereira, K.R.O.; Hanna, R.A.; Vianna, M.M.G.R.; Pinto, C.A.; Rodrigues, M.G.F.; Valenzuela-Díaz, F.R. 2005. Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons. *Materials Research*, 8: 77-80.

- Pereira, S.M. 2003. *Relação entre a espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura em colunas de laboratório*. São Paulo, 107p. (Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
- Perlinger, J.A. & Eisenreich, S.J. 1991. Sorption of alkylbenzene to mineral oxides. In: Baker, R.A. (ed). *Organic substances and sediments in water*. Lewis Publishers, Chelsea, p.49-78.
- Piwoni, M.D. & Banerjee, P. 1989. Sorption of volatile organic solvents from aqueous solution onto subsurface solids. *J. Contam. Hydrol.*, 4:162-179.
- Riccomini, C. & Coimbra, A.M. 1992. Geologia da bacia sedimentar. In: Negro Jr., A.; Ferreira, A.A.; Alonso, U.R.; Luz, P.A. (eds). *Solos da Cidade de São Paulo*. ABMS/ABEF, São Paulo, p.37-94.
- Riccomini, C. 1989. *O Rift Continental do Sudeste do Brasil*. São Paulo, 256p. (Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
- Riccomini, C.; Appi, C.J.; Freitas, E.L.; Arai, M. 1987. Tectônica e sedimentação no Sistema de Rifts Continentais da Serra do Mar (bacias de Volta Redonda, Resende, Taubaté e São Paulo). In: Simpósio Regional de Geologia, 1, Rio de Janeiro. SBG, Rio de Janeiro, p. 253-298.
- Riccomini, C.; Coimbra, A.M.; Brandt Neto, M.; Sant'Anna, L.G. 1994. Geologia e aspectos tecnológicos das argilas esmectíticas do Estado de São Paulo. In: WORKSHOP RECURSOS MINERAIS NÃO-METÁLICOS PARA O ESTADO DE SÃO PAULO, São Paulo. *Resumos Expandidos*. São Paulo, SBG/NSP, p.43-50.
- Riccomini, C.; Melo, M.S.; Almeida, F.F.M.; Mioto, J.A.; Hasui, Y. 1983. Sobre a ocorrência de um derrame de ankaramito na Bacia de Volta Redonda (RJ) e sua importância na datação das bacias tafrogências continentais do sudeste do brasileiro. In: Simpósio Regional de Geologia, 4, São Paulo. *Resumos*. São Paulo, Sociedade Brasileira de Geologia, p.23-24.
- Riccomini, C.; Sant'Anna, L.G.; Ferrari, A. 2004. Evolução geológica do Rift Continental do Sudeste do Brasil. In: Matesso-Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C.D.R.; Brito-Neves, B.B. (eds). *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. BECA, São Paulo, p.383-405.
- Robertson, R.H.S. 1986. Fuller's Earth. A History of Calcium Montmorillonite. Volturra Press, Hythe Kent.
- Ruiz-Hitzky, E. & Van Meerbeek, A. 2006. Clay Mineral- and Organoclay-Polymer Nanocomposite. In: Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (eds). *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam. *Developments in Clay Science*, Vol. 1, p. 583-623.
- Russel Boulding, J. & Ginn, J.S. 2004. *Soil, vadose zone, and ground-water contamination: assessment, prevention and remediation*. Lewis, Florida, 691p.
- Sadowski, G. R. & Motidome, M. 1987. Brazilian megafaults. *Revista Geologica del Chile*, v. 31, n. Especial, p. 61-75.
- Sanchez, L. E. 2001. *Desengenharia – O Passivo Ambiental na desativação de empreendimentos industriais*. EDUSP, São Paulo, 256p.
- Sant'Anna, L. G. & Riccomini, C. 2001. Cimentação hidrotermal em depósitos paleogênicos do Rift Continental do Sudeste do Brasil: mineralogia e relações tectônicas. *Revista Brasileira de Geociências*, 31:231-240.

- Sant'Anna, L.G. 1999. *Geologia, mineralogia e gênese das esmectitas dos depósitos sedimentares paleogênicos do Rift Continental do Sudeste do Brasil*. São Paulo, 256p. (Tese de doutoramento, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).
- Sant'Anna, L.G.; Riccomini, C.; Dantas, E.; Fetter, A.H.; Roig, H.L.; Hackspacher, P.C. 2003. Provenance of detrital clay minerals of the Continental Rift of Southeastern Brazil: mineralogical and Sm-Nd data. In: South American Symposium on Isotope Geology, 4, Salvador. *Short Papers*, p.271-273.
- Santos, P.S. 1963. Análise térmica diferencial de argilas descorantes. *Bol. Tec. Petrobras*, 6:117-174.
- Santos, P.S. 1989. *Ciência e tecnologia de argilas*. Edgard Blücher, São Paulo, vol 1., 408p.
- Sharmasarkar, S.; Jaynes, W.F.; Vance, G.F. 2000. BTEX sorption by montmorilloniteorgano-clays: TMPA, ADAM, HDTMA. *Water, Air, and Soil Pollution*, 119: 257-273.
- Smith, J.A.; Bartelt-Hunt, S.A.; Burns, S.E. 2003. Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media. *Journal of Harzadous Materials*, B96: 91-97.
- Sonoki I.K. & Garda G.M. 1988. Idades K-Ar de rochas alcalinas do Brasil meridional e Paraguai oriental: compilação e adaptação às novas constantes de decaimento. *Boletim IGUSP, Série Científica*, 19:63-85.
- Suguio, K. 1969. *Contribuição à geologia da Bacia de Taubaté, Vale do Paraíba - Estado de São Paulo*. São Paulo 106p. (Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
- Takya, H. 1991. *Aplicação de métodos quantitativos espaciais a dados geológicos da Bacia de São Paulo*. São Paulo, 109p. (Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
- Trovão, R.S. 2006. *Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no Município de Guarulhos-SP*. São Paulo, 157p. (Dissertação de Mestrado, Departamento de Minas e Petróleo, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
- Turcq, B. & Melo, M.S. 1989. O Quaternário na área da Grande São Paulo. In: Workshop Geologia da Bacia de São Paulo, São Paulo. SBG/IGc-USP, São Paulo, p. 64-70.
- Valenzuela Diaz, F.R. 1994. *Preparação, em nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas*. São Paulo, 256p. (Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
- Velde, B. 1992. *Introduction to clay minerals – Chemistry, origins, uses, and environmental significance*. Chapman & Hall, London, 198p.
- Velde, B. 1995. *Origin and mineralogy of clays*. Springer-Verlag, Berlin, 334p.
- Vianna, M.M.G.R. 2004. Sorption of oil pollution by organoclays and a coal/mineral complex. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21: 239-245.
- Vianna, M.M.G.R. 2005. *Desenvolvimento de argilas organofílicas visando à remediação de áreas contaminadas por componentes da gasolina*. São Paulo, 133p. (Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
- Weaver, C.E. 1989. *Clays, muds and shales*. Elsevier, Amsterdam, 819p.
- Wentworth, C.K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *J. Geol.*, 30:377-392.
-

