

CARACTERIZAÇÃO DE PÓS ATRAVÉS DA ÁREA ESPECÍFICA -  
APLICAÇÃO A SOLOS LATERÍTICOS DA REGIÃO NORDESTE  
DO BRASIL

LUIZ PEREIRA DE BRITO

**CARACTERIZAÇÃO DE PÓS ATRAVÉS DA ÁREA  
ESPECÍFICA - APLICAÇÃO A SOLOS  
LATERÍTIÇOS DA REGIÃO NORDESTE DO  
BRASIL**

Dissertação apresentada à Coordenação  
de Pós-Graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal da  
Paraíba, em cumprimento às exigência  
s para obtenção do Grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA DOS MATERIAIS  
NÃO METÁLICOS.

HEBER CARLOS FERREIRA  
Orientador

CAMPINA GRANDE-PB

março - 1984

*544-0003  
D.13: 624.732.000.1  
B.562e  
11/9/84*

A minha Esposa e Filhos

A meus Pais e Irmãos

A todos quantos impulsionam a  
Pesquisa Científica neste país.



B862c Brito, Luiz Pereira de.  
Caracterização de pós através da área específica :  
aplicação a solos lateríticos da região nordeste do Brasil  
/ Luiz Pereira de Brito. - Campina Grande, 1984.  
153 f.

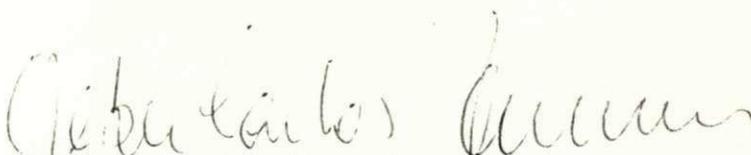
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -  
Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e  
Tecnologia, 1984.  
"Orientação : Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira".  
Referências.

1. Mecânica dos Solos. 2. Solos Lateríticos - Nordeste -  
Brasil. 3. Dissertação - Engenharia Química. I. Ferreira,  
Heber Carlos. II. Universidade Federal da Paraíba - Campina  
Grande (PB). III. Título

CDU 624.131(043)

**CARACTERIZAÇÃO DE PÓS ATRAVÉS DA ÁREA ESPECÍFICA-APLICAÇÃO  
A SOLOS LATERÍTICOS DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL**

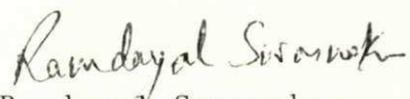
**DISSERTAÇÃO APROVADA EM 23/AGOSTO/1984**

  
Heber Carlos Ferreira

**PROFESSOR ORIENTADOR**

  
Michel François Fossy

**COMPONENTE DA BANCA**

  
Ramdayal Swarnakar

**COMPONENTE DA BANCA**

Campina Grande - Paraíba

agosto de 1984

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Heber Carlos Ferreira, pela orientação e estímulo para a elaboração deste trabalho.

Aos Professores do Curso de Pós-Graduação de Engenharia Química da UFPB, pelos conhecimentos que me transmitiram.

Ao Engenheiro José Péricles Freire Júnior, da Superintendência de Pelotização da Companhia Vale do Rio Doce, pela colaboração prestada nas determinações das áreas específicas pelo método de Fischer.

Aos Professores e Estagiários do Laboratório de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar e aos Professores José Cassarini e Edgar Zanotto do Departamento de Engenharia de Materiais da mesma Universidade, pela inestimável ajuda nas determinações das áreas específicas pelo método de B.E.T.

Aos Funcionários Windsor Ramos da Silva, Gelmires de Araújo Neves, Solange Maria da Rocha e Wdilson de Campos, por suas parcelas de contribuição.

## ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I - Introdução.....	1
CAPÍTULO II - Objetivos da Pesquisa.....	4
CAPÍTULO III - Revisão de Literatura.....	6
3.1 - Definições de solos lateríticos.....	6
3.2 - Conceitos de área específica.....	11
3.3 - Determinações de área específica.....	21
CAPÍTULO IV - Materiais e Métodos.....	34
4.1 - Amostras.....	34
4.2 - Métodos de ensaio.....	49
CAPÍTULO V - Resultados e Discussão.....	90
5.1 - Áreas específicas.....	90
5.2 - Correlações lineares.....	95
CAPÍTULO VI - Conclusões.....	127
CAPÍTULO VII - Sugestões para Pesquisas Futuras.....	129
CAPÍTULO VIII - Referências Bibliográficas.....	131
CAPÍTULO IX - Apêndices.....	137
9.1 - Apêndice "A" - Isotermas de adsorção.....	137

9.2 - Apêndice "B" - Preparação das soluções empregadas no método de adsorção de azul de metileno.....	141
9.3 - Apêndice "C" - Programa para cálculo das regressões B.E.T. ....	141
9.4 - Apêndice "D" - Programa para cálculo da área específica pelo método B.E.T. ....	145
9.5 - Apêndice "E" - Programa para obtenção das correlações lineares simples entre os métodos empregados para determinações de área específica.....	148
9.6 - Apêndice "F" - Programa para obtenção das correlações lineares simples entre os métodos empregados para determinações de área específica (em Basic).....	150

## SIMBOLOGIA

- A área limitada pelas ordenadas relativas aos diâmetros extremos, pelo eixo das abcissas e pela curva;
- C constante; viscosidade cinemática do ar; concentração de solução do azul de metileno;
- C.T.C. capacidade de troca de cátions;
- d diâmetro de partícula de pó; diâmetro de partícula esférica;
- $d_{a,b}$  diâmetros extremos de cada faixa, no método granulométrico;
- di diâmetros médios correspondentes às faixas, no método granulométrico; "i" diâmetros de grânulos esféricos;
- dm diâmetros médios de partículas de pó;
- e porosidade média; porosidade de camada preparada da amostra de pó;
- $e_p$  porosidade preparada da amostra padrão;
- F diferença de pressão;
- g aceleração da gravidade;

$K_{1a}^6$	constantes;
$\ell$	lado de uma partícula cúbica;
L	altura de amostra compactada;
m	massa do solo utilizada no preparo de suspensão;
$m_{1,2}$	módulos das escalas em abcissas e ordenadas;
M	massa total de amostra;
n	viscosidade absoluta do ar;
$n_p$	viscosidade absoluta do ar, à temperatura em que se faz a calibração;
P	altura da pressão de ar total; peso de amostra de pó;
$P_o$	pressão de saturação do nitrogênio líquido;
$P_p$	peso da amostra padrão;
S	superfície total de todos os grânulos;
Se	área específica de pó;
Si	superfície de todos os grânulos de mesmo diâmetro di;
$S_o$	área coberta em $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ de nitrogênio nas CNTP;
$S_p$	área específica da amostra padrão;
t	tempo de queda de partícula de pó;
T	tempo de fluxo de ar através da amostra de pó;
$T_p$	tempo de fluxo de ar através da amostra padrão;
v	velocidade de sedimentação de partícula;
V	volume de um meio poroso; volume de solução do azul

	de metileno;
$V_c$	volume aparente de camada compactada;
$V_g$	volume de nitrogênio adsorvido à pressão parcial P;
$v_i$	volumes parciais reais;
$V_m$	volume de nitrogênio para cobrir a superfície livre do adsorvente com uma camada monomolecular;
$V_r$	volume real;
$W_i$	porcentagens correspondentes às faixas, no método granulométrico;
Z	altura de queda de partícula;
$\rho$	massa específica da amostra de pó;
$\rho_f$	massa específica do fluido;
$\rho_{Hg}$	massa específica do mercúrio na temperatura ambiente;
$\rho_p$	massa específica da amostra padrão;
$\rho_r$	densidade real do pó;
$\rho_s$	massa específica do solo;
$\theta$	temperatura ambiente;
$\eta$	viscosidade dinâmica do fluido.

## RESUMO

A área específica, composição química, massa específica, estrutura cristalina, forma, dimensões e distribuição granulométrica das partículas, são as principais propriedades utilizadas para caracterizar tecnologicamente um material sólido pulverulento. O presente trabalho trata da determinação da área específica de pós de solos lateríticos, materiais frequentemente utilizados em obras de engenharia, mas pouco conhecidos em termos de propriedades intrínsecas e de engenharia. A importância desta pesquisa decorre da influência do parâmetro estudado em relação às estabilizações dos solos com cimento, cal, cinzas volantes, emulsões asfálticas e outros produtos, onde reações químicas nas superfícies livres das partículas do aditivo e do solo, a "atividade" dos mesmos, depende fundamentalmente da área específica.

O objetivo da pesquisa, portanto, é o conhecimento da área específica da fração fina dos solos lateríticos através dos métodos de B.E.T., permeâmetro de Blaine, permeâmetro de Fischer, adsorção de azul de metileno e método granulométrico por sedimentação. Neste último método utilizou-se os diâmetros médios de Mellor, Geométrico e Aritmético. Os

materiais utilizados são onze amostras de solos lateríticos provenientes dos Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba. Na parte final do trabalho há um estudo estatístico visando de terminar a interdependência dos métodos supra citados, numa tentativa de substituir métodos sofisticados e caros como o B.E.T. por outros mais simples.

### ABSTRACT

The surface area, chemical composition, specific mass, crystalline structure, shape, proportions, and granulometric distribution of the particles are chief proprieties utilized for technologically characterizing a solid powdered stuff.

The present work deals with determination of the surface area of lateritic powdered soils, stuffs often used in works of engineering, but rarely known within limits of intrinsic properties and of engineering. The importance of such a research comes of the parametre influence studied in relation to the soils stabilizations with cement, lime, floating ashes, asphaltic emulsions and other products, in which chemical reactions on the free surfaces of the particles of the additive and of the soil, that is to say, the "activity" of the same, depends basically of the surface area.

The aim of the research, then, is the surface area knowledge of the thin fraction of the lateritic soils through the B.E.T. methods, Blaine's and Fischer's permeameters, adsorption of blue methylene and granulometric method for sedimentation. In this last method, it was utilized the mean diameter of Mellor's, geometric and arithmetic. The utilized

materials are eleven samples of leteritic soils proceeding from of the Maranhão, Piauí and Paraíba States. On the final part of the work there is a statistic study aiming to determine the interdependence of the above told systems, in a tentative of replacing sophisticated and expensive methods, as the one of the B.E.T. by others ones more uncomplicated.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Um sólido pulverulento ativo é aquele que possui um valor elevado da área específica. Assim, ativação é o aumento da área específica de um sólido pela subdivisão em partículas de dimensões coloidais ou ultrafinas. A criação dessa superfície específica consome energia que fica armazenada na forma de energia livre superficial que confere uma "atividade" ou "reatividade" à superfície do sólido particulado que determina as propriedades cinéticas das reações sólido-sólido e sólido-fluido, SOUZA SANTOS (1975). No caso de pós ultrafinos de alumina, COBLE (1958), mostrou que a "atividade" da mesma é totalmente atribuível à área específica e não uma hipotética "ativação química" da superfície. Isso também é válido para os argilominerais, e mostra a importância do parâmetro estudado nas estabilizações dos solos lateríticos, com outros pós, emulsão ou outros produtos. Uma das características dos solos lateríticos relacionada com o aspecto puramente físico, é o fato de que alguns deles pertencem à classe de estruturas metaestáveis. Isto significa que sua

natureza particulada (particulate nature) não é estável sob certas condições, por exemplo sob influência de um campo de tensões, LUCENA (1976). Por isso a utilização de ensaios clássicos de caracterização (distribuição granulométrica, plasticidade e resistência) como único meio de classificação, tem se tornado de validade duvidosa.

Atualmente, estudos específicos têm revelado que o comportamento dos solos vermelhos tropicais (lateríticos) é fundamentalmente influenciado pelas suas propriedades químicas e/ou mineralógicas e que necessário se faz interrelacionar estas propriedades com aquelas que caracterizam os citados solos, em função das propriedades de engenharia. No entanto, a quantidade destes estudos é limitada e conseqüentemente ainda não se pode generalizar os seus resultados para os diferentes tipos de solos lateríticos, BORBA (1981).

A importância de se determinar as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos solos lateríticos se fundamenta mais ainda quando se discute os processos de estabilização com aditivos. FERREIRA (1980) descreve três processos para estabilizar-se um solo: a estabilização física, a estabilização química e a estabilização físico-química. As reações químicas que ocorrem entre o aditivo e o solo, principalmente nos dois últimos processos citados, dependem dentre outros fatores, da área específica do solo. Segundo QUEIROZ DE CARVALHO & CABRERA (1979), existe uma relação importante entre a capacidade de troca de cátions (C.T.C.) medida em diferentes pHs e o comportamento dos solos vermelhos tratados com aditivo. Como se sabe a C.T.C., por sua

vez, está indiretamente relacionada com a superfície específica da fração tamanho argila. INGLES & METCALF (1972) apresentam seis métodos de estabilização de solo: com cal, com cimento, com asfalto, orgânico-polimérico, mecânico e térmico e condicionam a aplicabilidade de cada um deles ao tamanho de partícula do solo, parâmetro que também está relacionado com a área específica, SOUZA SANTOS (1975).

O conhecimento detalhado da área específica é, portanto, de grande importância como elemento para os estudos de estabilização de solos.

A metodologia empregada neste trabalho foi basicamente a mesma utilizada por FERREIRA et alii (1978) e FERREIRA et alii (1972) que a aplicou em determinações de áreas específicas de caulins do Nordeste do Brasil. Metodologia esta utilizada, também, em parte, por: CARDOSO & ANGELERI (1980), CHEN et alii (1974), KYOHARA et alii (1974), PHELPS (1972), SOUZA SANTOS & CRUZ (1971), SILVA & FILHO (1970), SOUZA & BROSCHE (1965), SOUZA SANTOS et alii (1959), entre outros.

SEÇÃO DE REFERÊNCIA

## CAPÍTULO II

### OBJETIVOS DA PESQUISA

A primeira parte da pesquisa envolve uma revisão da literatura, abrangendo: definições de solos lateríticos, conceitos de área específica e métodos de determinações de área específica.

A segunda parte tem como objetivo determinar as faixas de valores para as áreas específicas de solos lateríticos da região Nordeste do Brasil, através dos métodos do permeâmetro de Blaine, adsorção de azul de metileno, permeâmetro de Fischer, método granulométrico por sedimentação e B.E.T.

A terceira parte consiste em correlacionar, através de computador, pelo método dos mínimos quadrados, os resultados das áreas específicas, obtidos experimentalmente, verificando-se a possibilidade de utilização de métodos simples como o de adsorção de azul de metileno em substituição a métodos mais sofisticados como o B.E.T.

A quarta e última parte relaciona uma extensa biblio

grafia sobre um assunto ainda pouco estudado - a determinação da área específica de um pó.

O objetivo maior de todo o trabalho é servir como elemento para as pesquisas futuras, no campo da estabilização de solos, na catálise, enfim, em todos os processos de interação heterogênea "sólido-fluido" e sólido-sólido", que, sabe-se, depende diretamente da área específica.

## CAPÍTULO III

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 - Definições de solos lateríticos.

Por volta de 1800, o engenheiro inglês Francis Buchanan realizou um viagem ao sul da Índia onde observou o uso rotineiro de blocos cortados de estratos de argila, em obras de engenharia. Esses blocos de argila, de cor avermelhada, quando isolados do ar, tinham fraca consistência, permitindo serem cortados facilmente em forma de tijolos. Mas, quando expostos ao ar, endureciam rapidamente, adquirindo resistência suficiente para serem usados na construção de casas, BUCHANAN (1897).

Na descrição de sua viagem, publicada em 1907, Buchanan achou melhor chamar de laterita (em latim, later = tijolo e ita = pedra) ao estrato de argila de cor avermelhada, que em alguns casos, apresentava cor amarelada, cheio de cavidades e poros, contendo uma grande quantidade de ferro. Com o decorrer do tempo, o termo laterita passou a ter diversos significados, gerando uma série de confusões que só há poucos

anos começou a ser desfeita.

FERMON (1911), define laterita como sendo resultante da decomposição superficial experimentada por determinadas rochas, com remoção em solução da combinação sílica, cálcio, magnésio, sódio e potássio, e com acumulação residual, assistida, sem dúvida, pela ação capilar, substituição e troca de uma mistura hidratada de óxidos de ferro, alumínio e titânio, raramente com magnésio. Estes óxidos são designados de constituintes lateríticos.

HARRASSOWITZ (1926), propõe a relação molecular sílica/alumina como meio único de caracterizar o estado de laterização de uma formação móvel (solo). Seguindo a mesma orientação, MARTIN & DOYNE (1930), classificam como laterita, exclusivamente os solos cuja relação molecular sílica/alumina, é inferior a 1,33.

A Comissão de Geologia da American Ceramic Society publicou em 1930 um relatório contendo uma lista de nomes de argilas e os respectivos significados. A argila laterítica, ela definiu como sendo um material de aspecto argiloso, de origem residual, e que consiste, típica e essencialmente, de óxidos hidratados de ferro e alumínio. É usualmente de cor variando do vermelho ao marrom, mas pode também ser cinza ou azul. Pode apresentar graduações variando de bauxita até o extremo de uma argila ferruginosa, ACS (1939).