- Yamamoto, I.T. 1995. *Palinologia das bacias tafrogênicas do sudeste (bacias de Taubaté, São Paulo e Resende): análise bioestratigráfica integrada e interpretação paleoambiental*. Rio Claro, 217p. (Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista).
- Yang, X.; Beckmann, D.; Fiorenza, S.; Niedermeier, C. 2005. Field study of pulsed air sparging for remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil and groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 39:7279-7286.
- Zandonadi, A.R. 1972. *Estudo tecnológico de argilas nontroníticas brasileiras*. São Paulo, 137p. (Tese de doutoramento, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
-

Anexo

Observações sobre as tabelas:

Todos os valores de concentrações de contaminantes estão em mg/kg;

ND- Não detectado;

Campos em branco – resultados não entregues pelo laboratório

Para os ensaios de sorção e desorção, as amostras foram codificadas, de acordo com suas informações de origem, tipo de ensaio e contaminante empregado. A codificação gerou denominações do tipo XYZWKKK, onde:

[XX] – refere-se ao local de coleta da amostra: BP - Bom Pastor, JP – Juntas Provisórias, CA - Cavour;

[Y] – nome do contaminante utilizado: G – gasolina, B - benzeno, T - tolueno, X – xileno;

[Z] – fração granulométrica analisada: T- rocha total, S - silte, A - argila;

[W] – tipo de ensaio realizado: S - sorção, D - desorção;

[KKK] – tempo de ensaio (ex.: 24H = 24 horas, 16D = 16 dias).

Para envio ao laboratório, foi criada ainda uma numeração seqüencial, visando evitar a identificação pelo laboratório do tipo de contaminante utilizado ou da amostra, procurando assim manter a qualidade dos resultados obtidos.

Tabela 13 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção de gasolina pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
BPGTS30M	218	6.226,52	12.843,96	5.217,55	26.922,24	9.193,95
BPGTS2H	219	4.945,80	11.155,89	4.586,88	23.344,02	8.131,46
BPGTS6H	220	582,14	2.890,91	1.028,00	6.125,59	2.523,62
BPGTS18H	221	708,88	2.589,11	813,10	5.794,36	1.715,97
BPGTS24H	222	1.745,82	9.280,05	3.110,61	13.799,92	6.272,54
BPGTS4D	223	4.142,19	8.630,89	2.567,05	14.660,23	4.946,71
BPGTS16D	224	573,23	3.316,19	1.267,73	5.596,92	2.286,80
BPGTS32D	225	1.527,04	5.692,21	1.299,31	7.733,73	2.949,85
BPGSS30M	236	2.549,31	4.084,99	1.669,40	9.849,10	3.040,73
BPGSS2H	237	4.832,20	9.860,60	3.790,36	18.974,43	7.198,64
BPGSS6H	238	292,38	2.460,84	1.084,10	6.171,73	2.393,34
BPGSS18H	239	1.772,99	6.093,54	1.837,99	14.461,50	4.136,42
BPGSS24H	240	1.097,96	6.920,96	2.409,02	10.718,10	4.052,95
BPGSS4D	241	4.729,64	9.586,92	3.469,58	17.588,90	6.109,37
BPGSS16D	242	186,61	1.650,88	695,07	3.537,56	1.479,56
BPGSS32D	243	11.046,55	9.931,40	3.565,51	23.763,66	6.643,50
BPGAS30M	254					
BPGAS2H	255	4.800,53	9.842,89	3.809,43	18.442,22	6.532,00
BPGAS6H	256	719,08	3.352,94	1.019,04	7.984,27	2.177,87
BPGAS18H	257	1.223,84	5.527,55	1.668,53	12.109,06	3.503,94
BPGAS24H	258	1.838,36	9.860,74	3.367,93	16.667,83	6.785,23
BPGAS4D	259	4.221,22	11.138,19	4.307,92	27.540,91	8.281,75
BPGAS16D	260	4.711,69	9.948,55	3.650,88	20.464,72	6.294,92
BPGAS32D	261	6.878,28	8.630,83	3.079,85	19.105,68	5.782,18

Tabela 14 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
BPBTS30M	272	248.038,37	ND	ND	ND	ND
BPBTS2H	273					
BPBTS6H	274	433.000,35	ND	ND	ND	ND
BPBTS18H	275	851,31	244,03	ND	153,83	ND
BPBTS24H	276	229.867,52	ND	ND	ND	ND
BPBTS4D	277	814.154,69	ND	ND	ND	ND
BPBTS16D	278	189.021,63	ND	ND	ND	ND
BPBTS32D	279	614.771,65	ND	ND	ND	ND
BPBSS30M	290	352.378,98	ND	ND	ND	ND
BPBSS2H	291	41.473,50	ND	ND	ND	ND
BPBSS6H	292	116.743,07	ND	ND	ND	ND
BPBSS18H	293	ND	421,94	ND	408,72	ND
BPBSS24H	294					
BPBSS4D	295	568.653,50	ND	ND	ND	ND
BPBSS16D	296	ND	15,33	ND	116,56	ND
BPBSS32D	297	283.916,00	ND	ND	ND	ND
BPBAS30M	308	64.778,61	ND	ND	ND	ND
BPBAS2H	309	187.121,18	ND	ND	ND	ND
BPBAS6H	310	238.673,25	ND	ND	ND	ND
BPBAS18H	311	1.349,32	407,47	ND	261,51	ND
BPBAS24H	312	437.773,60	ND	ND	ND	ND
BPBAS4D	313	591.190,72	ND	ND	ND	ND
BPBAS16D	314	9.733,69	ND	ND	ND	ND
BPBAS32D	315					