WINTERKORN & CHANDRASEKHARAN (1951) apresentam uma classificação baseada na relação sílica/sesquióxidos de ferro e de alumínio da fração tamanho argila (menor que 2  $\mu$ m).

MORIN & PARRY (1969), também levaram em consideração

a definição de laterita com base no enriquecimento de óxidos de ferro e alumínio com lixiviação de sílica e dizem: "isto inclui a maior parte dos solos vermelhos de intemperismo tropical".

No Brasil, o DNER definiu os solos vermelhos tropicais como sendo o solo cuja fração coloidal ( $< 2 \mu\text{m}$ ) apresenta relação sílica/sesquióxidos menor que 2 e, em conjunto, as seguintes características: presença apreciável de sesquióxido de ferro, tendência para concrecionamento e endurecimento sob exposição ao sol, baixa expansibilidade e baixo teor de matéria orgânica, DNER (1971). Esta definição é baseada substancialmente na relação sílica/sesquióxidos proposta originalmente por Winterkorn e Chandrasekharan.

Estudando as propriedades químicas e mineralógicas de solos vermelhos tropicais do Norte e Nordeste do Brasil, BORBA (1981), apresentou, para os solos analisados nessa pesquisa, a composição química mostrada na Tabela 3.1, que com exceção do ARPB e GIPI, confirmam a definição do DNER.

Pesquisando um método simples de quantificar os componentes mineralógicos da fração tamanho argila de solos lateríticos, baseado na análise termogravimétrica, QUEIROZ DE CARVALHO (1981), chegou à seguinte composição mineralógica média, para solos da Paraíba e Pernambuco:

% CAULINITA	% AMORFOS	% GOETITA
74,7	5,6	19,7

Fazendo uma ampla revisão da literatura sobre defini

TABELA 3.1

Composição química da fração tamanho  
argila em relação ao solo total.

Fonte: BORBA (1981)

S O L O	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RELAÇÃO SÍLICA/SESQUIÓXIDOS
TEPI	6,34	5,33	1,24	1,76
BUPI	1,10	0,94	0,27	1,68
GIPI	1,26	0,49	0,15	3,66
CAPI	6,02	5,18	1,38	1,69
PDMA	1,75	1,38	0,44	1,79
VGMA	2,84	2,17	0,36	2,01
SLMA	10,23	9,05	2,45	1,64
JPPB	17,39	15,57	3,52	1,66
TEPB	4,21	3,28	1,39	1,72
ARPB	28,22	10,49	3,34	3,80
CTPB	14,49	12,18	2,82	1,76

ções da laterita, LUCENA (1976), concluiu que, do ponto de vista do engenheiro interessado na utilização do material, uma definição exata não é nem possível, nem necessária, devido ao fato da grande variedade de comportamento destes solos o que precisamente não permite uma definição única.

### 3.2 - Conceitos de área específica.

O termo "área específica" refere-se à área externa total das partículas de um sólido pulverulento referido à unidade de massa e mais raramente à unidade de volume. É normalmente expressa em  $m^2/g$  ou  $cm^2/g$ . É a tradução do termo da língua inglesa "surface area" e "specific surface", uma vez que, em geometria, "área" é o número que mede, em uma certa unidade, a superfície de uma figura geométrica plana ou a superfície externa de um sólido tridimensional, SOUZA SANTOS & CRUZ (1971).

Admita-se que o meio poroso de volume (V) se constitua de grânulos esféricos de vários diâmetros ( $d_i$ ), com porosidade média (e) e massa total (M). O volume real ocupado pelos grânulos  $V_r = V(1 - e)$  (I) (expressão que decorre da definição de  $e = \frac{V - V_r}{V}$ ), será constituído por um somatório de volumes parciais reais ( $V_i$ ) dos grânulos do mesmo diâmetro ( $d_i$ ).

Tem-se  $V_r = \sum_{i=1}^m V_i$  (II) e  $V_i = n_i \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_i^3 = \frac{\pi}{6} n_i d_i^3$  (III).

Substituindo-se o valor da equação (III) em (II) vem:

$$V_r = \sum_{i=1}^m \frac{\pi}{6} n_i d_i^3 = \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^m n_i d_i^3 \quad (IV).$$

Designando-se por ( $S_i$ ) a superfície de todos os grânulos

los de mesmo diâmetro ( $d_i$ ), por ( $S$ ) a superfície total de todos os grânulos, deve-se ter evidentemente  $S = \sum_{i=1}^m S_i$  (V) e  $S_i = n_i \pi d_i^2$  (VI).

Substituindo o valor da equação (VI) em (V) tem-se:

$$S = \pi \sum_{i=1}^m n_i d_i^2 \quad (\text{VII}).$$

Por definição, a área específica é  $Se = \frac{S}{M}$  (VIII).

Sendo a densidade real dos grânulos  $\rho_r = \frac{M}{V_r}$ , vem:  $M = \rho_r V_r$  (IX), que levada a equação (VIII) resulta:  $Se = \frac{S}{\rho_r V_r}$  (X).

Substituindo-se em (X) as equações (IV) e (VII), tem

$$\begin{aligned} \text{se: } Se &= \frac{\pi \sum_{i=1}^m n_i d_i^2}{\rho_r \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^m n_i d_i^3} = \frac{6}{\rho_r} \left( \frac{n_1 d_1^2}{\sum_{i=1}^m n_i d_i^3} + \frac{n_2 d_2^2}{\sum_{i=1}^m n_i d_i^3} + \dots \right. \\ &\left. + \frac{n_m d_m^2}{\sum_{i=1}^m n_i d_i^3} \right) \quad (\text{XI}). \end{aligned}$$

Multiplicando a equação (XI) por  $\frac{d_i}{d_i}$ , obtem-se:

$$Se = \frac{6}{\rho_r} \left( \frac{1}{d_1} \times \frac{n_1 d_1^3}{\sum_{i=1}^m n_i d_i^3} + \frac{1}{d_2} \times \frac{n_2 d_2^3}{\sum_{i=1}^m n_i d_i^3} + \dots + \frac{1}{d_m} \frac{n_m d_m^3}{\sum_{i=1}^m n_i d_i^3} \right)$$

$$\text{mas, } \frac{n_1 d_1^3}{\sum_{i=1}^m n_i d_i^3} = \frac{V_1}{V_r}, \quad \frac{n_2 d_2^3}{\sum_{i=1}^m n_i d_i^3} = \frac{V_2}{V_r}, \quad \dots, \quad \frac{n_m d_m^3}{\sum_{i=1}^m n_i d_i^3} =$$

$$= \frac{V_m}{V_r} \quad (\text{XII})$$

$$\text{portanto tem-se: } Se = \frac{6}{\rho_r} \left( \frac{1}{d_1} \times \frac{V_1}{V_r} + \frac{1}{d_2} \times \frac{V_2}{V_r} + \dots + \frac{1}{d_m} \times \frac{V_m}{V_r} \right) \quad (\text{XIII})$$

ou seja,  $Se = \frac{6}{\rho_r} \sum_{i=1}^m \frac{1}{d_i} \times \frac{V_i}{V_r}$  (XIV).

Graficamente pode-se avaliar o somatório  $\sum_{i=1}^m \frac{1}{d_i} \times \frac{V_i}{V_r}$ .

Para isto representa-se num sistema de eixos ortogonais, nas abcissas os valores  $(\frac{1}{d})$  e nas ordenadas as porcentagens acumuladas de material em p $\circ$ . Material este de diâmetros continuamente decrescentes, obtendo-se uma curva tal que a área limitada pelas ordenadas relativas aos diâmetros externos, pelo eixo das abcissas e pela curva fornece o valor:  $\sum_{i=1}^m \frac{1}{d_i} \times \frac{V_i}{V_r} = A$  (ver Figura 3.2.a) então  $Se = \frac{6}{\rho_r} A$  (XV).

Evidentemente, deve-se aplicar, na avaliação da área (A), os módulos  $m_1$  e  $m_2$  das escalas em abcissas e ordenadas, de forma que a equação (XV) assim se expresse:

$$Se = \frac{6}{\rho_r} A \times m_1 \times m_2 \text{ (XVI).}$$

É necessário admitir-se constante a densidade do material para que os teores volumétricos sejam proporcionais aos teores gravimétricos, BROSCH & SOUZA (1965).

Considerando-se uma partícula de forma cúbica, massa total (M), volume (V), lado ( $\ell$ ) e densidade real ( $\rho_r$ ), a área específica, por definição é:

$$Se = \frac{\text{Área externa}}{\text{Massa total}} = \frac{6\ell^2}{M}$$

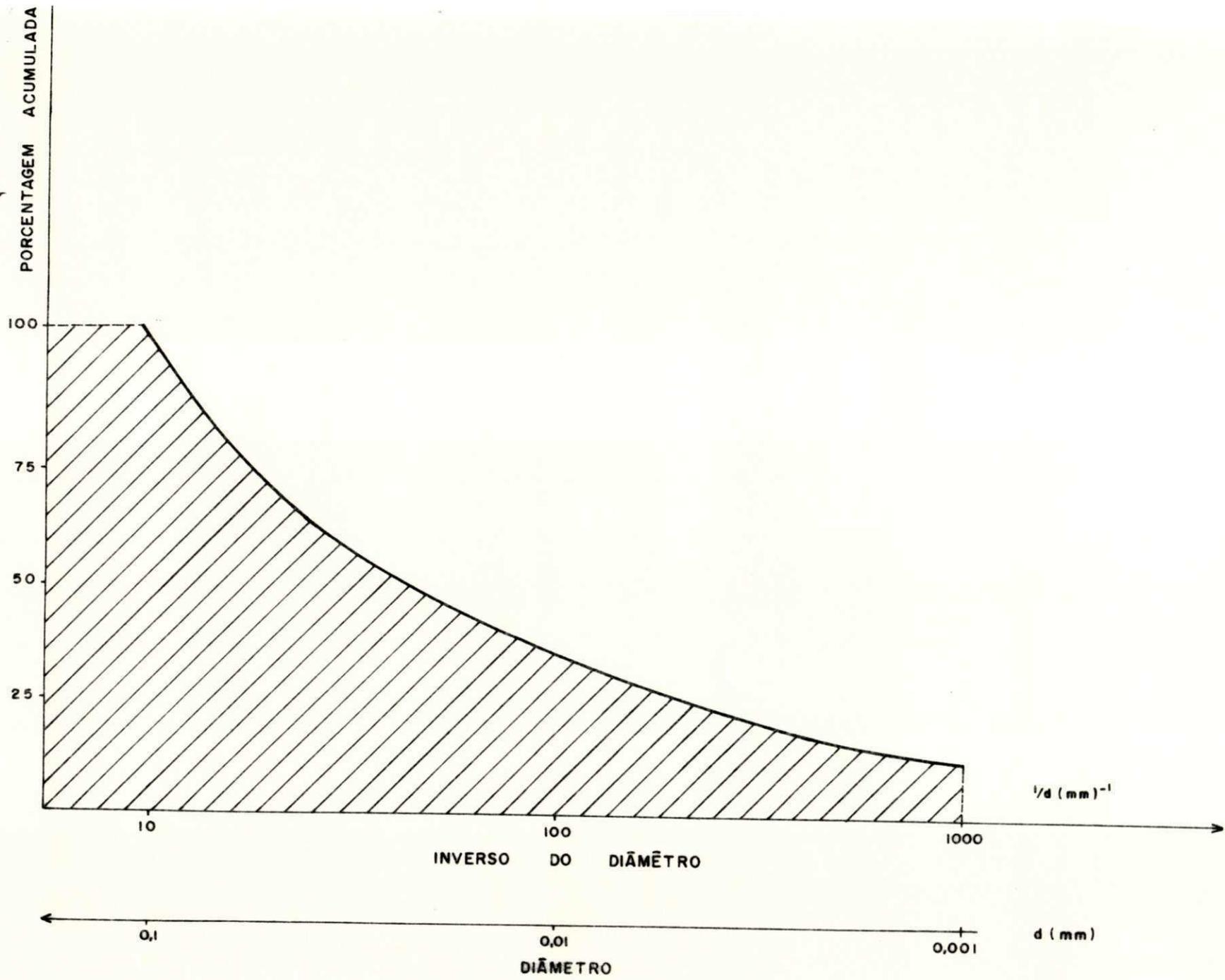
$$Se = \frac{6\ell^2}{\rho_r \cdot V} = \frac{6\ell^2}{\rho_r \cdot \ell^3} = \frac{6}{\rho_r \cdot \ell} \text{ ou seja: } Se = \frac{6}{\rho_r \cdot \ell}$$

Supondo-se que o cubo tenha 1g de massa, 1 cm de lado

FIGURA 3.2.a

Avaliação da área para cálculo da superfície específica. Gráfico relacionando o inverso do diâmetro das partículas com as porcentagens acumuladas.

Fonte: BROSCH & SOUZA (1965)



e conseqüentemente  $1\text{g}/\text{cm}^3$  de densidade. A Tabela 3.2 apresenta o desenvolvimento da área específica pela subdivisão de seu volume ( $1\text{ cm}^3$ ). A faixa de dimensões entre  $0,1\mu\text{m}$  e  $0,001\mu\text{m}$  é chamada de faixa de "dimensões coloidais" e uma partícula tendo pelo menos uma dimensão nessa faixa é chamada "partícula coloidal". As partículas coloidais está diretamente associada a uma elevada área específica, superior a  $60\text{ m}^2/\text{g}$  para partículas cúbicas de lado inferior a  $0,1\mu\text{m}$ . Conhecida a área específica, a forma das partículas e a densidade, o diâmetro da partícula pode ser calculado pela equação:  $d = \frac{6}{\rho_r \cdot S_e}$ .

A Figura 3.2.b mostra que esferas de diâmetros ( $d$ ), discos de diâmetro ( $d$ ) e espessura ( $d/10$ ), bem como cilindros de comprimento ( $d$ ) e diâmetro ( $d/10$ ), possuem diferentes áreas específicas, sendo as áreas específicas das esferas as menores e as dos cilindros as maiores, SOUZA SANTOS (1975).

Um "sólido ativo" é aquele que possui um elevado valor de área específica ( $> 60\text{ m}^2/\text{g}$ ) e ativação é o aumento da área específica pela subdivisão em partículas de dimensões coloidais. A formação dessa área específica consome energia que fica armazenada na forma de uma energia livre superficial que confere uma "atividade" ou "reatividade" à superfície do sólido particulado que determina as propriedades cinéticas das reações sólido-sólido e sólido-fluido, SOUZA SANTOS (1975).

A redução da área específica de um material pulveru

TABELA 3.2

Aumento da área específica com a subdivisão do volume de um cubo de 1g de massa, 1 cm de lado e  $1\text{g}/\text{cm}^3$  de densidade.

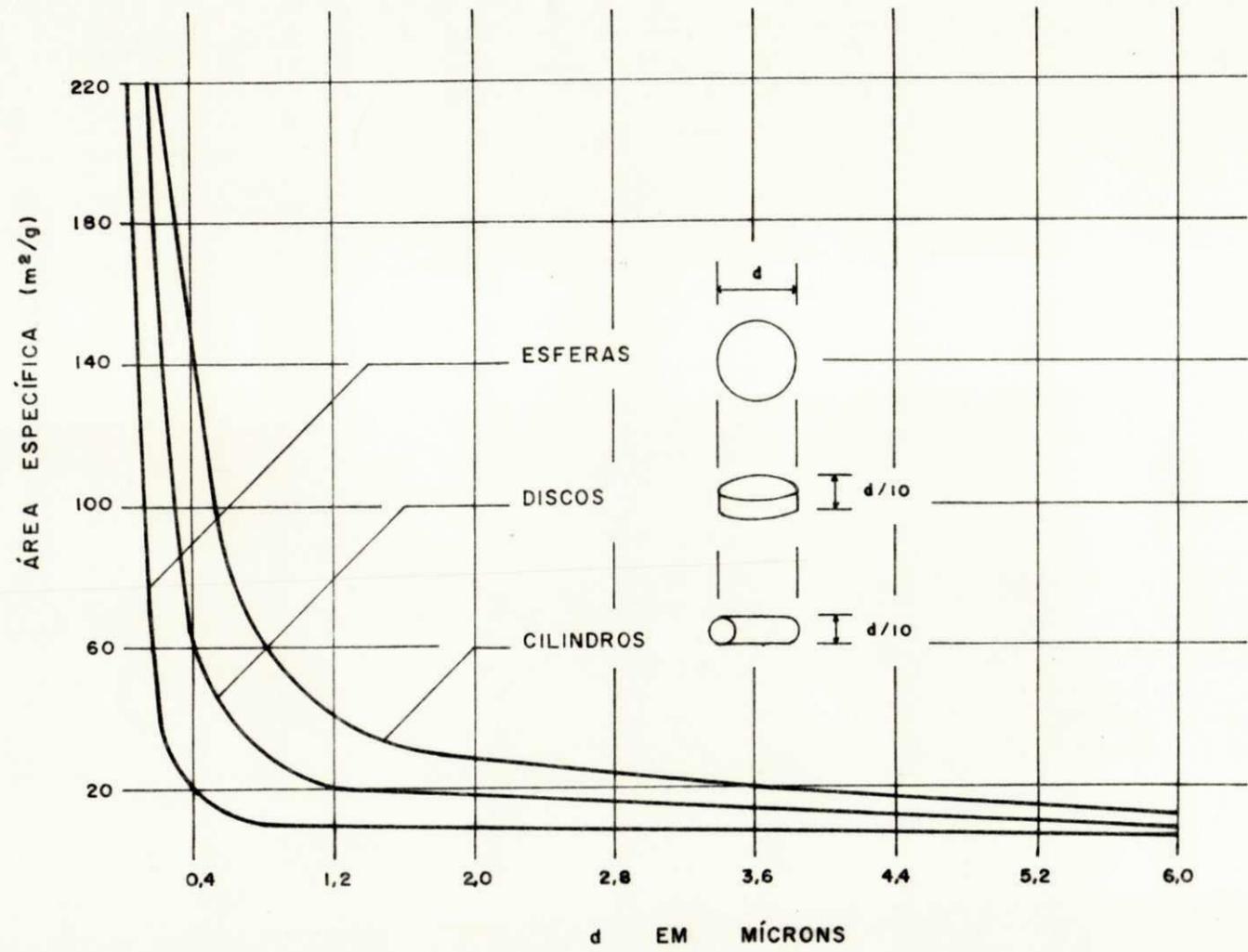
Fonte: SOUZA SANTOS (1975)

NÚMERO DE CUBOS	COMPRIMENTO DO LADO	ÁREA ESPECÍFICA
1	1 cm	6 cm <sup>2</sup> /g
10 <sup>3</sup>	1,0 mm	60 cm <sup>2</sup> /g
10 <sup>6</sup>	0,1 mm	600 cm <sup>2</sup> /g
10 <sup>9</sup>	0,01 mm	6 000 cm <sup>2</sup> /g
10 <sup>12</sup>	1,0 μm	60 000 cm <sup>2</sup> /g
10 <sup>15</sup>	Faixa de dimensões coloidais	0,1 μm
10 <sup>18</sup>		0,01 μm
10 <sup>21</sup>		1,0 nano m
		600 000 cm <sup>2</sup> /g
		6 000 000 cm <sup>2</sup> /g
		60 000 000 cm <sup>2</sup> /g

FIGURA 3.2.b

Varição da área específica de esferas de diâmetro  $d$ , de discos de diâmetro  $d$  e espessura  $d/10$  e cilindros de comprimento  $d$  e diâmetro  $d/10$ .

Fonte: SOUZA SANTOS (1975)



lento dá-se o nome de sinterização, ou seja, um processo oposto ao de ativação. A força que comanda o processo de sinterização é a energia livre superficial das partículas, portanto quanto maior a área específica, maior será a energia livre disponível para ser liberada para provocar a redução de área específica pela fusão total ou parcial da superfície das partículas, BRUNAUER (1943).

### 3.3 - Determinações de área específica.

As argilas e caulins apresentam vários hábitos cristalinos e uma variada gama de valores das dimensões das partículas, além da forma anisométrica (placas e tubos), o que dificulta a determinação de sua área específica, fazendo com que surja um grande número de métodos para sua determinação, métodos esses que fornecem resultados nem sempre concordes, FERREIRA et alii (1972).

Para o caso particular de determinações de área específica de solos lateríticos, a questão se complica mais ainda, dada a escassez de informações sobre a composição mineralógica e aplicações industriais desses solos. No entanto, considerando-se que o argilomineral predominante nos solos lateríticos é a caulinita, portanto, o mesmo argilomineral predominante nos caulins, resolveu-se empregar a mesma metodologia de determinações de área específica utilizada por FERREIRA et alii (1972).

Atualmente, os métodos existentes para determinações de área específica podem ser divididos em: método absoluto e métodos relativos. O método absoluto é aquele que se utiliza

da adsorção de gases a baixas temperaturas, sendo também conhecido como método de B.E.T.. Os métodos relativos são aqueles que usam como referência áreas específicas determinadas previamente a partir de conceitos geométricos relativos a forma das partículas, de determinações microscópicas, usualmente eletrônicas e outros. Os principais métodos relativos são: a) adsorção de pigmentos e moléculas polares; b) métodos granulométricos, a partir da composição granulométrica determinada por sedimentação; c) métodos microscópicos, usualmente através da microscopia eletrônica por transmissão ; d) de permeabilidade com permeâmetro de Fischer, que se utiliza de padrões de permeabilidade conhecida ou padrões de cimento fornecidos pelo "National Bureau of Standards", EEUU; e) do permeâmetro de Blaine, que se utiliza de padrões de cimento fornecidos pelo "National Bureau of Standards" EEUU ou pela Associação Brasileira de Cimento Portland, FERREIRA et alli (1972).

O método de adsorção de gases a baixas temperaturas ou método de B.E.T. é considerado, hoje, o mais eficiente para determinações de áreas específicas de materiais sólidos finamente divididos, cuja área específica é superior a  $1\text{m}^2/\text{g}$ , como é o caso dos solos lateríticos, SOUZA SANTOS & CRUZ (1971), CLARK (1972).

Neste trabalho foram feitas determinações de área específica utilizando-se os métodos do permeâmetro de Blaine, adsorção de azul de metileno, permeâmetro de Fischer, métodos granulométricos e B.E.T., que funcionam segundo os seguintes princípios:

### 3.3.1 - método do permeâmetro de Blaine.

Consiste em fazer passar uma quantidade determinada de ar, através de uma camada do pó, de porosidade bem definida. O número e tamanho dos poros da camada são função do tamanho das partículas e determinam a velocidade com que o ar atravessa a camada, ABNT (1966).

Essa velocidade é traduzida, nas expressões que dão a área específica, pelo tempo de fluxo de ar através da amostra. A expressão utilizada nessa pesquisa foi:

$$S_e = \frac{K_5 \cdot \sqrt{e^3} \cdot \sqrt{T}}{\rho(1 - e)} \quad K_5 = \frac{S_{\rho} \cdot \rho_{\rho} (1 - e_{\rho})}{\sqrt{e_{\rho}^3} \cdot \sqrt{T_{\rho}}}$$

sendo,

- S<sub>e</sub> a superfície específica da amostra do pó, em cm<sup>2</sup>/g;
- K<sub>5</sub> a constante ;
- e a porosidade da camada preparada da amostra do pó;
- T o tempo de fluxo de ar através da amostra do pó, em segundos;
- ρ a massa específica da amostra do pó, em g/cm<sup>3</sup>;
- S<sub>ρ</sub> a superfície específica da amostra padrão, 3420 cm<sup>2</sup>/g;
- ρ<sub>ρ</sub> a massa específica da camada da amostra padrão, 3,24 g/cm<sup>3</sup>;
- e<sub>ρ</sub> a porosidade da camada preparada da amostra padrão igual a, 0,5 ;
- T<sub>ρ</sub> o tempo de fluxo de ar de cimento da amostra padrão, em segundos.

Usou-se como padrão amostra de cimento fornecida pela Associação Brasileira de Cimento Portland.

### 3.3.2 - método de adsorção de azul de metileno.

Baseia-se em isotermas de adsorção, onde por diferença de concentração da solução do pigmento antes e após introdução do pó, é determinada a quantidade de pigmento que sofreu adsorção pela massa conhecida do pó.

Este método envolve a hipótese que o limite de adsorção ocorre quando se forma uma camada monomolecular completa de azul de metileno, o que nem sempre ocorre e não é fácil de ser detectado experimentalmente. Essa condição é mais precisamente obtida utilizando-se, como o máximo da ad sorção por se ter atingido a camada monomolecular, uma isoterma de Freund-Lich, de adsorção física, CHEN et alii (1974).

A massa de pigmento adsorvida poderá ser também determinada através da coloração desenvolvida pelo excesso de pigmento em pequenas gotas da dispersão (pó, água e azul de metileno) depositadas em papéis de filtro Whatman nº 50. HANG & BRINDLEY (1970), encontraram que o ponto final, medido por esse método, representa o que poderá ser chamado ponto "ótimo de floculação". Este ponto final corresponde a uma cobertura completa da superfície do pó pelas moléculas de azul de metileno. Quando M miliequivalente de azul de metileno são adsorvidas até o ponto "ótimo de floculação", a superfície específica do pó poderá ser expressa como:

$$S_e = M \times A \times 6,04 \times 10^{-2}$$

onde  $A = (17,0 \times 7,6) \text{ A}^2$ . O cátion de azul de metileno foi avaliado aproximadamente com um volume retangular de  $17,0 \times 7,6 \times 3,25 \text{ A}^3$  e assentado na face maior  $(17,0 \times 7,6 \text{ A}^2)$ .

Pode-se então, rearranjar a expressão acima, obtendo-se:

$$S_e = C.T.C. \times 7,804$$

onde C.T.C. é a capacidade de troca de cátions em meq/100g do pó e  $S_e$  é a área específica em  $m^2/g$ .

### 3.3.3 - método do permeâmetro de Fischer.

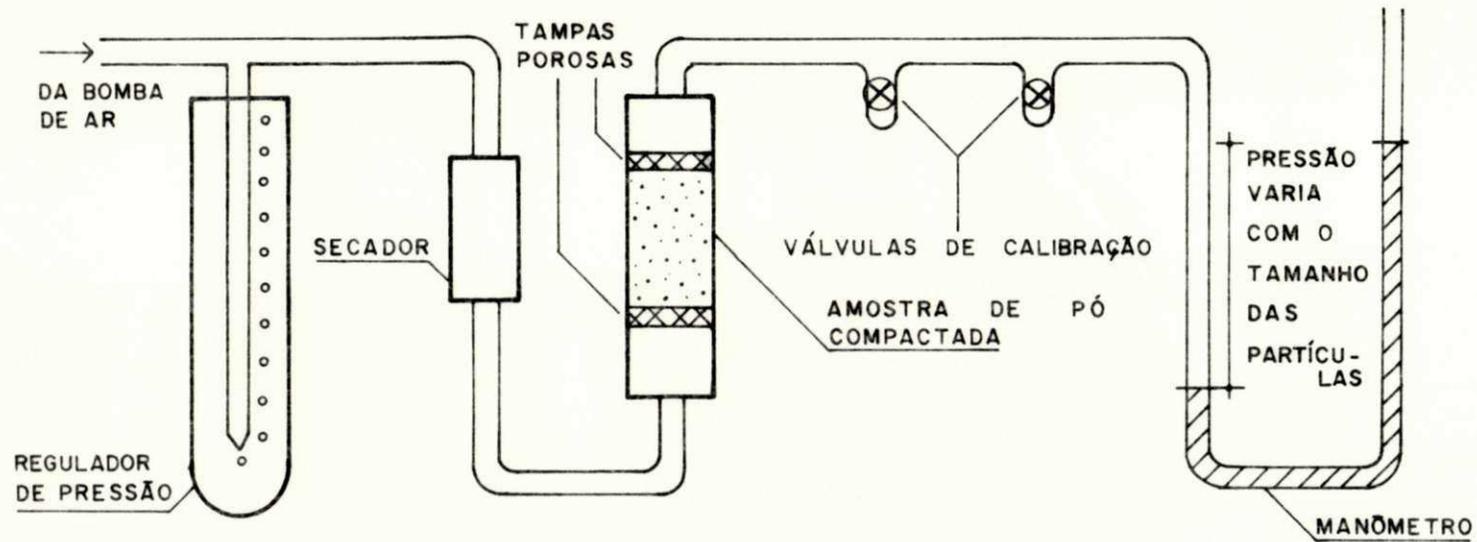
Funciona sob o princípio de permeabilidade ao ar para medir o tamanho médio das partículas do pó. O princípio emprega o fato de que as partículas na trilha de um regulado fluxo de ar, afetarão aquele fluxo conforme seu tamanho, ou seja, uma corrente de ar flui mais rapidamente através de uma camada de pó grosso do que numa de igual volume de pó fino.

Os princípios básicos operacionais do permeâmetro de Fischer são relativamente simples (ver Figura 3.3.3): a bomba de ar desenvolve gradualmente uma pressão na parte superior do tubo vertical do regulador de pressão. Sob essa pressão, o ar é conduzido para a amostra de pó compactada, contida no cilindro de amostras. O fluxo de ar através dessa amostra de pó é medido por meio de um manômetro calibrado no qual o nível do fluido indica o diâmetro médio das partículas do pó.

Embora as fórmulas matemáticas envolvidas na calibração do Fischer sejam complexas, como consequência do trabalho de GOODEN & SMITH (1940) sobre a padronização das condições, os diâmetros médios das partículas podem ser lidos diretamente no gráfico do instrumento, sem computação matemática, pelo operador. Gooden e Smith chegaram à seguinte ex

FIGURA 3.3.3

Esquema dos princípios básicos operacionais do permeâmetro de Fischer.



pressão para o diâmetro médio das partículas:

$$dm = \frac{60.000}{14} \sqrt{\frac{n C F \rho L^2 M^2}{(V\rho - M)^3 (P-F)}}$$

em que,

- dm é o diâmetro médio, em  $\mu\text{m}$ ;
- n é a viscosidade do ar, em Poise;
- C é a viscosidade cinemática, devido a resistência nas pa redes do manômetro, em  $\text{cm}^3/\text{s.cm}$ ;
- F diferença de pressão, em  $\text{g/cm}^2$ ;
- $\rho$  é a massa específica da amostra, em  $\text{g/cm}^3$ ;
- L é a altura da amostra compactada, em cm;
- M é a massa da amostra, em g;
- V é o volume aparente da amostra, em  $\text{cm}^3$  ( $V = A.L.$ , onde  $A = \text{área da seção transversal do cilindro de amostra} = 1,267 \text{ cm}^2$ );
- P é a altura da pressão de ar total, em  $\text{g/cm}^2$ .

A área específica é obtida a partir do diâmetro médio das partículas do pó pela expressão:

$$Se = \frac{6 \times 10^4}{dm \rho_r}$$

onde,

- Se é a área específica do pó, em  $\text{cm}^2/\text{g}$ ;
- dm é o diâmetro médio, em  $\mu\text{m}$ ;
- $\rho_r$  é a densidade real do pó, em  $\text{g/cm}^3$ .

#### 3.3.4 - método granulométrico por sedimentação.

A lei fundamental utilizada no processo de sedimen

tação é a lei de Stokes, que relaciona a velocidade de sedimentação de uma esfera em um líquido homogêneo e seu diâmetro. Para uma partícula de solo, define-se então o diâmetro equivalente, que vem a ser o diâmetro de uma esfera de mesmo peso específico do solo e que se sedimenta com a mesma velocidade da partícula real. Isto é uma aproximação que se afasta cada vez mais da realidade à medida que as partículas se afastam da forma equidimensional. Analisando-se uma partícula caindo através de uma massa líquida de extensão infinita, após os primeiros instantes de queda, a partícula esférica atinge uma velocidade constante que, segundo a lei de Stokes, é expressa por:

$$v = \frac{2}{9} \cdot g \cdot \frac{\rho_s - \rho_f}{\eta} \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad \text{ou} \quad v = gd^2 \frac{\rho_s - \rho_f}{18\eta}$$

onde,

$\underline{v}$  é a velocidade de sedimentação da partícula, em cm/s;

$\underline{g}$  é a aceleração da gravidade, 981 cm/s<sup>2</sup>;

$\underline{\rho_s}$  é a massa específica do solo, em g/cm<sup>3</sup>;

$\underline{\rho_f}$  é a massa específica do fluido, em g/cm<sup>3</sup>;

$\underline{\eta}$  é a viscosidade dinâmica do fluido, em g/cm<sup>2</sup>;

$\underline{d}$  é o diâmetro da partícula esférica, em cm.

A aplicação da lei de Stokes tem validade para pós cujos diâmetros estejam compreendidos entre 0,2 mm e 0,0002 mm, aproximadamente. Para diâmetros maiores que 0,2mm a queda das partículas provoca turbulência e para diâmetros menores que 0,2 $\mu$ , a partícula fica afetada pelo movimento Browniano e não se sedimenta, BADILLO & RODRIGUEZ (1976).

No início do ensaio todas as partículas de um mesmo diâmetro "d" estão uniformemente distribuídas em toda a suspensão. Após um tempo "t" todas as partículas de mesmo diâmetro "d" haverão percorrido a mesma distância  $Z = v.t.$  Pode-se afirmar que acima da cota Z não existem partículas de diâmetro maior que "d", pois elas sedimentam com maior velocidade. Portanto, a massa específica relativa da suspensão à profundidade "Z" e tempo "t" é uma medida da quantidade de partículas de igual e/ou menor tamanho que "d" contidas na solução. A equação de Stokes fica, então:

$$v = \frac{Z}{t} = gd^2 \frac{\rho_s - \rho_f}{18\eta} \quad \text{ou} \quad d = \sqrt{\frac{Z}{t} \cdot \frac{18\eta}{g(\rho_s - \rho_f)}}$$

A determinação da distância percorrida "Z" (altura de queda) é feita através de um densímetro calibrado, que fornece as distâncias em função de leituras na sua haste.