Tabela 15 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
BPTTS30M	326	ND	3.766,85	ND	465,93	ND
BPTTS2H	327	ND	577.970,82	ND	ND	ND
BPTTS6H	328	ND	443,76	ND	360,70	ND
BPTTS18H	329	ND	616.628,10	ND	ND	ND
BPTTS24H	330	ND	390.285,25	ND	ND	ND
BPTTS4D	331	ND	219.080,38	ND	ND	ND
BPTTS16D	332	ND	95.955,86	ND	ND	ND
BPTTS32D	333	ND	672.735,94	ND	ND	ND
BPTSS30M	344	ND	ND	ND	1.137,77	ND
BPTSS2H	345	ND	486.437,50	ND	ND	ND
BPTSS6H	346	ND	ND	ND	177,69	ND
BPTSS18H	347	ND	272.541,63	ND	ND	ND
BPTSS24H	348	ND	333.754,75	ND	ND	ND
BPTSS4D	349	ND	141.448,93	ND	ND	ND
BPTSS16D	350	ND	5,66	ND	39,15	ND
BPTSS32D	351	ND	226.377,42	ND	ND	ND
BPTAS30M	362	ND	62.324,91	ND	ND	ND
BPTAS2H	363	ND	426.707,62	ND	ND	ND
BPTAS6H	364					
BPTAS18H	365	ND	344.668,96	ND	ND	ND
BPTAS24H	366	ND	313.954,75	ND	ND	ND

BPTAS4D	367	ND	69.302,74	ND	ND	ND
BPTAS16D	368	ND	19.885,88	ND	ND	ND
BPTAS32D	369					

Tabela 16 – Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
PXTS30M	380	ND	ND	8.163,01	342.662,08	6.811,90
BPXTS2H	381	ND	ND	ND	575.845,38	ND
BPXTS6H	382	ND	ND	ND	32.970,85	ND
BPXTS18H	383	ND	ND	ND	139.442,22	ND
BPXTS24H	384	ND	ND	ND	502.932,10	ND
BPXTS4D	385	ND	ND	ND	358.336,51	ND
BPXTS16D	386	ND	ND	ND	30.191,33	ND
BPXTS32D	387	ND	ND	ND	1.228.709,38	ND
BPXSS30M	398	ND	ND	ND	336.045,15	ND
BPXSS2H	399	ND	ND	ND	509.250,66	ND
BPXSS6H	400	ND	ND	ND	14.335,96	ND
BPXSS18H	401	ND	ND	ND	845.379,01	ND
BPXSS24H	402	ND	ND	ND	609.311,55	ND
BPXSS4D	403	ND	ND	ND	467.453,18	ND
BPXSS16D	404	ND	ND	ND	29.177,61	ND
BPXSS32D	405	ND	ND	ND	412.038,14	ND
BPXAS30M	416	ND	ND	ND	634.454,66	ND
BPXAS2H	417					
BPXAS6H	418	ND	ND	ND	47.784,66	ND
BPXAS18H	419	ND	ND	ND	428.880,67	ND
BPXAS24H	420	ND	ND	ND	36.782,05	ND
BPXAS4D	421	ND	ND	ND	912.280,90	ND
BPXAS16D	422	ND	ND	ND	17.550,19	ND
BPXAS32D	423					

Tabela 17 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção de gasolina pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
JPGTS30M	2					
JPGTS2H	3	4.794,16	9.073,52	3.414,95	16.744,34	5.948,66
JPGTS6H	4	1.009,17	2.947,92	847,48	5.702,57	1.740,57
JPGTS18H	5	600,63	2.395,21	769,58	5.811,97	1.688,56
JPGTS24H	6					
JPGTS4D	7	2.886,72	11.423,74	4.309,79	23.177,47	6.229,05
JPGTS16D	8	4.372,18	7.918,20	2.715,91	14.892,78	6.437,49
JPGTS32D	9	771,98	7.816,12	3.287,70	13.650,20	6.822,25
JPGSS30M	20	4.068,96	9.416,40	3.847,50	21.490,21	6.666,47
JPGSS2H	21	5.538,24	11.323,50	4.398,73	21.785,43	7.488,86
JPGSS6H	22	954,56	2.138,29	895,03	6.938,87	2.030,10
JPGSS18H	23	932,29	4.290,55	1.319,04	10.346,63	2.954,58
JPGSS24H	24	1.470,05	10.372,25	3.972,45	16.455,32	7.759,94
JPGSS4D	25	3.413,53	7.362,09	2.557,92	13.778,34	4.467,26
JPGSS16D	26	137,04	1.456,44	671,83	2.975,56	1.235,45
JPGSS32D	27	730,59	864,31	311,12	2.205,54	588,49
JPGAS30M	38	4.442,65	10.097,08	3.939,68	21.924,38	7.051,20

JPGAS2H	39	5.543,30	9.407,74	3.282,44	16.193,55	5.584,84
JPGAS6H	40	1.159,64	3.349,03	1.074,68	7.691,82	2.320,13
JPGAS18H	41	674,05	2.832,37	902,46	5.482,68	1.941,08
JPGAS24H	42	1.308,28	11.094,86	4.272,31	17.334,96	8.572,65
JPGAS4D	43	4.739,48	8.754,94	2.804,88	14.188,06	4.790,03
JPGAS16D	44	3.269,13	7.484,04	2.068,86	11.488,53	4.246,02
JPGAS32D	45	8.980,64	9.349,53	3.183,25	19.968,93	5.947,15