O objetivo do ensaio de sedimentação é a obtenção da curva granulométrica, que pode ser dividida em "n" faixas, obtendo-se, então, uma expressão para área específica do tipo:

$$Se = \frac{6}{\rho_r} \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{d_i}$$

sendo,

Se a área específica, em  $m^2/g$ ;

$\rho_r$  a densidade real do pó, em  $g/cm^3$ ;

$W_i$  as porcentagens correspondentes às faixas;

$d_i$  os diâmetros médios correspondentes às faixas, em  $\mu m$ .

### 3.3.5 - método de B.E.T.

O método descoberto por BRUNAUER, EMMETT & TELLER (1938), baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido fisicamente, a diversas pressões parciais, na temperatura de nitrogênio líquido (cerca  $-195^{\circ}\text{C}$ ), empregando-se nos cálculos uma equação por eles estabelecida.

Essa equação permite, a partir de algumas experiências em aparelhagem especial, como o medidor superficial CG 2000, determinar o volume de nitrogênio necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material que adsorve o nitrogênio.

A teoria B.E.T., como é designada, leva realmente a uma equação linear com duas constantes e emprega as mesmas considerações feitas por Langmuir, que assumia uma adsorção em multicamada, pois o tratamento da monocamada localizada pode ser estendido a diversas camadas do seguinte modo: cada espécie adsorvida na primeira camada serve como sítio para a adsorção na segunda camada e cada espécie adsorvida na segunda camada serve como sítio de adsorção para a terceira camada e assim por diante.

A equação B.E.T., que foi, possivelmente, o maior fator de progresso no campo da catálise heterogênea e que permite a medida da área específica e de calores de adsorção, é:

$$\frac{P}{V_g(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o}$$

onde,

$V_g$  é o volume de  $N_2$  adsorvido à pressão parcial  $P$ ;

$P_o$  é a pressão de saturação do  $N_2$  líquido;

$V_m$  é o volume de  $N_2$  para cobrir a superfície livre do adsorvente com uma camada monomolecular;

$C$  é uma constante na qual intervém a energia de condensação do  $N_2$  líquido.

A função linear que resulta da equação anterior é do tipo:

$$Y = a + bX$$

onde:

$$Y = \frac{P}{V_g(P_o - P)}$$

$$a = \frac{1}{V_m C}$$

$$b = \frac{C - 1}{V_m C}$$

$$X = \frac{P}{P_o}$$

Determina-se experimentalmente  $Y = \frac{P}{V_g(P_o - P)}$  para os diversos valores de  $\frac{P}{P_o}$  inferiores a 0,3. Tabela-se os resultados e determina-se gráfica ou analiticamente os valores de "a" e "b" e a partir destes o valor de "Vm"

$$V_m = \frac{1}{a + b}$$

O cálculo da área específica é feito segundo a equação:

$$S_e = S_o \cdot V_m = S_o \cdot \frac{1}{(a + b)}$$

onde,

Se é a área específica do pó, em  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

So é a área coberta em  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$  de  $\text{N}_2$  nas CNTP.

## CAPÍTULO IV

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 - Amostras.

Os solos lateríticos utilizados nesta pesquisa provêm dos Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba e são parte do acervo de amostras existentes no laboratório de Solos II, do Departamento de Engenharia Civil, C.C.T., UFPB, Campina Grande.

As jazidas foram identificadas como mostra a Tabela 4.1 e receberam a denominação da localidade ou cidade mais próxima.

A Figura 4.1.a mostra a localização das onze jazidas selecionadas para o presente trabalho.

A seguir são representadas algumas características de cada jazida. São informações obtidas da dissertação de mestrado de BORBA (1981).

##### 4.1.1 - Características da jazida Teresina (TEPI).

Localização: margem direita da rodovia BR-316, a 8 km da cidade de Teresina.

Formação Geológica: formação "pedra de fogo", cons

TABELA 4.1

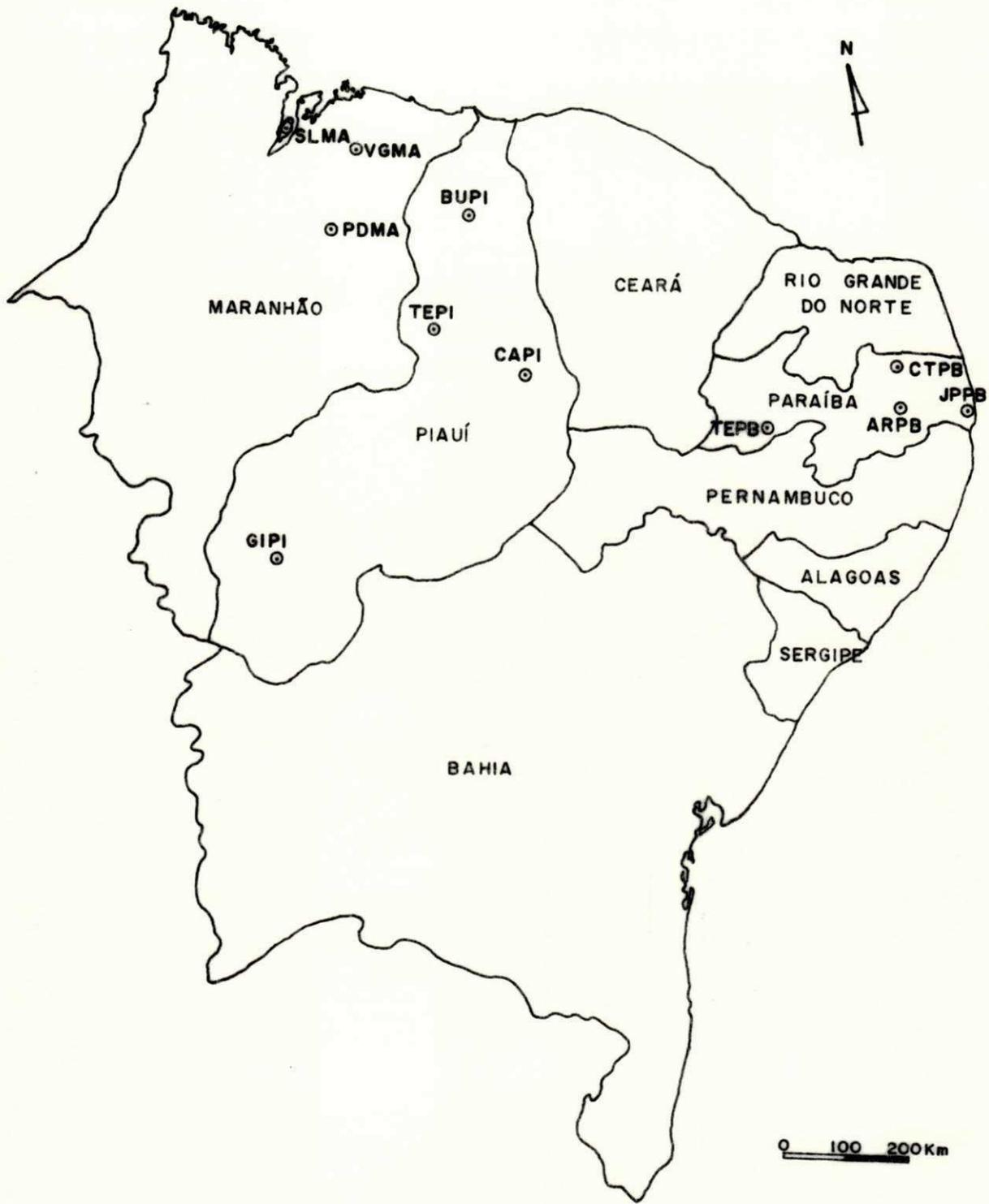
Jazidas utilizadas na pesquisa e res\_pectivas identificações.

JAZIDA	ESTADO	IDENTIFICAÇÃO
Teresina	Piauí	TEPI
Buriti dos Lopes	Piauí	BUPI
Gilbués	Piauí	GIPI
Castelo	Piauí	CAPI
Presidente Dutra	Maranhão	PDMA
Vargem Grande	Maranhão	VGMA
São Luiz (Ilha)	Maranhão	SLMA
João Pessoa	Paraíba	JPPB
Teixeira	Paraíba	TEPB
Areia	Paraíba	ARPB
Cuité	Paraíba	CTPB

FIGURA 4.1.a

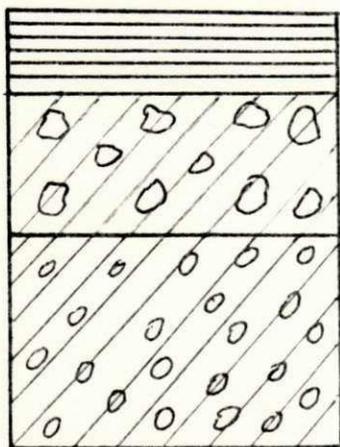
Localização das jazidas selecionadas  
para a pesquisa.

Fonte: IBGE (1977)



tituída de arenitos, siltitos e folhelhos intercalados em proporções variadas; os arenitos são brancos e amarelo-claros, enquanto os siltitos e folhelhos são de tonalidade vermelho-púrpura verde, pouco micáceos e de baixa fissilidade; bancos de sílex também estão presentes; calcários brancos, leitos de gibsita e aragonita são mais frequentes no topo da formação.

Perfil Esquemático:



húmus com espessura máxima de 30 cm;

material de cor amarela com grandes concreções. Espessura de 1,40 m;

material laterítico amarelado com pequenas concreções. Espessura de 2,00 m.

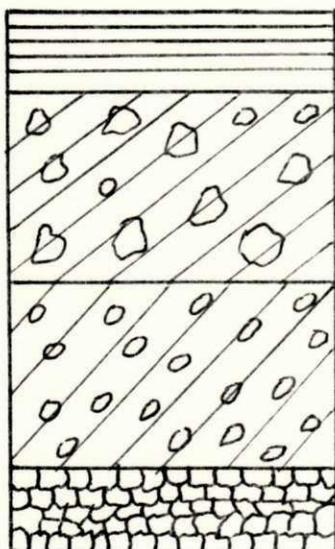
4.1.2 - Características da jazida Buriti dos Lopes (BUPI).

Localização: margem esquerda da rodovia BR-345, a 3,5 km da cidade de Buriti dos Lopes.

Formação Geológica: formação pimenteiras constituídas de folhelhos de cores variegadas, predominando o verde

melho e o cinza escuro, micáceos, contendo nódulos e leitões de eólitos piritosos. Intercalações de arenitos e siltitos que variam de branco a cinza-claro, são comuns. A formação data da idade devoniano inferior.

Perfil Esquemático:



húmus. Profundidade até 20 cm;

material laterítico amarelado com concreções variáveis, predominando grandes concreções. Espessura 2,00 m;

material laterítico amarelo com pequenas concreções. Espessura 0,60 m;

rocha.

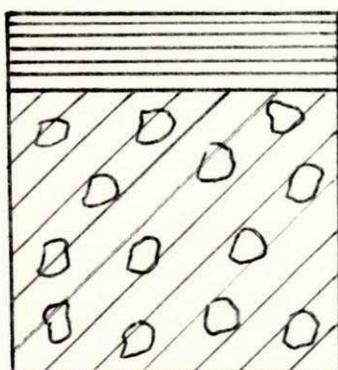
#### 4.1.3 - Características da jazida Gilbuês (GIPI).

Localização: corte a 3,5 km da cidade de Gilbuês, à margem esquerda da BR-135.

Formação Geológica: formação "pedra de fogo", constituída de arenitos, siltitos e folhelhos intercalados em proporções variadas; os arenitos são brancos e amarelo-claros, enquanto os siltitos e

folhelhos são de tonalidade vermelho-púrpura verde, pouco micáceos e baixa fissilidade, brancos de sílex também estão presentes; calcários brancos, leitos de gibsita e aragonita são mais frequentes no topo da formação.

Perfil Esquemático:



húmus com profundidade máxima de 10 cm; material muito fino, bastante avermelhado com grande concreções que se desfazem diante de um esforço mecânico médio. Espessura de 2.0m.

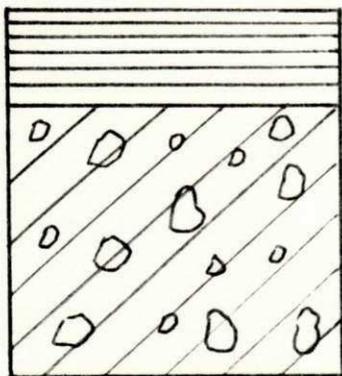
#### 4.1.4 - Características da jazida Castelo (CAPI).

Localização: margem direita da rodovia BR-316 a 5 km da cidade de Castelo do Piauí.

Formação Geológica: formação cabeças, constituída de arenitos de cores claras, branco e cinza-amarelados, às vezes chegando a vermelho, médio grosseiro, frequentemente conglomerático e muito pouco argiloso. O arenito apresenta estratificação muito espessa, sendo comum as estratificações

cruzadas. Em alguns locais a apresenta intercalações de siltitos e arenitos finos, laminados, também de cores claras. A formação data da idade devoniano médio e superior.

Perfil Esquemático:



húmus com profundidade máxima de 20 cm; material laterítico avermelhado com concreções de dimensões variadas com diâmetro máximo de 2,5 cm. Espessura visível de 2,00 m.

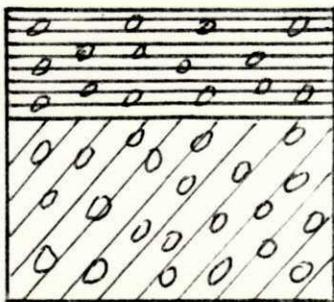
#### 4.1.5 - Características da jazida Presidente Dutra (PDMA)

Localização: margem direita da rodovia BR-336, km 185.

Formação Geológica: formação itapecuru constituída quase que totalmente de arenitos de cores diversas, com predominância do cinza, róseo e vermelho com estratificações cruzadas e silicificações. Intercalam-se leitos de siltitos e folhelhos cinza esverdeados e avermelhados. Em alguns locais aparece

um conglomerado basal contendo seixos de basalto alterado. A formação consta como do cretáceo inferior.

Perfil Esquemático:



húmus com cascalho laterítico de cor escura. Profundidade até 0,30 m;

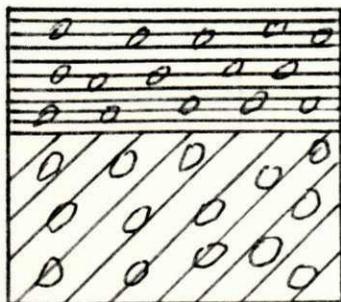
solo laterítico avermelhado com pequenas concreções. Espessura de 0,70 m.

#### 4.1.6 - Características da jazida Vargem Grande (VGMA).

Localização: margem esquerda da rodovia BR-222, a 22,3 km da cidade de Itapecuru-Mirim.

Formação Geológica: formação itapecuru constituída quase que totalmente de arenitos de cores diversas, com predominância do cinza, róseo e vermelho, com estratificações cruzadas e silicificações. Intercalam-se leitos de siltitos e folhelhos cinza esverdeados e avermelhados. Em alguns locais aparece um conglomerado basal contendo seixos de basalto alterado. A formação consta do cretáceo inferior.

Perfil Esquemático:



húmus com cascalho laterítico de cor escura. Profundidade até 0,30 m;

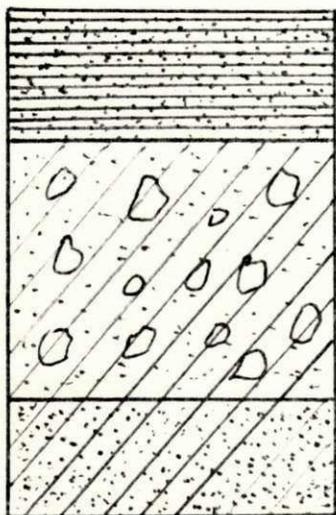
solo laterítico avermelhado, com pequenas concreções. Espessura de 0,70 m.

4.1.7 - Características da jazida São Luiz (SLMA).

Localização: margem direita da rodovia BR-135, a 0,6 km de São Luiz.

Formação Geológica: formação itapacuru constitui da quase que totalmente de arenitos de cores diversas, com predominância do cinza, róseo e vermelho com estratificações cruzadas e silicificações. Intercalam-se leitos de siltitos e folhelhos cinza-esverdeados e avermelhados. Em alguns locais aparece um conglomerado basal contendo seixos de basalto alterado. A formação consta como do cretáceo inferior.

Perfil Esquemático:



material arenoso com húmus. Profundidade 0,30 m;

material arenoso-argiloso de cor avermelhada com concreções lateríticas de diâmetro variado;

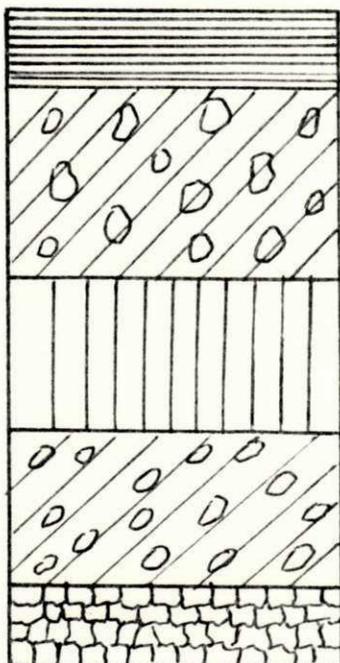
material argilo-arenoso de espessura não definida.

4.1.8 - Características da jazida João Pessoa (JPPB).

Localização: conjunto dos bancários a 2 km do Cam  
pus Universitário.

Formação Geológica: formação barreiras constituída de sedimentos pouco consolidados, de estratificação predominantemente horizontal, a fossilíferos, apresentando se dimentos areno-argilosos, ar gilo-arenosos, arenosos, argi la de coloração variegada, in tercalando muitas vezes com camadas de seixos rolados e concreções lateríticas. Esta formação data do terciário.

## Perfil Esquemático:



húmus com espessura máxima de 50 cm;  
 material laterítico com concreções de  
 diâmetros variados (2 a 40 cm). Espessu  
 ra 7 m;  
 zona pálida. Material com diâmetro máxi  
 mo de 2". Espessura 4 m;  
 material laterítico com pequenas concre  
 ções. Espessura 5 m;  
 rocha.

4.1.9 - Características da jazida Teixeira (TEPB).

Localização: margem esquerda da rodovia PB-306, li  
 gando Teixeira a Princesa Isabel, a  
 8 km da cidade de Teixeira.

Formação Geológica: formação "serra dos morais",  
 constituída de sedimentos ar  
 gilosos, arenitos silicifica  
 dos, arenitos ferruginosos for  
 temente cimentados por limoni  
 ta, além de cangas lateríti  
 cas, repousando sobre terre  
 nos do pré-cambriano. A forma  
 ção é datada do terciário.

Perfil Esquemático:



material areno-argiloso com cascalho la  
teríticos. Profundidade entre 20 a 30 cm;

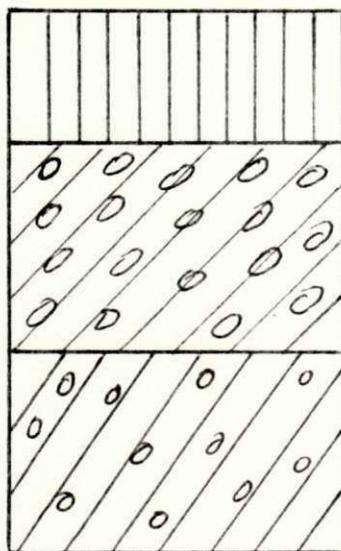
solo fino, de cor variegada (vermelho, a  
marelo e branco) com grande quantidade de  
solo areno-siltoso. Espessura visível da  
camada 2,70 m..

#### 4.1.10 - Características da jazida Areia (ARPB).

Localização: margem esquerda da rodovia PB-079 a  
5 km da cidade de Remígio.

Formação Geológica: pré-cambriano representada na  
Paraíba por gnaisses e migma  
titos.

Perfil Esquemático:



material areno-siltoso de cor escura. Pro  
fundidade entre 60 e 80 cm;

material de cor avermelhada com cascalho  
laterítico em grande quantidade. Espessu  
ra entre 40 e 50 cm;

material de cor avermelhada com cascalho  
laterítico com  $\phi < 1''$  em pequena quanti-  
dade. Profundidade visível até 4 m.

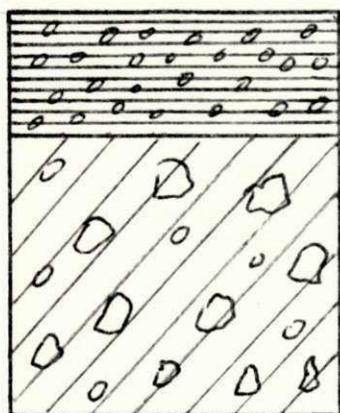
#### 4.1.11 - Características da jazida Cuité (CTPB).

Localização: margem direita da rodovia PB-149 a

700 m da cidade de Cuité.

Formação Geológica: formação serra dos morais consistindo de sedimentos ar\_ gilosos, arenitos silicifica\_ dos, arenitos ferruginosos fortemente cimentados por limonita além de cangas late\_ ríticas, repousando sobre ter\_ renos do pré-cambriano. A formação é datada do terciá\_ rio.

Perfil Esquemático:



húmus com grande quantidade de cascalho.  
Profundidade até 20 cm;

material fino de cor amarela com grande quantidade de concreções de dimensões va\_ riadas de cor vermelho escuro. Espessura visível até 2,00 m.

TRATAMENTO DAS AMOSTRAS - As amostras de solos laterí\_ ticos foram tratadas por via úmida em peneiras USS nº 200 (0,074 mm) com o objetivo de obter-se uma maior concentração da fração tamanho argila. Depois foram secas ao ar, utilizan\_ do-se um secador constituído de lâmpadas incandescentes que proporcionam uma temperatura em torno de 40°C e aceleram o processo de secagem ao ar. Posteriormente, os solos foram de\_ sagregados em almofariz de porcelana e peneirados a seco em peneiras USS nº 200, secos em estufa a 110°C até massa cons\_

tante e submetidos aos ensaios de determinações de área específica. A Figura 4.1.b apresenta o fluxograma mostrando as etapas de elaboração da pesquisa.

#### 4.2 - Métodos de ensaio.

Utilizou-se nesta pesquisa os métodos do permeâmetro de Blaine, adsorção do azul de metileno, permeâmetro de Fischer, granulométrico por sedimentação e B.E.T., que se encontram descritos a seguir:

##### 4.2.1 - Método do permeâmetro de Blaine.

As áreas específicas foram obtidas segundo o método MB-348 da ABNT, ABNT (1966). Usou-se como padrão, amostra de cimento fornecida pela Associação Brasileira de Cimento Portland, de área específica igual a  $0,342 \text{ m}^2/\text{g}$  e densidade  $3,24 \text{ g/cm}^3$ . O equipamento utilizado foi um aparelho Blaine de permeabilidade ao ar, mostrado na Figura 4.2.1.

##### CALIBRAÇÃO DO APARELHO:

- determinação do volume aparente da camada compacta de cimento.
- 1. Coloca-se dois papéis de filtro no tubo de permeabilidade;
- 2. enche-se o tubo de permeabilidade com mercúrio e rasa-se o mercúrio com uma lâmina de vidro plana.
- 3. retira-se o mercúrio e pesa-se, obtendo-se " $P_A$ " em gramas;
- 4. retira-se um dos papéis de filtro;

FIGURA 4.1.b

Fluxograma da pesquisa

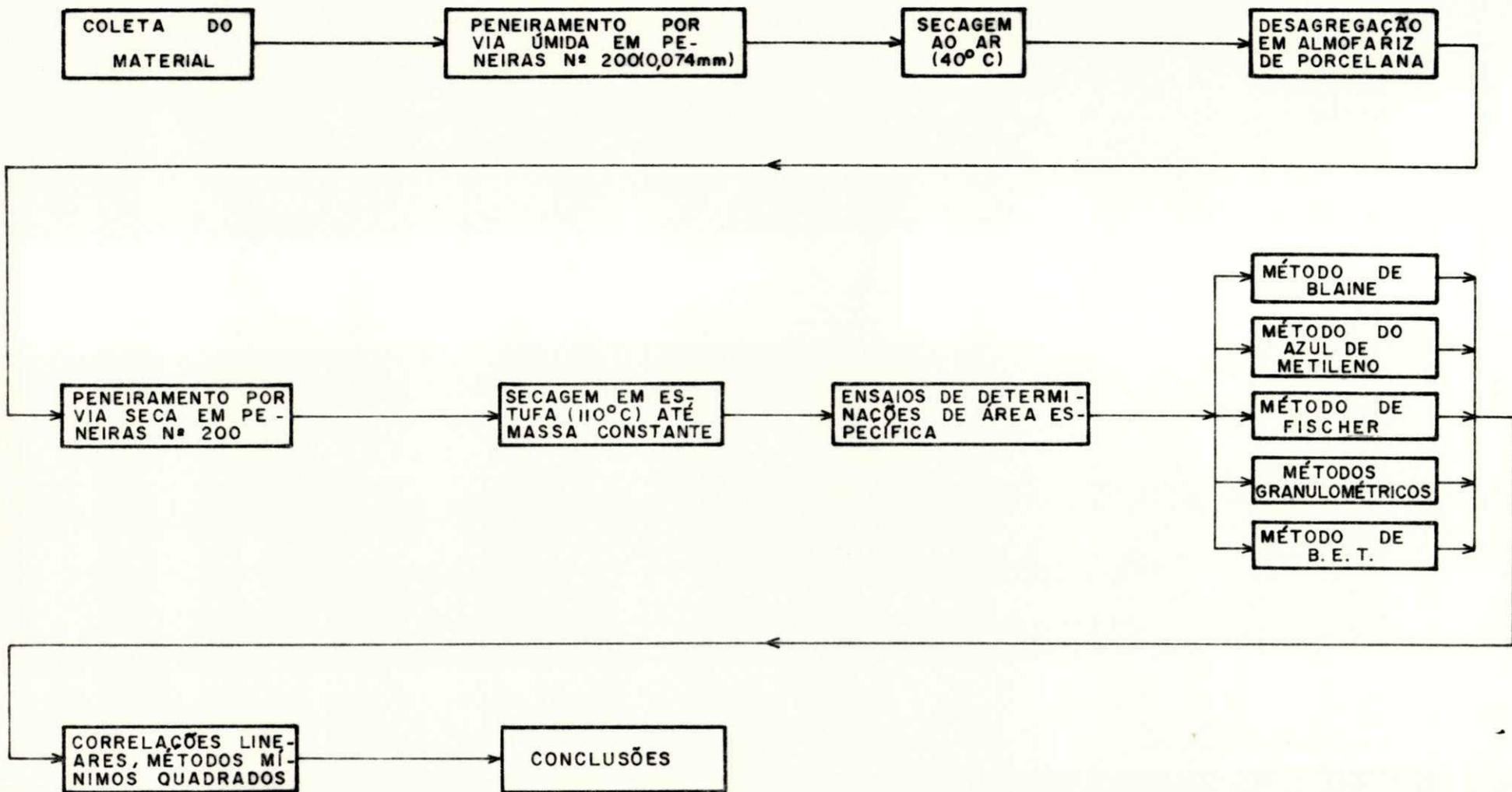
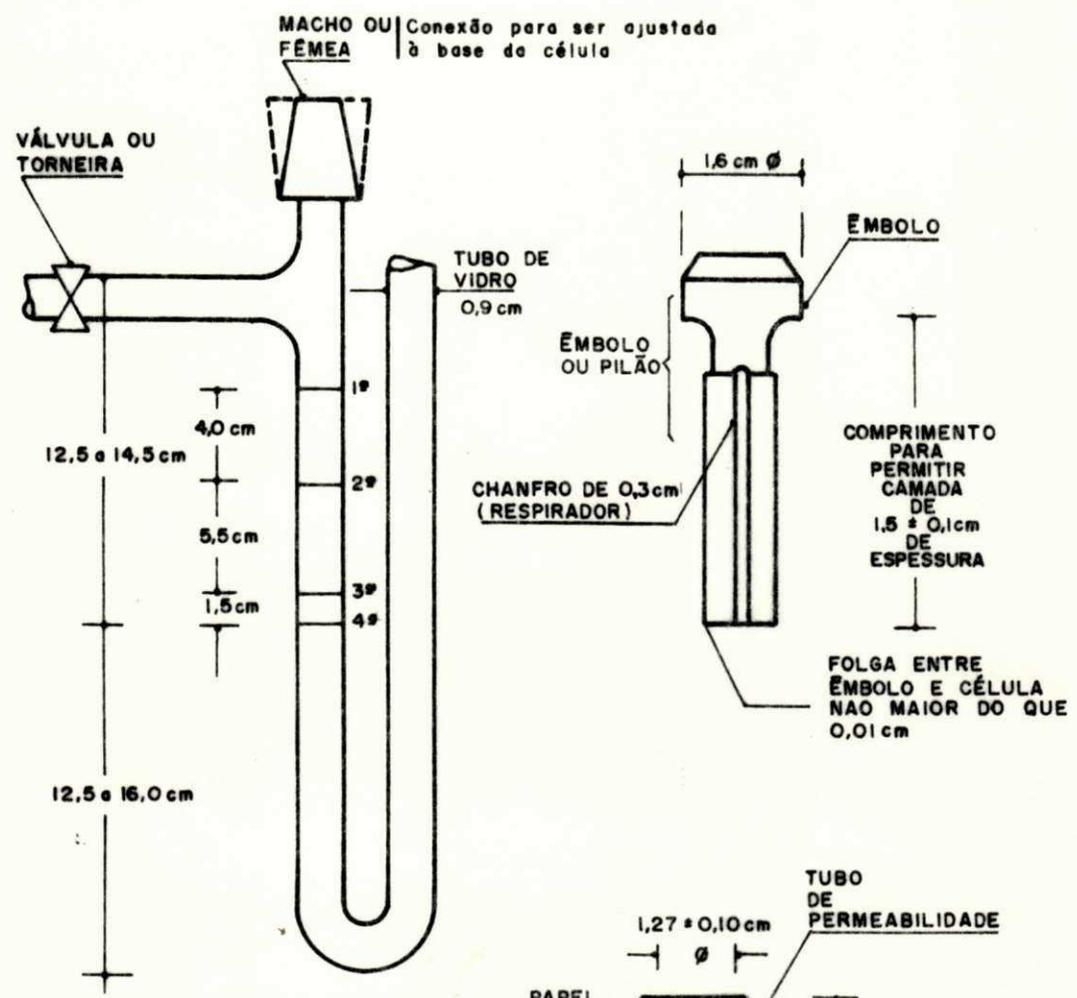


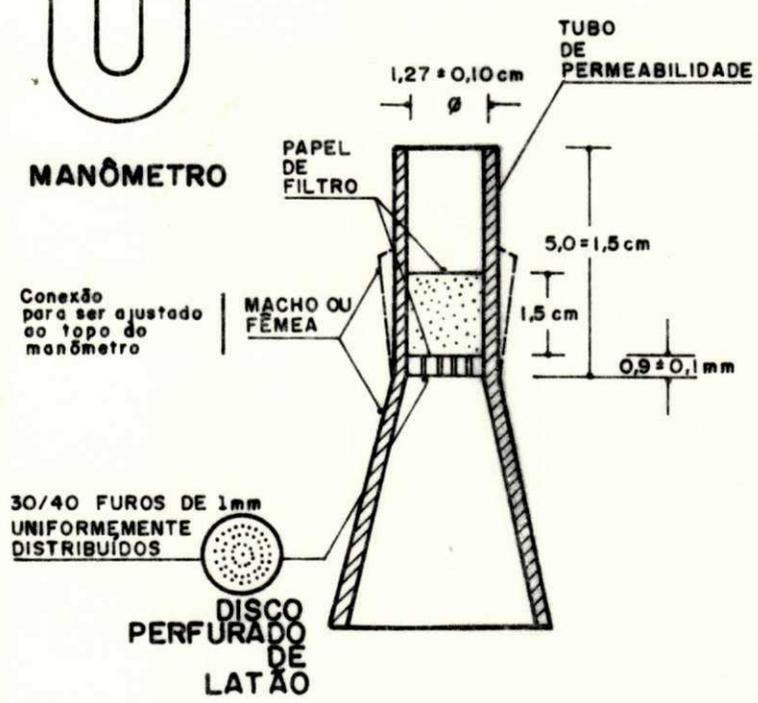
FIGURA 4.2.1

Aparelho Blaine de permeabilidade  
ao ar.

Fonte: ABNT (1966)



**MANÔMETRO**



5. coloca-se 2,80 g de cimento ou solo;
6. coloca-se o papel de filtro retirado anteriormente;
7. comprimi-se com o êmbolo o cimento ou solo;
8. completa-se o tubo de permeabilidade com mercúrio e rasa-se novamente com a lâmina de vidro;
9. retira-se o mercúrio e pesa-se, obtendo-se " $P_B$ " em gramas;
10. o volume aparente da camada compactada é então obtido pela expressão:

$$V_c = \frac{P_A - P_B}{\rho_{Hg}}$$

onde,

$V_c$  é em  $cm^3$ ;

$\rho_{Hg}$  é a massa específica do mercúrio na temperatura ambiente, em  $g/cm^3$ ;

11. faz-se duas ou mais determinações do " $V_c$ " e pega-se a média de dois resultados, cuja diferença seja  $\pm 0,005 cm^3$ .
- Determinação do peso da amostra padrão.
1. Agita-se a amostra padrão por dois minutos em frasco de  $150 cm^3$ ;
  2. determina-se o peso da amostra padrão " $P_p$ " pela expressão:

$$P_p = \rho_p \cdot V_c (1 - e_p)$$

onde,

$\rho_p$  é a massa específica da amostra padrão, em

$\text{g/cm}^3$ ;

$e_p$  é a porosidade da amostra padrão;

3. coloca-se um papel de filtro no tubo de permeabilidade;
  4. coloca-se o peso da amostra padrão no tubo de permeabilidade;
  5. golpeia-se os lados do tubo para nivelar o pó;
  6. coloca-se em cima da amostra padrão outro e comprime-se com o êmbolo.
- Determinação do tempo padrão de fluxo.
1. Inicia-se o ensaio de permeabilidade com a amostra padrão, ligando-se o tubo de permeabilidade com o manômetro;
  2. puxa-se o ar até a primeira marca do manômetro;
  3. liga-se o cronômetro quando o menisco atinge a segunda marca;
  4. desliga-se o cronômetro quando o menisco atinge a terceira marca;
  5. anota-se o tempo padrão de fluxo " $T_p$ " em segundos e a temperatura ambiente em  $^{\circ}\text{C}$ ;
  6. faz-se três determinações do " $T_p$ ", empregando-se três porções diferentes da amostra padrão e utiliza-se a média.