Tabela 18 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
JPBTS30M	56	259.405,36	ND	ND	ND	ND
JPBTS2H	57					
JPBTS6H	58	240.741,79	ND	ND	ND	ND
JPBTS18H	59	257,01	310,97	ND	199,50	ND
JPBTS24H	60					
JPBTS4D	61	491.049,41	ND	ND	ND	ND
JPBTS16D	62	480.115,26	ND	ND	ND	ND
JPBTS32D	63	314.143,71	ND	ND	ND	ND
JPBSS30M	74	ND	ND	3.472,87	144.858,02	2.750,37
JPBSS2H	75	321.150,24	ND	ND	ND	ND
JPBSS6H	76	268.195,62	ND	ND	ND	ND
JPBSS18H	77	ND	519,01	ND	350,10	ND
JPBSS24H	78					
JPBSS4D	79	622.559,30	ND	ND	ND	ND
JPBSS16D	80	78.380,78	ND	ND	ND	ND
JPBSS32D	81	331.452,42	ND	ND	ND	ND
JPBAS30M	92	216.900,46	ND	ND	ND	ND
JPBAS2H	93					
JPBAS6H	94	320.467,23	ND	ND	ND	ND
JPBAS18H	95	90.814,61	ND	ND	ND	ND
JPBAS24H	96					
JPBAS4D	97	624.140,10	ND	ND	ND	ND
JPBAS16D	98	9.535,59	ND	ND	ND	ND
JPBAS32D	99	593.619,58	ND	ND	ND	ND

Tabela 19 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
JPTTS30M	110	ND	398.108,32	ND	ND	ND
JPTTS2H	111	ND	2.338,78	ND	275,83	ND
JPTTS6H	112	ND	204.827,17	ND	ND	ND
JPTTS18H	113	ND	69.511,89	ND	496,84	ND
JPTTS24H	114	3.187,40	123.832,70	ND	3.380,30	ND
JPTTS4D	115	ND	306.987,58	ND	ND	ND
JPTTS16D	116	ND	3.527,18	ND	ND	ND
JPTTS32D	117	ND	255.074,62	ND	ND	ND
JPTSS30M	128	ND	730.578,24	ND	ND	ND
JPTSS2H	129					
JPTSS6H	130	ND	148.985,79	ND	ND	ND

JPTSS18H	131	ND	56.271,10	ND	330,77	ND
JPTSS24H	132	ND	167.652,38	ND	ND	ND
JPTSS4D	133	ND	401.093,06	ND	ND	ND
JPTSS16D	134	ND	19.286,81	ND	ND	ND
JPTSS32D	135	ND	411.375,55	ND	ND	ND
JPTAS30M	146	ND	570.104,83	ND	ND	ND
JPTAS2H	147	ND	44.063,12	ND	ND	ND
JPTAS6H	148	ND	131.365,54	ND	ND	ND
JPTAS18H	149	ND	75.070,65	ND	266,51	ND
JPTAS24H	150	ND	342.034,30	ND	ND	ND
JPTAS4D	151	ND	444.618,46	ND	ND	ND
JPTAS16D	152	ND	68.118,78	ND	ND	ND
JPTAS32D	153	ND	238.029,62	ND	ND	ND

Tabela 20 – Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	O-Xilenos
JPXTS30M	164	ND	ND	ND	706.303,74	ND
JPXTS2H	165	ND	ND	2.104,53	85.522,17	1.646,56
JPXTS6H	166					
JPXTS18H	167	ND	6.725,60	505,20	28.848,18	567,07
JPXTS24H	168	ND	ND	ND	168.049,07	ND
JPXTS4D	169					
JPXTS16D	170	ND	ND	ND	32.079,18	ND
JPXTS32D	171	ND	ND	ND	342.785,18	ND
JPXSS30M	182					
JPXSS2H	183	ND	ND	8.181,17	330.326,85	6.568,44
JPXSS6H	184					
JPXSS18H	185	ND	ND	ND	52.898,38	ND
JPXSS24H	186	3.281,96	1.324,09	ND	40.087,89	ND
JPXSS4D	187	ND	ND	ND	173.684,13	ND
JPXSS16D	188					
JPXSS32D	189	ND	ND	ND	353.438,08	ND
JPXAS30M	200	ND	ND	ND	650.647,30	ND
JPXAS2H	201	ND	ND	4.808,45	201.968,72	4.204,93
JPXAS6H	202	ND	ND	ND	54.542,78	ND
JPXAS18H	203	ND	ND	ND	111.011,31	ND
JPXAS24H	204	9.069,34	4.529,55	ND	60.063,86	ND
JPXAS4D	205	ND	ND	ND	602.447,68	ND
JPXAS16D	206	ND	ND	ND	36.653,46	ND
JPXAS32D	207	ND	ND	ND	1.169.845,89	ND

Tabela 21 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção de gasolina pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
CAGTS30M	434	4.561,98	9.159,98	3.624,67	18.477,51	6.494,81
CAGTS2H	435	4.601,63	7.455,91	2.664,84	14.223,80	4.513,28
CAGTS6H	436	248,06	1.490,87	807,21	5.457,35	1.833,77
CAGTS18H	437	ND	1.696,23	730,39	5.697,62	1.660,43
CAGTS24H	438	967,04	6.142,35	2.425,49	10.747,86	4.353,27
CAGTS4D	439	3.433,02	7.470,84	2.381,40	12.762,27	4.041,70