#### ENSAIO DE PERMEABILIDADE COM A AMOSTRA DE SOLO:

1. determina-se a porosidade da amostra pela  $e_x$

pressão:

$$e = 1 - \frac{P}{\rho Vc}$$

sendo,

$\underline{P}$  o peso da amostra do solo igual ao peso da amostra padrão, em g;

$\underline{\rho}$  é a massa específica do solo, em g/cm<sup>3</sup>;

2. liga-se o tubo de permeabilidade com o manômetro;
3. puxa-se o ar até a primeira marca;
4. liga-se o cronômetro quando o menisco atinge a segunda marca;
5. desliga-se o cronômetro quando o menisco atinge a terceira marca;
6. anota-se o tempo de fluxo em segundo e a temperatura ambiente em °C;
7. calcula-se a área específica pelas equações:

$$Se = K_1 \sqrt{T} \quad K_1 = \frac{S_p}{\sqrt{T_p}} \quad (1)$$

$$Se = \frac{K_2 \sqrt{T}}{\sqrt{n}} \quad K_2 = \frac{S_p \sqrt{n_p}}{\sqrt{T_p}} \quad (2)$$

$$Se = \frac{K_3 \sqrt{e^3} \cdot \sqrt{T}}{(1 - e)} \quad K_3 = \frac{S_p (1 - e_p)}{\sqrt{e^3_p} \cdot \sqrt{T_p}} \quad (3)$$

$$Se = \frac{K_4 \sqrt{e^3} \cdot \sqrt{T}}{\sqrt{n} \cdot (1 - e)} \quad K_4 = \frac{S_p (1 - e_p) \sqrt{n_p}}{\sqrt{e^3_p} \cdot \sqrt{T_p}} \quad (4)$$

$$Se = \frac{K_5 \sqrt{e^3} \cdot \sqrt{T}}{\rho (1 - e)} \quad K_5 = \frac{S_p \rho_p (1 - e_p)}{\sqrt{e^3_p} \cdot \sqrt{T_p}} \quad (5)$$

$$Se = \frac{K_6 \sqrt{e^3} \cdot \sqrt{T}}{\rho(1-e) \sqrt{n}} \quad K_6 = \frac{S_p \rho_p (1 - e_p) \sqrt{n_p}}{\sqrt{e_p^3} \cdot \sqrt{T_p}} \quad (6)$$

onde,

Se é a área específica da amostra do solo, em  $\text{cm}^2/\text{g}$ ;

T é o intervalo de tempo, necessário para que desça o menisco, no manômetro, da segunda para a terceira marca, em segundos;

n é a viscosidade do ar à temperatura em que o ensaio foi executado, em Poise;

e é a porosidade da camada preparada da amostra do solo, adimensional;

$\rho$  é a massa específica da amostra do solo, em  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$S_p$  é a superfície específica da amostra padrão, em  $\text{cm}^2/\text{g}$ ;

$T_p$  é o intervalo de tempo, necessário para que desça o menisco do líquido, no manômetro, da segunda para a terceira marca, durante a calibração do aparelho, em segundos;

$n_p$  é a viscosidade do ar, à temperatura em que se fez a calibração, em Poise;

$e_p$  é a porosidade da camada de cimento padrão utilizado na calibração, adimensional;

$\rho_p$  é a massa específica da amostra padrão, em  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

A equação é selecionada de acordo com

a Tabela 4.2.1.

Na presente pesquisa, utilizou-se a equação 5, pois:

$$c \neq c_p$$

$$\theta = \theta_p \pm 3^{\circ}\text{C}$$

e o solo laterítico pertence a "outros pós" , segundo a Tabela 4.2.1.

#### 4.2.2 - Método de adsorção de azul de metileno.

As áreas específicas foram obtidas segundo método descrito por CHEN et alii (1974). A aparelhagem utilizada foi, basicamente: um erlenmayer de 500 ml, duas buretas graduadas de 0,5 em 0,5 ml, um agitador magnético, uma bagueta de vidro e papéis de filtro Whatman 50.

1. Pesa-se 5,0000 g de amostra de solo com granulometria inferior à peneira USS nº 200, coloca-se em erlenmayer de 500 ml e mistura-se com 300 ml de água destilada ou desionizada;
2. agita-se com um agitador magnético, a suspensão e adiciona-se gota a gota solução de 1N de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) até o pH da suspensão atingir 9,0. Continua-se a agitação por 5 min para homogeneizar. Logo após, adiciona-se solução de 1N de ácido clorídico (HCl) para baixar o pH da suspensão até 3,5 . Neste pH supõe-se que todo azul de metileno esteja na forma monomolecular a apresenta os melhores resultados;

TABELA 4.2.1

Seleção da equação utilizada no cálculo da área específica pelo método de Blaine.

Fonte: ABNT (1966)

P O R O S I D A D E		T E M P E R A T U R A		M A S S A E S P E C Í F I C A	
$e = e_p$	$e \neq e_p$	$\theta = \theta_p \pm 3^{\circ}\text{C}$	$\theta > (\theta_p \pm 3^{\circ}\text{C})$	C I M E N T O P O R T L A N D	O U T R O S P Ó S
N Ú M E R O S D A S E Q U A Ç Õ E S					
1	-	1	-	1	-
2	-	-	2	2	-
-	3	3	-	3	-
-	4	-	4	4	-
-	5	5	-	-	5
-	6	-	6	-	6

3. titula-se a suspensão acima preparada com a solução padrão (3,739 g/l) de azul de metileno, contido numa bureta, da seguinte forma: a solução de azul de metileno é adicionada inicialmente de 1,0 em 1,0 ml, sendo que, após cada adição de azul de metileno, a suspensão é agitada continuamente durante 2 min. Então, com uma bagueta de vidro, pinga-se uma gota da suspensão em um papel de filtro Whatman 50. Esse procedimento deve prosseguir até que leve coloração azul apareça ao redor do círculo formado pela anilina não adsorvida. Ao aparecer esse anel azulado, agita-se a suspensão por mais 2 min e pinga-se nova gota no papel de filtro. Se o anel azulado persistir está alcançado o ponto de viragem, ou ponto final do ensaio. Se desaparecer o anel azulado, adiciona-se mais 0,5 ml de azul de metileno, agita-se por mais 2 min e pinga-se nova gota no papel de filtro. Continuar esse procedimento até que o anel azulado não mais desapareça. A Figura 4.2.2, ilustra o ensaio de adsorção do azul de metileno.

- Cálculo da capacidade de troca de cátions e da área específica.

$$C.T.C. = \frac{V \times C \times 100}{m}$$

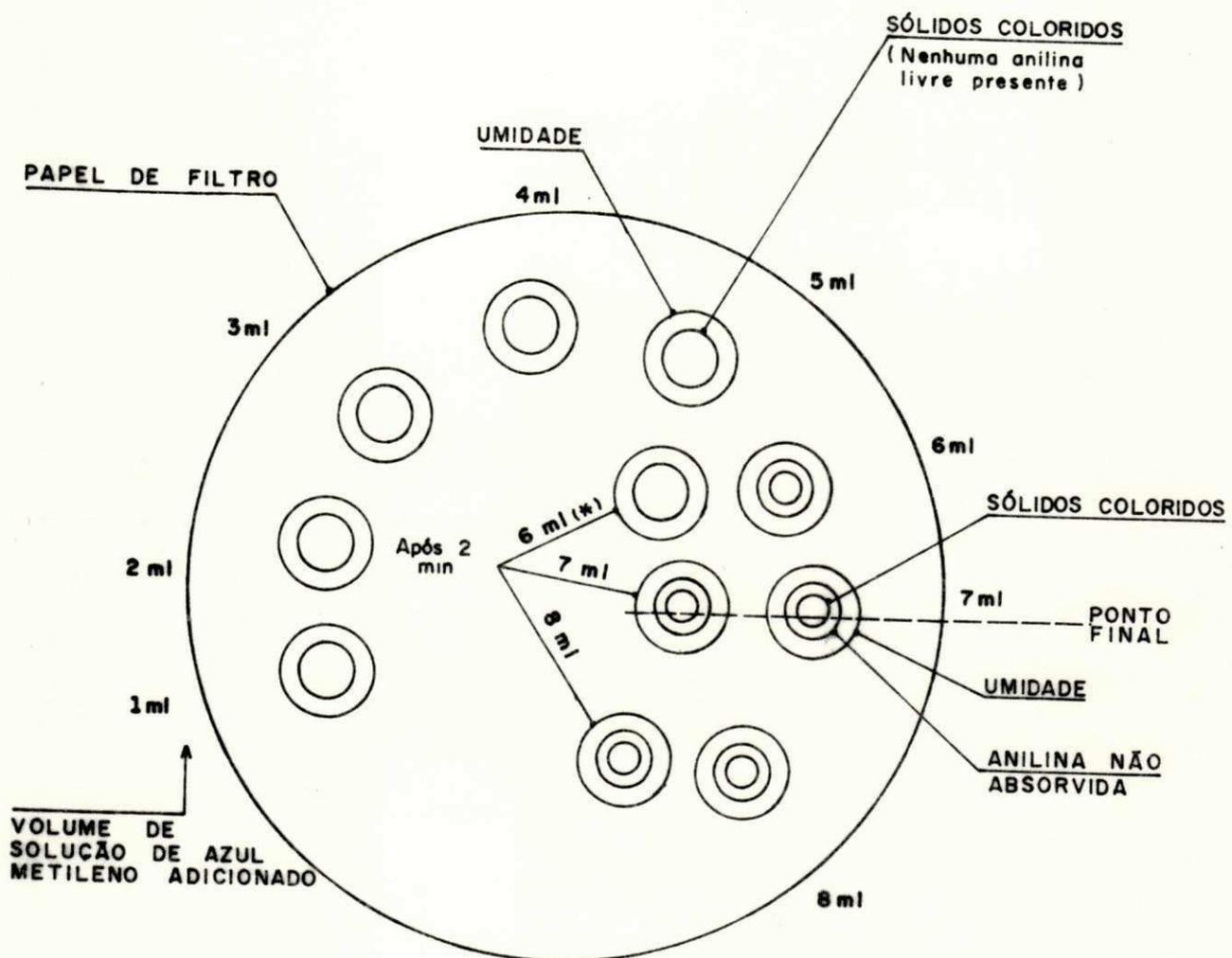
onde,

C.T.C. é a capacidade de troca de cátions, em

FIGURA 4.2.2

Ilustração gráfica do ensaio de mancha  
do azul de metileno.

Fonte: CARDOSO & ANGELERI (1980)



(\*) Obs: anilina detectada imediatamente após a adição de 6 ml, mas adsorvida após 2 min, indicando que o ponto final não tinha sido completamente alcançado.

meq/100 g;

V é o volume de solução do azul de metileno consumido até o ponto de viragem, em ml;

C concentração da solução de azul de metileno, em N;

m é a massa do solo utilizado no preparo da suspensão, em g;

$$Se = C.T.C. \times 7,8043$$

onde,

Se é a área específica, em  $m^2/g$ ;

7,8043 é o fator de conversão, com base nas condições recomendadas por HANG & BRINDLEY (1970).

#### 4.2.3 - Método do permeâmetro de Fischer.

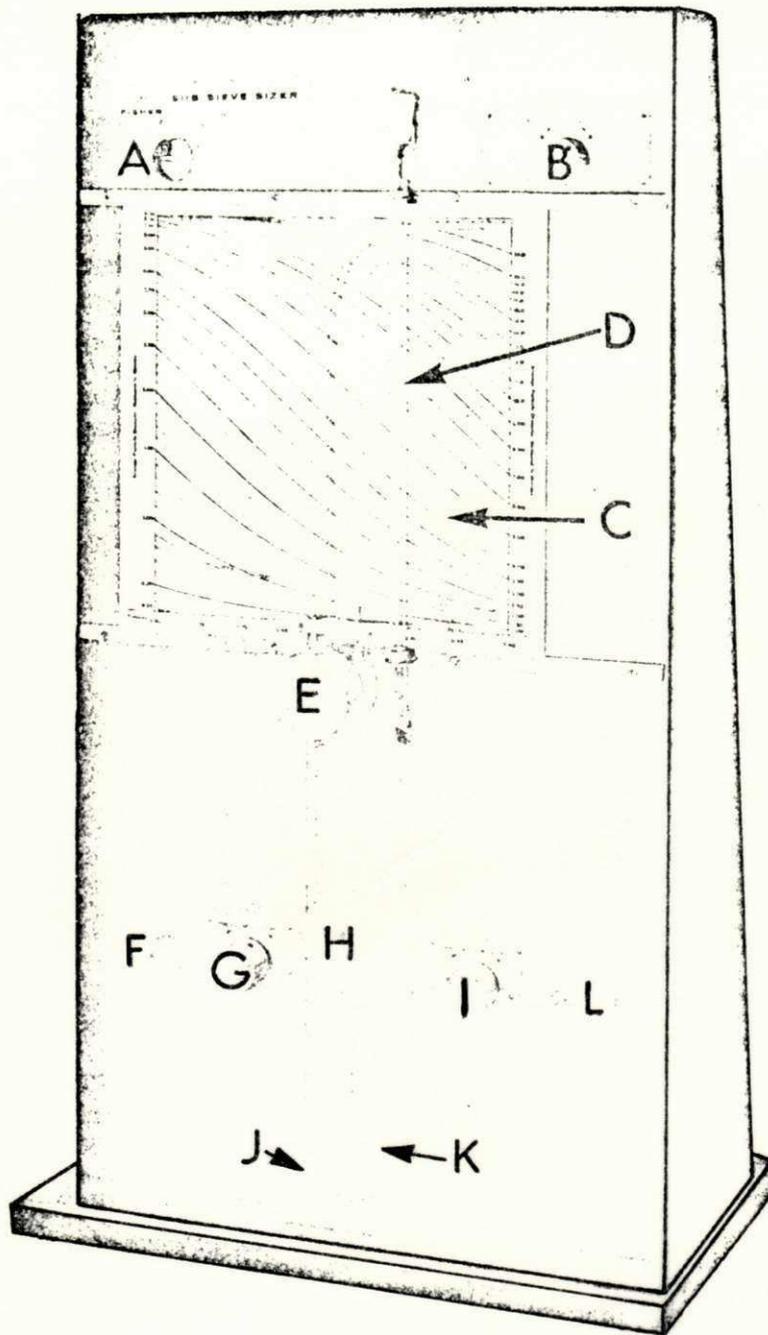
As determinações de área específica foram realizadas na Superintendência de Pelotização da Companhia do Vale do Rio Doce, através do engenheiro José Péricles Freire Júnior. Usou-se como padrão a mostra fornecida pela NBS (National Bureau of Standards), de área específica igual a  $3030 \text{ cm}^2/g$  e de densidade  $3,15 \text{ g/cm}^3$ . O equipamento utilizado foi um subcalibrador de peneira Fischer modelo 95, mostrado na Figura 4.2.3.

- Determinação do ponto de porosidade excelente.

1. Desloca-se a chave de força para "ON" (ligado) e deixa-se que o instrumento se aqueça durante 20 min. Enquanto se permite que a unidade se

FIGURA 4.2.3

Painel de controle do permeâmetro de  
Fischer Modelo 95.



A - Janela de observação do nível d'água  
 B - Controle de amplitude do espaço  
 C - Gráfico do computador  
 D - Manômetro externo  
 E - Controle do pinhão e cremalheira  
 F - Janela de observação da fonte  
 bubulhadora

G - Controle da pressão  
 H - Controle prendedor da  
 instalação  
 I - Controle de nível do ma  
 nômetro  
 J - Baliza de latão  
 K - Cilindro de amostra  
 L - Chave de força

- aqueça, executa-se as etapas 2 a 8;
2. coloca-se um disco de papel sobre as extremidades do tubo da amostra. Em seguida, com a superfície perfurada da tampa porosa de encontro à superfície do disco de papel, comprime-se uma das tampas porosa cerca de meia polegada dentro do tubo, forçando o papel amassar-se em torno das margens;
  3. coloca-se verticalmente o tubo no suporte do tubo da amostra, com a extremidade aberta para cima;
  4. pesa-se, fora, a amostra de pó, seco à 110°C, igual em gramas à densidade da amostra;
  5. usando-se funil adequado, transfere-se completamente a amostra pesada para o tubo de amostra. Bate-se levemente no lado do tubo para assentar o pó;
  6. coloca-se um segundo papel sobre a parte superior aberta do tubo de amostra e força-se outra tampa porosa para dentro do tubo;
  7. coloca-se o tubo de amostra na baliza de metal amarelo com a tampa inferior tocando a parte superior da baliza;
  8. usando-se o controle do pinhão e da cremalheira, abaixa-se esta até que a extremidade de fundo plano toque a tampa superior;
  9. move-se o gráfico do calculador para a direita até que o ponteiro esteja colocado na porosidade de 0,80;

10. usando-se o controle do pinhão e cremalheira, abaixa-se esta até que a ponta do ponteiro, localizado na cremalheira, esteja colocada na curva de altura da amostra, no gráfico;
11. sem mover-se o gráfico, ergue-se a cremalheira e retira-se o tubo de amostra, tendo-se cuidados para não agitar-se a amostra;
12. instala-se o tubo de amostra entre os suportes alcochoados com borracha, justamente à direita da baliza de metal amarelo e gira-se o controle da unidade prendedora para a direita, até que o tubo fique fixo no lugar, fazendo-se uma vedação impermeável no ar, em ambas as extremidades do tubo;
13. regula-se o seletor de "controle de pressão", até que se elevem bolhas no tubo vertical do regulador de pressão, na proporção de duas a três por segundo. O nível d'água elevar-se-á acima da marca do nível d'água, o que não significa anormalidade. O nível do líquido no tubo do manômetro elevar-se-á lentamente e alcançará uma altura máxima dentro de segundos ou minutos, dependendo do tamanho da partícula;
14. depois que o líquido do manômetro alcança o seu nível máximo, e sem desarranjar-se o gráfico do calculador, gira-se para cima a cremalheira até que a borda superior da barra transversal coincida com o menisco do líquido manométrico;

15. lê-se o tamanho da partícula diretamente no gráfico e registra-se a leitura. O tamanho da partícula é indicado pela localização da ponta do ponteiro com relação às curvas no gráfico do calculador;
16. move-se o gráfico do calculador para a esquerda a uma porosidade de 0,75 e repete-se as etapas 10 até 15. Em seguida, move-se o gráfico do calculador para a esquerda a uma porosidade de 0,70 e repete-se as etapas 10 a 15. E assim sucessivamente, até que a amostra fique tão compactada quanto possível;
17. registra-se todas as leituras numa folha de papel milimetrado e conecta-se os pontos. O ponto mediano do platô da curva é o ponto de porosidade excelente, ou o ponto no qual a escala de porosidade deve ser colocada para medir o tamanho das partículas, com o mínimo grau de erro.

- Determinação do diâmetro médio das partículas.

O diâmetro médio das partículas é determinado de modo idêntico à determinação da porosidade excelente, obedecendo-se os seguintes procedimentos:

1. executa-se as etapas 1 a 8 relativa a determinação da porosidade excelente;
2. ajusta-se o gráfico do calculador para indicar a porosidade desejada;
3. executa-se as etapas 10 até 15, relativas

ã determinação da porosidade excelente.

- Cálculo da área específica.

Conhecido o diâmetro médio das partículas tirado diretamente do gráfico do calculador, a área específica da amostra do solo pode ser obtida pela expressão:

$$Se = \frac{6 \times 10^4}{d_m \cdot \rho_r}$$

onde,

$Se$  é a área específica do pó, em  $cm^2/g$ ;

$d_m$  é o diâmetro médio das partículas, em  $\mu m$ ;

$\rho_r$  é a densidade real do pó, em  $g/cm^3$ .

#### 4.2.4 - Método granulométrico por sedimentação.

Para os cálculos das áreas específicas utilizou-se dados existentes de análises granulométricas por sedimentação feitas por CORREIA (1983), segundo método BS 1377 (1975), mais comumente chamado método do densímetro.

Os tempos de sedimentação utilizados no ensaio foram: 1/2, 1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120, 240, 480 e 1440 min, obtendo-se para cada tempo, o diâmetro médio do pó e a porcentagem parcial do solo que tem diâmetro igual ou inferior ao diâmetro médio obtido.

Para efeito do cálculo da área específica, utilizou-se os diâmetros médios de Mellor, geométrico e aritmético, cujas definições são dadas a seguir, e dividiu-se a curva granulométrica em qua

tro faixas:

- a primeira faixa é tomada do material que passa na peneira USS nº 200 a 20  $\mu\text{m}$ ;
- a segunda de 20  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ ;
- a terceira de 10  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ ;
- a quarta de 5  $\mu\text{m}$  a zero.

Os diâmetros médios são definidos pelas expressões:

$$\text{DM Mellor} = \sqrt[3]{\frac{(d_a + d_b)(d_a^2 + d_b^2)}{4}}$$

$$\text{DM Geométrico} = \sqrt{d_a \times d_b}$$

$$\text{DM Aritmético} = \frac{d_a + d_b}{2}$$

onde,

$d_a$  e  $d_b$  são diâmetros extremos de cada faixa,  $\mu\text{m}$ .

As porcentagens correspondentes às faixas são obtidas da seguinte forma:

$$W_i = \frac{\%a - \%b}{100}$$

onde,

$\%a$  e  $\%b$  são as porcentagens extremas de cada faixa.

- Cálculo da área específica.

A expressão utilizada nas determinações das áreas específicas foi:

$$S_e = \frac{6}{\rho_r} \left( \frac{W_1}{d_1} + \frac{W_2}{d_2} + \frac{W_3}{d_3} + \frac{W_4}{d_4} \right)$$

sendo,

$S_e$  a área específica do pó, em  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

$\rho_r$  a densidade real do pó, em  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$\underline{W_1, W_2, W_3, W_4}$  as porcentagens correspondentes às quatro faixas;

$\underline{d_1, d_2, d_3, d_4}$  os diâmetros médios (Mellor, Geométrico, Aritmético) correspondentes às quatro faixas, em  $\mu\text{m}$ .

A Tabela 4.2.4, mostra um exemplo de cálculo da área específica pelo método granulométrico, para o solo da jazida Buriti dos Lopes, Piauí.

#### 4.2.5 - Método de B.E.T.

As determinações das áreas específicas foram realizadas no laboratório de reatores químicos heterogêneos e catálises da UFSCar. O equipamento utilizado foi um medidor de área superficial CG 2000, da Instrumentos Científicos C.G. Ltda, constituído essencialmente de um circuito de gás e um circuito elétrico-eletrônico. As Figuras 4.2.5.a, 4.2.5.b e 4.2.5.c, mostram o painel do medidor de área superficial, seu circuito de gás e circuito elétrico-eletrônico, respectivamente.

##### - Preparação da amostra e medida.

1. Pesa-se 1,8 g do solo previamente seco a  $110^{\circ}\text{C}$  e passado em peneira USS nº 200;
2. coloca-se no frasco de amostragem (reator) previamente pesado até décimo de mg, com auxílio de um funil de vidro conveniente;
3. pesa-se novamente e anota-se a massa "Ma" do

TABELA 4.2.4

Exemplo de cálculo de área específica  
pelo método granulométrico - solo BU  
PI, densidade real igual a  $2,60 \text{ g/cm}^3$

FAIXAS	TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO	DIÂMETRO (µm)	PORCENTAGEM PARCIAL (%)	EXTREMOS DAS FAIXAS (µm)	$\frac{\%a - \%b}{100}$	$\sqrt[3]{\frac{(da+db)(da^2+db^2)}{4}}$	$\sqrt{da \times db}$	$\frac{da+db}{2}$
					PORCENTAGEM	DM MELLOR (µm)	DM GEOMÉTRICO (µm)	DM ARITMÉTICO
Passa 200 (0,074mm) a 20µm	0,5 min	78,1	76,99	78,1 A 19,5	0,282	54,1	39,0	48,8
	1,0 "	55,7	67,84					
	2,0 "	39,7	59,78					
	4,0 "	28,3	50,81					
	8,0 "	19,5	48,80					
20µm a 10µm	15,0 min	14,3	45,89	19,5 A 10,2	0,060	15,3	14,1	14,8
	30,0 "	10,2	42,79					
10µm a 5µm	60,0 min	7,2	39,86	10,2 A 5,1	0,057	7,9	7,2	7,6
	120,0 "	5,1	37,12					
5 µm a Zero	240,0 min	3,6	35,39	5,1 A 0,0	0,056	3,2	2,3	2,5
	480,0 "	2,5	35,19					
	1440,0 "	1,5	31,49					
ÁREAS ESPECÍFICAS = $\frac{6}{\rho_r} \left( \frac{W_1}{d_1} + \frac{W_2}{d_2} + \frac{W_3}{d_3} + \frac{W_4}{d_4} \right)$					→	0,078	0,100	0,092

FIGURA 4.2.5.a

Painel frontal do medidor de área  
Superfície CG2000

Fonte: MANUAL DE OPERAÇÃO (1980)

**MEDIDOR DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA**

FIGURA 4.2.5.b

Circuito de gás do medidor de área superficial C.G. 2000

Fonte: MANUAL DE OPERAÇÃO (1980)

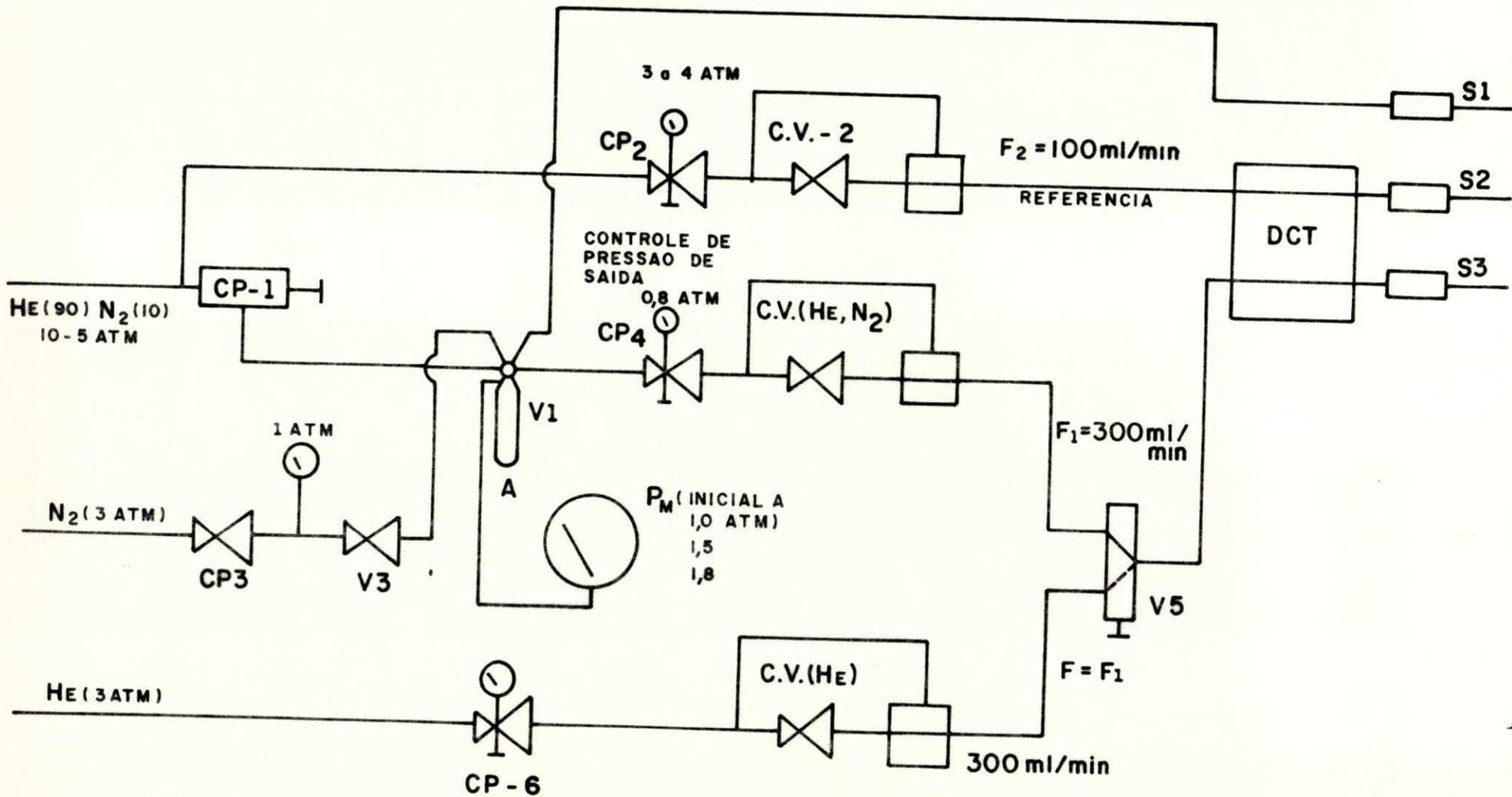
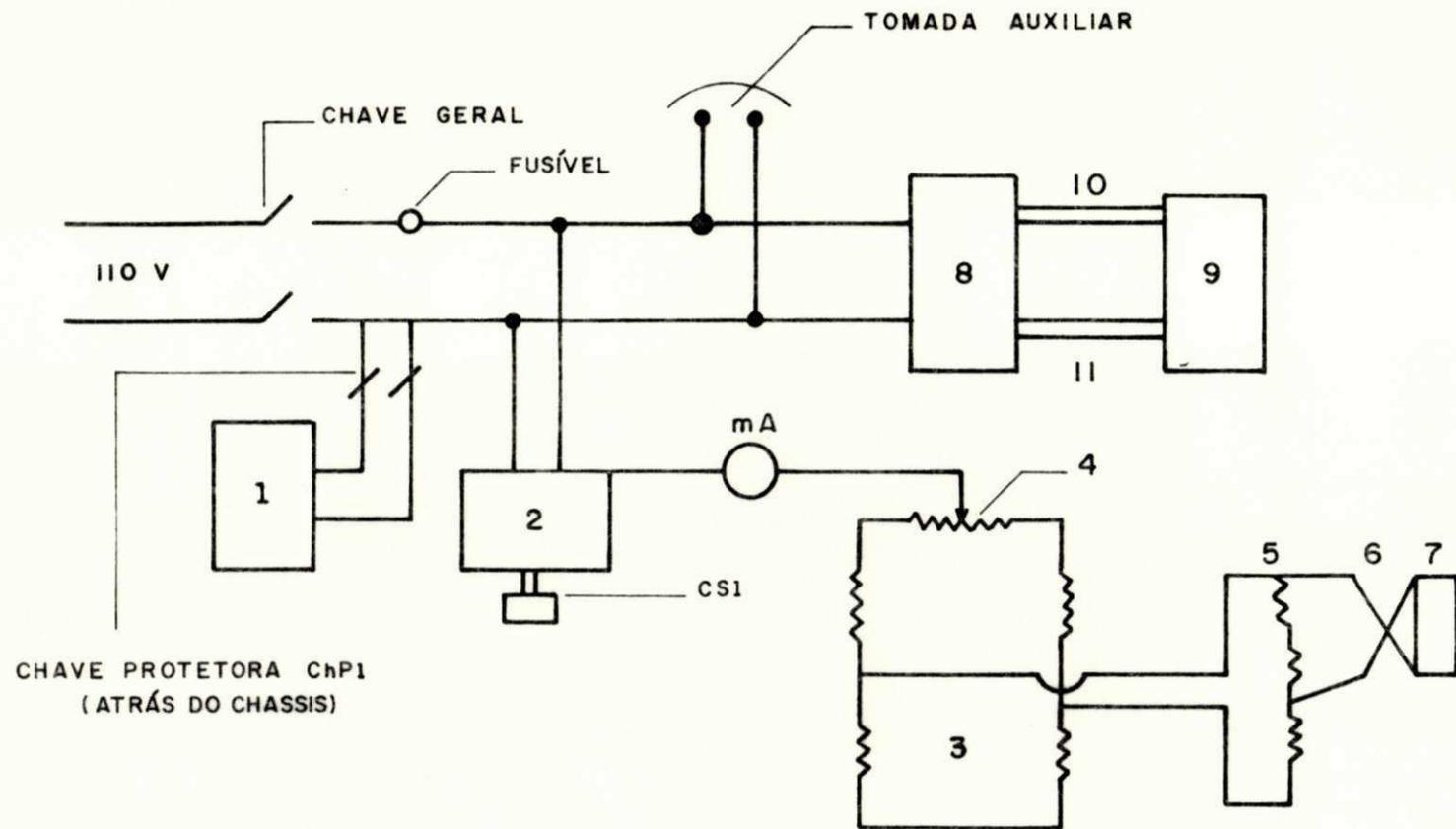


FIGURA 4.2.5.c

Circuito elétrico-eletrônico do me  
didor de área superficial C.G.2000

Fonte: MANUAL DE OPERAÇÃO (1980)



- 1 - Controle de temperatura do detector
- 2 - Fonte de alimentação do detector ajustável pela chave seletora C-s-1
- 3 - Circuito do detector
- 4 - Ajuste do zero da linha básica (fino/grosso)
- 5 - Atenuador