CAGTS16D	440	478,84	3.591,10	1.729,28	7.498,39	31,26,899
CAGTS32D	441	3.530,62	7.532,89	1.694,82	11.448,30	3.845,93
CAGSS30M	452	3.582,87	7.746,78	3.211,52	16.880,96	5.564,90
CAGSS2H	453	3.032,11	6.593,14	2.715,99	13.997,09	4.829,61
CAGSS6H	454	231,94	2.633,04	1.227,69	8.598,21	2.843,72
CAGSS18H	455	283,54	1.590,97	618,11	4.574,52	1.388,95
CAGSS24H	456	724,45	5.754,23	2.659,56	10.164,34	5.056,05
CAGSS4D	457	2.588,39	6.647,57	2.057,85	11.299,46	3.652,13
CAGSS16D	458	306,75	2.880,14	1.385,54	5.442,83	2.417,50
CAGSS32D	459	1.776,60	7.974,38	2.461,95	15.758,81	4.351,46
CAGAS30M	470	7.610,23	13.178,26	5.045,49	28.263,02	9.019,75
CAGAS2H	471	3.883,08	9.790,67	3.742,65	18.685,47	7.270,68
CAGAS6H	472	5.542,13	7.157,96	2.172,22	16.813,69	4.807,49
CAGAS18H	473	773,29	3.329,39	978,15	7.508,76	2.251,75
CAGAS24H	474	1.098,89	7.300,80	2.822,68	11.280,29	5.659,25
CAGAS4D	475					
CAGAS16D	476					
CAGAS32D	477	5.043,29	11.147,15	3.636,18	21.357,06	6.457,42

Tabela 22 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilite coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
CABTS30M	488	257.792,00	ND	ND	ND	ND
CABTS2H	489	355,41	971,37	ND	247,63	ND
CABTS6H	490	298.799,78	ND	ND	ND	ND
CABTS18H	491					
CABTS24H	492	65.191,19	ND	ND	ND	ND
CABTS4D	493	560.647,42	ND	ND	ND	ND
CABTS16D	494	12.524,78	ND	ND	ND	ND
CABTS32D	495	512.574,08	ND	ND	ND	ND
CABSS30M	506	30.555,56	ND	ND	ND	ND
CABSS2H	507	172,17	519,70	ND	559,81	ND
CABSS6H	508	244.765,60	ND	ND	ND	ND
CABSS18H	509					
CABSS24H	510	822.222,75	ND	ND	2.722,55	ND
CABSS4D	511	549.440,06	ND	ND	ND	ND
CABSS16D	512	4,10	14,40	ND	76,01	ND
CABSS32D	513	230.563,66	ND	ND	ND	ND
CABAS30M	524	76.580,86	559,91	ND	294,49	39,62
CABAS2H	525	268.595,71	ND	ND	ND	ND
CABAS6H	526	332.313,73	ND	ND	ND	ND
CABAS18H	527					
CABAS24H	528					
CABAS4D	529	557.287,74	ND	ND	ND	ND
CABAS16D	530					
CABAS32D	531	494.545,02	ND	ND	ND	ND

Tabela 23 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilite coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
CATTS30M	542	ND	208.230,59	ND	507,36	ND
CATTS2H	543	ND	27.754,03	ND	ND	ND

CATTS6H	544	ND	48,87	ND	262,73	ND
CATTS18H	545					
CATTS24H	546					
CATTS4D	547	ND	36.735,45	ND	ND	ND
CATTS16D	548	ND	6.404,98	ND	258,35	ND
CATTS32D	549	ND	139.388,06	ND	ND	ND
CATSS30M	560	ND	26.965,63	ND	402,48	ND
CATSS2H	561	ND	ND	ND	385,57	ND
CATSS6H	562	ND	55,75	ND	146,44	ND
CATSS18H	563					
CATSS24H	564	ND	298.626,18	ND	ND	ND
CATSS4D	565	ND	276.617,60	ND	ND	ND
CATSS16D	566	ND	2.098,91	ND	906,41	ND
CATSS32D	567					
CATAS30M	578	ND	45.671,68	ND	ND	ND
CATAS2H	579	ND	28.628,63	ND	ND	ND
CATAS6H	580	ND	43.762,69	ND	ND	ND
CATAS18H	581					
CATAS24H	582	ND	43.444,70	ND	ND	ND
CATAS4D	583	ND	46.606,52	ND	ND	ND
CATAS16D	584					
CATAS32D	585	ND	601.728,77	ND	ND	ND

Tabela 24 –Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de sorção do contaminante puro pelo argilite coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
CAXTS30M	596	ND	ND	1.454,53	598.080,95	1.155,04
CAXTS2H	597	ND	ND	1.609,01	66.106,47	1.296,25
CAXTS6H	598	ND	ND	ND	ND	20.443,72
CAXTS18H	599					
CAXTS24H	600					
CAXTS4D	601	ND	ND	ND	ND	386.644,26
CAXTS16D	602	ND	ND	ND	47.030,53	ND
CAXTS32D	603	ND	ND	ND	28.459,14	ND
CAXSS30M	614	ND	ND	ND	180.623,02	ND
CAXSS2H	615	ND	ND	5.046,67	209.185,02	4.040,61
CAXSS6H	616	ND	ND	ND	42.597,74	ND
CAXSS18H	617					
CAXSS24H	618	ND	ND	ND	156.082,56	ND
CAXSS4D	619	ND	ND	ND	348.615,16	ND
CAXSS16D	620	ND	ND	ND	24.445,36	ND
CAXSS32D	621					
CAXAS30M	632	ND	ND	411,05	19.665,96	449,67
CAXAS2H	633	ND	ND	1.443,01	62.257,94	1.273,12
CAXAS6H	634	ND	ND	ND	43.657,28	ND
CAXAS18H	635					
CAXAS24H	636	ND	ND	ND	654.444,29	ND
CAXAS4D	637					
CAXAS16D	638					
CAXAS32D	639	ND	ND	ND	202.957,22	ND

Tabela 25 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção de gasolina pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
BPGTD30M	226					
BPGTD2H	227					
BPGTD6H	228					
BPGTD18H	230	1.495,75	1.757,94	1.231,55	7.265,73	3.714,43
BPGTD24H	231	3.270,08	11.027,71	4.602,23	23.364,87	8.214,36
BPGTD4D	232	597,50	146,69	2.689,59	15.274,29	5.346,09
BPGTD16D	233	ND	ND	442,10	3.072,98	1.938,31
BPGTD32D	234	37,53	213,84	ND	193,79	ND
BPGSD30M	244					
BPGSD2H	245					
BPGSD6H	246					
BPGSD18H	248	1.502,67	1.607,54	785,17	4.543,69	1.715,80
BPGSD24H	249	2.951,36	10.516,82	3.912,59	21.047,33	6.967,63
BPGSD4D	250	534,81	4.053,77	3.116,14	17.715,43	6.128,93
BPGSD16D	251	5,52	20,00	40,68	655,74	424,90
BPGSD32D	252	73,07	221,05	ND	364,21	ND
BPGAD30M	262					
BPGAD2H	263					
BPGAD6H	264	305,60	3.788,73	2.303,14	9.598,12	4.026,57
BPGAD18H	266	1.251,59	2.442,84	1.892,18	9.933,39	5.253,21
BPGAD24H	267	3.818,31	12.707,68	4.954,22	24.712,62	8.618,17
BPGAD4D	268	257,32	3.184,39	2.547,30	13.732,63	5.177,06
BPGAD16D	269					
BPGAD32D	270	ND	ND	ND	849,47	ND

Tabela 26 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
BPBTD30M	280					
BPBTD2H	281	3.187,74	399,15	ND	282,22	ND
BPBTD6H	282					
BPBTD18H	284	74.964,22	ND	ND	ND	ND
BPBTD24H	285	553,42	102,40	ND	382,45	ND
BPBTD4D	286	54,83	192,50	ND	181,67	ND
BPBTD16D	287	8,51	37,99	ND	110,59	ND
BPBTD32D	288	39,92	170,73	ND	170,67	ND
BPBSD30M	298					
BPBSD2H	299	1.331,33	ND	ND	ND	ND
BPBSD6H	300	ND	124,28	ND	91,10	ND
BPBSD18H	302	58.835,66	ND	ND	ND	ND
BPBSD24H	303	832,17	153,10	ND	641,29	ND
BPBSD4D	304	35,47	159,70	ND	147,41	ND
BPBSD16D	305	4,30	20,88	ND	42,50	ND
BPBSD32D	306	30,26	110,20	ND	121,33	ND
BPBAD30M	316					
BPBAD2H	317	40.411,28	ND	ND	ND	ND
BPBAD6H	318					
BPBAD18H	320					
BPBAD24H	321					

BPBAD4D	322	616,81	96,60	ND	76,00	ND
BPBAD16D	323					
BPBAD32D	324	45,52	470,01	ND	550,34	ND

Tabela 27 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo o argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
BPTTD30M	334					
BPTTD2H	335	ND	317.970,40	ND	ND	ND
BPTTD6H	336	ND	365.873,86	ND	ND	ND
BPTTD18H	338	ND	1.175,57	ND	ND	ND
BPTTD24H	339	487,03	262,37	ND	268,09	ND
BPTTD4D	340	18,17	18,25	ND	19,49	ND
BPTTD16D	341	12,59	30,19	ND	42,49	ND
BPTTD32D	342	37,56	145,39	ND	186,79	ND
BPTSD30M	352					
BPTSD2H	353	ND	380.760,06	ND	ND	ND
BPTSD6H	354	ND	138.249,58	ND	ND	ND
BPTSD18H	356	ND	ND	ND	143,84	ND
BPTSD24H	357	1.257,37	300,23	ND	796,20	ND
BPTSD4D	358	21,80	49,08	ND	76,63	ND
BPTSD16D	359	2,79	15,48	ND	62,46	ND
BPTSD32D	360	39,27	205,12	ND	215,13	ND
BPTAD30M	370					
BPTAD2H	371	ND	57.862,12	ND	ND	ND
BPTAD6H	372	ND	536.212,13	ND	ND	ND
BPTAD18H	374	ND	494.723,46	ND	ND	ND
BPTAD24H	375	2.572,65	50.448,88	ND	1.919,23	ND
BPTAD4D	376	17,67	29,18	ND	40,68	ND
BPTAD16D	377					
BPTAD32D	378	240,00	922,59	ND	1.174,47	ND

Tabela 28 – Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo o argilito coletado na Rua Bom Pastor (amostra BP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
BPXTD30M	388					
BPXTD2H	389	ND	ND	ND	729.001,41	ND
BPXTD6H	390	ND	ND	937,52	41.794,83	889,37
BPXTD18H	392	ND	ND	ND	581.908,74	ND
BPXTD24H	393					
BPXTD4D	394	ND	ND	ND	53.141,34	ND
BPXTD16D	395					
BPXTD32D	396	ND	ND	ND	689.612,61	ND
BPXSD30M	406					
BPXSD2H	407	ND	ND	ND	413.438,37	ND
BPXSD6H	408	ND	202,30	3.426,01	145.608,61	2.995,46
BPXSD18H	410	ND	ND	ND	439.850,46	ND
BPXSD24H	411					
BPXSD4D	412	905,34	1.390,84	1.125,94	5.126,68	2.686,08
BPXSD16D	413	ND	ND	ND	101.722,44	ND
BPXSD32D	414	ND	ND	ND	901,32	ND
BPXAD30M	424					

BPXAD2H	425	ND	ND	ND	475.676,03	ND
BPXAD6H	426	ND	ND	1.312,24	56.061,20	1.120,43
BPXAD18H	428	ND	ND	5.517,49	211.992,88	4.027,49
BPXAD24H	429					
BPXAD4D	430	ND	ND	ND	15.838,19	ND
BPXAD16D	431					
BPXAD32D	432	ND	ND	ND	504.967,94	ND

Tabela 29 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção de gasolina pelo argilite coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	O-xileno
PGTD30M	10					
JPGTD2H	11					
JPGTD6H	12	ND	2.551,71	2.485,17	9.872,46	4.256,87
JPGTD18H	14					
JPGTD24H	15	2.548,98	9.546,32	3.943,57	22.473,41	6.616,76
JPGTD4D	16	1.671,35	8.342,02	4.888,41	24.910,25	9.130,80
JPGTD16D	17	ND	ND	261,00	2.547,58	1.206,34
JPGTD32D	18	367,34	1.354,61	ND	3.228,22	ND
JPGSD30M	28					
JPGSD2H	29	ND	7.525,71	ND	ND	ND
JPGSD6H	30	177,00	3.867,80	2.276,27	11.846,24	5.050,54
JPGSD18H	32	2.048,88	3.054,21	1.491,97	8.193,60	3.899,33
JPGSD24H	33	2.720,81	10.767,81	4.409,83	22.382,59	7.800,73
JPGSD4D	34	789,60	6.568,43	3.402,83	17.228,52	6.124,75
JPGSD16D	35	ND	ND	810,52	5.150,17	2.687,22
JPGSD32D	36	423,30	1.380,05	ND	2.815,94	ND
JPGAD30M	46					
JPGAD2H	47					
JPGAD6H	48	128,00	3.522,21	2.359,70	13.085,59	4.250,34
JPGAD18H	50	410,37	1.384,39	1.080,83	5.679,63	2.838,51
JPGAD24H	51	4.315,96	13.490,57	5.109,55	25.928,25	8.907,07
JPGAD4D	52	2.718,11	6.609,01	3.825,24	20.546,78	7.093,00
JPGAD16D	53	ND	ND	684,86	4.605,89	2.477,38
JPGAD32D	54	69,16	227,25	ND	869,84	ND

Tabela 30 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilite coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
JPBTD30M	64					
JPBTD2H	65	2.747,63	2.062,31	ND	379,07	ND
JPBTD6H	66	ND	263,90	ND	241,43	ND
JPBTD18H	68	166.263,90	ND	ND	ND	ND
JPBTD24H	69					
JPBTD4D	70	286.676,96	ND	ND	ND	ND
JPBTD16D	71	7,94	29,49	ND	32,66	ND
JPBTD32D	72	56,52	234,56	ND	195,38	ND
JPBSD30M	82					
JPBSD2H	83	72.914,58	ND	ND	ND	ND
JPBSD6H	84	ND	672,96	ND	189,75	ND
JPBSD18H	86	645.969,86	ND	ND	ND	ND

JPBSD24H	87	7.692,65	1.089,92	ND	2.236,01	ND
JPBSD4D	88	783.870,78	ND	ND	ND	ND
JPBSD16D	89	9,80	27,11	ND	32,58	ND
JPBSD32D	90	47,76	204,16	ND	179,51	ND
JPBAD30M	100					
JPBAD2H	101	37.953,32	ND	ND	ND	ND
JPBAD6H	102	169,98	484,10	ND	94,48	ND
JPBAD18H	104	242.020,06	ND	ND	ND	ND
JPBAD24H	105					
JPBAD4D	106	469.781,60	ND	ND	ND	ND
JPBAD16D	107	9,99	17,14	ND	15,05	ND
JPBAD32D	108	93,24	267,25	ND	421,25	ND

Tabela 31 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
JPTTD30M	118					
JPTTD2H	119	ND	293.839,74	ND	ND	ND
JPTTD6H	120	ND	139.388,06	ND	ND	ND
JPTTD18H	122	ND	3.767,51	ND	203,33	ND
JPTTD24H	123					
JPTTD4D	124	ND	606.930,69	ND	ND	ND
JPTTD16D	125	10,15	23,19	ND	24,37	ND
JPTTD32D	126	57,36	228,66	ND	202,51	ND
JPTSD30M	136					
JPTSD2H	137	ND	45.032,92	ND	ND	ND
JPTSD6H	138					
JPTSD18H	140	ND	1.712,10	ND	128,29	ND
JPTSD24H	141					
JPTSD4D	142	ND	148.240,13	ND	ND	ND
JPTSD16D	143	ND	605,19	ND	ND	ND
JPTSD32D	144	42,15	159,84	ND	154,21	ND
JPTAD30M	154					
JPTAD2H	155	ND	269.119,94	ND	ND	ND
JPTAD6H	156	ND	220.438,99	ND	ND	ND
JPTAD18H	158	ND	6.089,47	ND	393,67	ND
JPTAD24H	159					
JPTAD4D	160	ND	645.691,46	ND	ND	ND
JPTAD16D	161	24,58	239,06	ND	129,56	ND
JPTAD32D	162	50,89	187,86	ND	212,07	ND

Tabela 32 – Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Av. Juntas Provisórias (amostra JP), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
JPXTD30M	172					
JPXTD2H	173	ND	ND	ND	188.524,64	ND
JPXTD6H	174					
JPXTD18H	176	ND	ND	ND	130.098,82	ND
JPXTD24H	177					
JPXTD4D	178	ND	ND	ND	540.026,43	ND

JPXTD16D	179					
JPXTD32D	180	ND	ND	ND	57.438,94	ND
JPXSD30M	190					
JPXSD2H	191					
JPXSD6H	192	ND	ND	4.946,66	198.878,77	3.792,73
JPXSD18H	194	ND	ND	ND	534.019,30	ND
JPXSD24H	195					
JPXSD4D	196	ND	ND	ND	938.909,38	ND
JPXSD16D	197	ND	ND	ND	52.206,86	ND
JPXSD32D	198	ND	ND	ND	33.861,59	ND
JPXAD30M	208					
JPXAD2H	209	ND	2.412,68	ND	101.124,14	ND
JPXAD6H	210	ND	ND	12.174,52	558.615,55	10.754,61
JPXAD18H	212	ND	ND	ND	827.682,75	ND
JPXAD24H	213					
JPXAD4D	214	ND	ND	ND	734.869,12	ND
JPXAD16D	215					
JPXAD32D	216	ND	ND	ND	388.984,32	ND

Tabela 33 – Concentrações de BTEX (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção de gasolina pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
CAGTD30M	442					
CAGTD2H	443	525,78	4.270,46	1.917,41	9.754,53	3.749,25
CAGTD6H	444	183,78	2.131,82	1.781,61	7.507,99	3.293,46
CAGTD18H	446	606,20	967,15	583,61	4.428,74	2.575,24
CAGTD24H	447	2.024,50	9.720,18	4.208,82	25.548,35	7.322,01
CAGTD4D	448	221,27	1.764,21	2.148,04	12.496,38	4.401,95
CAGTD16D	449	ND	ND	ND	788,40	443,94
CAGTD32D	450	813,14	1.394,36	ND	1.674,43	ND
CAGSD30M	460					
CAGSD2H	461	606,41	3.744,99	1.966,38	8.210,17	3.153,16
CAGSD6H	462	ND	1.580,20	1.519,14	8.093,60	3.083,89
CAGSD18H	464					
CAGSD24H	465	969,10	6.636,82	2.904,09	17.123,25	5.845,53
CAGSD4D	466	265,08	57,49	1.861,64	11.047,10	3.985,59
CAGSD16D	467	ND	581,50	ND	ND	ND
CAGSD32D	468	88,86	190,56	ND	215,07	ND
CAGAD30M	478					
CAGAD2H	479					
CAGAD6H	480	212,52	3.959,76	2.260,92	12.254,21	5.288,49
CAGAD18H	482	97,43	588,72	1.308,43	6.442,57	3.667,55
CAGAD24H	483	3.677,65	12.388,36	5.106,62	26.284,88	9.110,73
CAGAD4D	484	412,57	7.624,78	4.949,35	26.645,70	10.584,27
CAGAD16D	485					
CAGAD32D	486	38,76	126,59	ND	775,92	ND

Tabela 34 – Concentrações de benzeno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
CABTD30M	496					
CABTD2H	497	26.317,98	ND	ND	ND	ND

CABTD6H	498	30,09	115,49	ND	229,39	ND
CABTD18H	500	2.966,32	713,70	ND	537,04	ND
CABTD24H	501	1.336,91	292,12	ND	907,01	ND
CABTD4D	502	36,27	119,78	ND	87,95	ND
CABTD16D	503	7,44	36,95	ND	124,74	ND
CABTD32D	504	68,67	373,06	ND	413,33	ND
CABSD30M	514					
CABSD2H	515	132,64	798,29	ND	923,50	ND
CABSD6H	516	26,25	140,28	ND	316,14	ND
CABSD18H	518	153.537,06	ND	ND	ND	ND
CABSD24H	519					
CABSD4D	520	24,74	188,58	ND	266,91	ND
CABSD16D	521	ND	ND	ND	68.076,57	ND
CABSD32D	522	36,13	197,67	ND	179,90	ND
CABAD30M	532					
CABAD2H	533	57.130,25	ND	ND	ND	ND
CABAD6H	534	ND	233,18	ND	218,72	ND
CABAD18H	536	271.914,08	ND	ND	ND	ND
CABAD24H	537					
CABAD4D	538	222,12	113,60	ND	73,74	ND
CABAD16D	539					
CABAD32D	540	61,46	269,77	ND	237,52	ND

Tabela 35 – Concentrações de tolueno (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilite coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
CATTD30M	550					
CATTD2H	551	ND	103.957,70	ND	ND	ND
CATTD6H	552					
CATTD18H	554	ND	417,59	ND	121,78	ND
CATTD24H	555	5.950,37	1.133,71	ND	1.598,00	ND
CATTD4D	556	15,62	13,62	ND	16,40	ND
CATTD16D	557					
CATTD32D	558					
CATSD30M	568					
CATSD2H	569	ND	13.534,89	ND	ND	ND
CATSD6H	570	ND	114.412,81	ND	ND	ND
CATSD18H	572	ND	2.646,21	ND	ND	ND
CATSD24H	573	9.587,31	720,13	ND	2.012,90	ND
CATSD4D	574	11,21	39,73	ND	102,46	ND
CATSD16D	575					
CATSD32D	576	36,47	150,94	ND	173,12	ND
CATAD30M	586					
CATAD2H	587	ND	76.398,95	ND	ND	ND
CATAD6H	588	32,05	128,84	ND	144,58	ND
CATAD18H	590	ND	10.155,73	ND	ND	ND
CATAD24H	591					
CATAD4D	592	110.010,62	ND	ND	ND	ND
CATAD16D	593					
CATAD32D	594	20,43	74,23	ND	121,06	ND

Tabela 36 – Concentrações de xilenos (em mg/Kg) obtidas no ensaio de desorção do contaminante puro pelo argilito coletado na Rua Cavour (amostra CA), na forma de rocha total (T), fração silte (S) e fração argila (A).

Código	Sequencial	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Mp-Xilenos	o-xileno
CAXTD30M	604					
CAXTD2H	605	ND	ND	ND	21.263,63	ND
CAXTD6H	606	ND	ND	ND	40.017,24	ND
CAXTD18H	608	ND	ND	ND	389.081,92	ND
CAXTD24H	609					
CAXTD4D	610	ND	ND	ND	11.291,20	423,82
CAXTD16D	611	13,18	24,05	ND	61,80	ND
CAXTD32D	612	ND	ND	ND	330.703,30	ND
CAXSD30M	622					
CAXSD2H	623	ND	ND	ND	15.344,33	ND
CAXSD6H	624	ND	ND	ND	25.358,95	ND
CAXSD18H	626	ND	ND	ND	320.706,91	ND
CAXSD24H	627					
CAXSD4D	628	ND	32,82	ND	137,00	ND
CAXSD16D	629	3,55	19,18	ND	55,35	ND
CAXSD32D	630	ND	ND	ND	391.927,14	ND
CAXAD30M	640					
CAXAD2H	641	ND	ND	ND	40.054,47	ND
CAXAD6H	642	ND	ND	ND	169.583,78	ND
CAXAD18H	644	ND	ND	ND	492.357,86	ND
CAXAD24H	645					
CAXAD4D	646	ND	ND	ND	4.888,52	ND
CAXAD16D	647					
CAXAD32D	648	ND	ND	ND	527,16	ND