- 6 - Inversor de polaridade
- 7 - Registrador e integrador
- 8 - Controlador de temperatura do forno de ativação
- 9 - Forno de ativação
- 10 - Termopar de controle
- 11 - Alimentação do forno

- solo introduzido;
4. coloca-se um tampo de lã de vidro nos dois lados do reator, a fim de eliminar a possibilidade de arraste do material em exame;
  5. instala-se o reator nas conexões, liga-se o nitrogênio para purga, fixando-se "CP<sub>3</sub>" em 2 atm e girando a válvula "V<sub>3</sub>" a fim de fixar uma vazão de 40 - 50 ml/min;
  6. puxa-se a válvula "V<sub>1</sub>";
  7. instala-se o forno e liga-se o sistema de aquecimento a uma temperatura conveniente. A temperatura de aquecimento deve ser inferior a qualquer temperatura que acarrete alteração da área específica.
- Calibração da resposta do aparelho.
1. Liga-se o aquecimento do detector. O valor de controle é fixado na fábrica e o equilíbrio é atingido em aproximadamente duas horas;
  2. uma vez ativado o material, retira-se o forno deixa-se esfriar e inicia-se a passagem da mistura N<sub>2</sub>/He nos dois ramos do detector, fixando a pressão do reator em 1,2 atm e a pressão de controle de fluxo da mistura "CP<sub>4</sub>" em (0,8 ± 0,1) atm, mantendo-se este valor durante todas as determinações. Fixa-se a vazão entre 300 - 350 ml/min., girando-se a válvula "CV" (he, N<sub>2</sub>) e mantendo-a constante durante a experiência;

3. medi-se a temperatura ambiente, pressão atmosférica e calcula-se o valor da vazão "F" nas CNTP. Empurra-se a válvula "V<sub>1</sub>";
4. fixa-se a pressão do ramo de referência em 3-4 atm (CP-2) e sua vazão em 100 ml/min;
5. pressuriza-se a linha He, fixa-se sua pressão de controle em 3-4 atm (CP-6), passa-se a válvula de desvio "V<sub>5</sub>" para a posição padronização e ajusta-se a vazão da mistura He/N<sub>2</sub> que passa pelo reator, 300 - 350 ml/min;
6. certifica-se da passagem de gás nos dois ramos do detector, liga-se a corrente fixando-a num valor entre 100 e 200 mA, liga-se o registrador potenciométrico e deixa-se estabilizar a linha básica na sensibilidade "X1";
7. passa-se novamente a válvula de desvio (V-5) para a posição "medida", estabiliza-se a linha básica e ajusta-se seu valor em zero;
8. passa-se a válvula de desvio (V-5) para a posição padronização e por condutividade térmica determina-se a resposta do aparelho para uma concentração zero de nitrogênio (He puro). Atenua-se se necessário e anota-se a atenuação empregada. Aumenta-se a velocidade do papel e efetua-se as contagens por minuto (A cal). A resposta "R" pode ser estimada em contagens de área do sistema integrador por unidade de tempo.

- Determinação da pressão de vapor do nitrogênio ( $P_0$ ).

A pressão de vapor do nitrogênio é determinada com auxílio do manômetro de argônio.

1. Insere-se o ramo em U do manômetro de argônio no dewar contendo o nitrogênio líquido.

O argônio esfria e parte condensa-se, mantendo-se no seu interior, a uma pressão igual a pressão de vapor de argônio na temperatura do nitrogênio líquido em equilíbrio;

2. obtém-se a pressão de vapor de argônio pela expressão:

$$P_a = P_{atm} - P_{arg}$$

onde,

$P_{atm}$  é a pressão atmosférica lida no barômetro e corrigida para  $0^{\circ}\text{C}$ ;

$P_{arg}$  é a pressão lida no manômetro de ar.

3. obtém-se, para estas condições, a pressão de vapor do nitrogênio pela equação:

$$P_0 = 130,7 + 3,131 (P_{atm} - P_{arg})$$

- Medida de adsorção física.

1. Pesa-se no reator, a massa do solo ( $M_a$ ), coloca-se um tampo de lã de vidro nos dois lados do reator, conecta-se o reator às conexões do aparelho;
2. ativa-se na temperatura conveniente ( $110^{\circ}\text{C}$ ) com  $\text{N}_2$  e pelo tempo necessário, testa-se vazamen -

- tos no reator;
3. posiciona-se o reator com o dispositivo de fixação de segurança, pois o mesmo é de vidro;
  4. retira-se o forno de aquecimento, desliga-se o forno e deixa-se o reator esfriar à temperatura ambiente. Passa-se, durante o esfriamento, a mistura  $N_2/He$  no reator. Ajusta-se as vazões nos dois ramos e liga-se a corrente do detec - tor;
  5. coloca-se o dewar contendo nitrogênio líquido ao lado do reator;
  6. verifica-se o ajuste de zero na linha básica e do integrador;
  7. certifica-se da posição do inversor de sinal;
  8. faz-se a leitura da pressão da mistura  $N_2/He$  (Pm) notando-se que a primeira medida deve estar entre 1,0 a 1,2 atm;
  9. atenua-se o sinal a um valor conveniente (cerca de 10);
  10. mergulha-se, lentamente e com extremo cuidado, o reator e o termômetro de argônio do dewar contendo nitrogênio líquido e deixa-se atingir o equilíbrio;
  11. o registrador detectará a adsorção do  $N_2$  com um deslocamento positivo, caso contrário, inverte-se a polaridade;
  12. anota-se, quando a linha básica estiver atingi do o equilíbrio;

- a) o tempo necessário para a bolha de sabão percorrer as marcas do fluxímetro de bolha ( $t$ );
- b) a pressão de argônio ( $P_{\text{arg}}$ );
- c) a pressão atmosférica ( $P_{\text{atm}}$ );
13. uma vez estabilizada a linha básica, inverte-se a polaridade, escolhe-se a atenuação conveniente, ajusta-se o zero do registrador com o zero de integração e retira-se o banho de nitrogênio líquido;
14. quando o sinal de dessorção tiver atingido o máximo e descrito a 1/3 da altura do pico, mergulha-se o reator num bequer alto contendo água, a fim de acelerar a dessorção à temperatura ambiente;
15. anota-se a atenuação e os outros parâmetros fixados, na folha de dados;
16. repete-se os processos de 8 a 13 para pressões de mistura  $N_2/He$  de 1,5 a 1,8 atm.
- Cálculo da área específica.

A equação utilizada foi a B.E.T. para valores  $P/P_0$  menores que 0,3.

$$\frac{P}{V_g (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

onde,

$V_g$  é o volume de  $N_2$  adsorvido à pressão parcial  $P$ ;

$P_0$  é a pressão de vapor do nitrogênio;

$\underline{V_m}$  é o volume de  $N_2$  para cobrir a superfície livre do solo com uma camada monomolecular;  
 $\underline{C}$  é a constante na qual intervém a energia de condensação do  $N_2$  líquido.

A equação B.E.T. é uma equação de uma reta do tipo:

$$Y = a + bX$$

onde,

$$\underline{Y} = P/Vg (P_0 - P)$$

$$\underline{a} = 1/VmC$$

$$\underline{b} = C - 1/VmC$$

$$\underline{X} = P/P_0$$

Determina-se experimentalmente  $Y = P/Vg(P_0 - P)$ , para diversos valores de  $P/P_0$  inferiores a 0,3. Tabela-se os resultados e determina-se gráfica ou analiticamente os valores de (a) a (b), a partir destes o valor de  $V_m$ :

$$V_m = 1/(a + b)$$

O cálculo da área específica é feito a partir da equação:

$$S_e = S_0 \cdot V_m = S_c \cdot \frac{1}{a+b}$$

onde,

$\underline{S_e}$  é a área específica do solo, em  $m^2/g$ ;

$\underline{S_0}$  é a área coberta em  $cm^2/cm^3$  de  $N_2$  nas CNTP, calculada a diversos valores de  $P_0$  com auxílio da equação:

$$S_o = 4,238 + 0,000176 \cdot P_o, \text{ MANÚAL DE OPE - RAÇÃO (1980).}$$

A Tabela 4.2.5, mostra um exemplo de cálculo da área específica pelo método de B.E.T., para o solo da jazida Areia, Paraíba.

Usou-se nos cálculos das áreas específicas, por B.E.T., programa elaborado em calculadora HP-97, pelo professor Dilson Cardoso do laboratório de reatores químicos heterogêneos e catálise da UFSCar o que veio simplificar muito os trabalhos de cálculo, após realizadas as medidas.

As correlações lineares simples, pelo método dos mínimos quadrados foram obtidos por uso de computador IBM-370 do Núcleo de Processamento de Dados da UFPb, Campina Grande-PB e de Micro-Computador TK-82-C (linguagem Basic), do Centro de Tecnologia da UFRN, cujos programas encontram-se listados no Capítulo de APÊNDICES desta dissertação.

Os resultados das medidas das áreas específicas foram apresentados com quatro, cinco, seis e sete algarismos significativos, com finalidade apenas acadêmica - manter a precisão das leituras obtidas nos equipamentos utilizados.

TABELA 4.2.5

Exemplo de cálculo de área específica  
pelo método de B.E.T. - solo ARPB

## DETERMINAÇÃO DE ÁREA ESPECÍFICA

OPERADOR Luiz Pereira DATA 09/03/83 DETERMINAÇÃO Nº 297Amostra nº ARPB

## A) Dados experimentais

- Temperatura de limpeza ...110...°C, durante...20...min.					Progr.
- Vazão de N <sub>2</sub> durante a limpeza.....110.....ml/min.					
- Corrente do detector .....110..... mA					
T <sub>amb</sub>	Temperatura ambiente. 25,3.°C + 273,16	298,46	°K	STO A	
P <sub>atm</sub>	Pressão atmosférica	699,7	mmHg	STO B	
C	Concentração de N <sub>2</sub>	0,102		STO C	
M <sub>a</sub>	Massa da amostra (tubo+amostra)-(tubo) 19.9673...g 18.9075...g	1,0598	g	STO D	
A' <sub>des</sub>	Área de dessorção (contagens)	21,8	22,9	24,2	STO E
atn	Atenuação na dessorção	25X	25X	25X	STO I
A' <sub>cal</sub>	Área de calibração (contagens/min)	42,5	42,5	42,5	STO 7
ant'	Atenuação na calibração	25X	25X	25X	STO 8
t	Tempo da mistura no bolhometro (seg)	20,12	19,98	19,98	T
P <sub>m</sub>	Pressão no reator (atm)	1,0	1,5	1,8	Y
P <sub>arg</sub>	Pressão do argônio (mmHg)	497	495	497	X

## B) Resultados dos Cálculos

P <sub>o</sub>	Pressão de saturação do N <sub>2</sub> (θ=1)	765,35	771,61	765,35	RCL 0
P	Pressão parcial do N <sub>2</sub>	148,88	187,64	210,90	1
S <sub>o</sub>	cm <sup>2</sup> cobertos/cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (CNTP)	4,3727	4,3738	4,3727	5
V <sub>g</sub>	cm <sup>3</sup> de N <sub>2</sub> adsorvido/g (θ<1)	11,979	12,671	13,391	6
x	P/P <sub>o</sub> (< 0,3)	0,1945	0,2431	0,2755	-
y	P/V <sub>g</sub> (P <sub>o</sub> - P)	0,0201	0,0253	0,0284	-
S <sub>g</sub>	Área da monocamada (m <sup>2</sup> /g)	42,191	41,945	42,419	9

$$a = 0,00034 \quad b = 0,10222 \quad \bar{r} = 0,99885 \quad S_g = S_o/a+b = 42,6391 \text{ m}^2/\text{g}$$

Armazenados: P<sub>o</sub> - P = RCL 2 . P<sub>w</sub> = RCL 3 V<sub>of</sub> = RCL 4

## CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO5.1 - Áreas Específicas.

Os resultados obtidos para áreas específicas da fração fina de solos lateríticos da região Nordeste do Brasil pelos métodos do permeâmetro de Blaine, adsorção do azul de metileno, permeâmetro de Fischer, método granulométrico por sedimentação e B.E.T., estão contidos na Tabela 5.1.

As áreas específicas dos solos lateríticos pelo método de Blaine variam de 0,0929 a 0,3140 m<sup>2</sup>/g, para os solos GIPI e PDMA, respectivamente, com padrão de cimento. Estes resultados foram menores que os obtidos por FERREIRA et alii (1978) e FERREIRA et alii (1972) para os caulins nordestinos usando o método de Blaine nas mesmas condições: 1,27 a 3,66 m<sup>2</sup>/g; e menores que os obtidos por KYOHARA et alii (1974) para caulins do Amazonas e Paraíba usando o método de Blaine com padrão de caulim: 6,2 a 19,4 m<sup>2</sup>/g.

As áreas específicas dos solos lateríticos pelo método azul de metileno variam de 15,6086 a 84,2864 m<sup>2</sup>/g, para os solos SLMA e GIPI, respectivamente, considerando para seus

TABELA 5.1

Áreas específicas de solos lateríti-  
cos da região Nordeste do Brasil ,  
por diversos métodos.

AMOSTRAS (*)	MÉTODOS DE ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA						
	Blaine (m <sup>2</sup> /g)	Azul de metileno (m <sup>2</sup> /g)	Fischer(m <sup>2</sup> /g)	Métodos granulométricos (m <sup>2</sup> /g)			B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)
	Padrão de Cimento 0,342 m <sup>2</sup> /g	Molécula de A.M 130 Am <sup>2</sup>	Padrão do NBS 0,303 m <sup>2</sup> /g	Diâmetro Médio de Mellor	Diâmetro Médio Geométrico	Diâmetro Médio Aritmético	Adsorção Física de Nitrogênio
TEPI	0,2271	24,9738	1,2195	0,065	0,081	0,073	26,07866
BUPI	0,2520	20,2912	0,4963	0,078	0,100	0,092	14,92058
GIPI	0,0929	84,2864	0,2812	0,145	0,180	0,163	17,44220
CAPI	0,2407	21,8520	0,8547	0,077	0,096	0,087	22,23392
PDMA	0,3140	39,0215	1,2335	0,088	0,116	0,107	25,18500
VGMA	0,1852	40,5824	0,5053	0,082	0,110	0,100	25,22681
SLMA	0,2115	15,6086	0,7688	0,074	0,095	0,084	21,48264
JPPB	0,2617	26,5346	1,3225	0,083	0,104	0,095	34,94910
TEPB	0,2335	48,3867	0,9211	0,100	0,135	0,120	39,12051
ARPB	0,1968	24,9738	0,8068	0,056	0,068	0,063	42,63914
CTPB	0,2475	29,6563	0,8210	0,090	0,117	0,107	28,73300

(\*) Material passado por via úmida em peneira USS nº 200 (0,074 mm) e seco em estufa a 110°C

cálculos a molécula do azul de metileno assentada em  $130\text{Am}^2$ . Estes resultados foram maiores que os obtidos por FERREIRA et alii (1978) e FERREIRA et alii (1972) para caulins nordestinos usando o método do azul de metileno para as mesmas condições: 9,5 a  $38,8\text{ m}^2/\text{g}$ ; maiores que os obtidos por SOUZA SANTOS & CRUZ (1971) para algumas argilas plásticas brasileiras, considerando a molécula do azul de metileno assentada na face de  $135\text{ Am}^2$ : 15,2 a  $24,0\text{ m}^2/\text{g}$ ; maiores que os obtidos por KYOHARA et alii (1974) para caulins do Amazonas e Paraíba usando o método do azul de metileno: 11,8 a  $27,3\text{ m}^2/\text{g}$ ; praticamente iguais aos obtidos por CHEN et alii (1974) para argilas e caulins cerâmicos, considerando a molécula do azul de metileno assentada em  $128\text{ Am}^2$ : 14,96 a  $54,36\text{ m}^2/\text{g}$ ; praticamente iguais aos obtidos por CARDOSO & ANGELERI (1980) para matérias primas de barbotinas sanitárias, considerando as mesmas condições utilizadas para os ensaios de solos lateríticos: 12,54 a  $86,12\text{ m}^2/\text{g}$ ; e bem menores que os resultados obtidos por CARDOSO & ANGELERI (1980) para argilas escuras, considerando as mesmas condições utilizadas para os ensaios dos solos lateríticos: 35,55 a  $280,32\text{ m}^2/\text{g}$ .

As áreas específicas dos solos lateríticos pelo método de Fischer variam de 0,2812 a  $1,3225\text{ m}^2/\text{g}$ , para os solos GIPI e JPPB, respectivamente, com padrão do National Bureau of Standards. Estes resultados foram menores que os obtidos por FERREIRA et alii (1978) e FERREIRA et alii (1972) para caulins nordestinos usando o método de Fischer com padrão de rubi perfurado: 1,35 a  $3,90\text{ m}^2/\text{g}$ .

As áreas específicas dos solos lateríticos pelo método

do granulométrico apresentam os seguintes valores, dependendo do diâmetro médio utilizado nos cálculos das mesmas:

- a) diâmetro médio de Mellor - as áreas específicas variam de 0,056 a 0,145 m<sup>2</sup>/g, para os solos ARPB e GIPI, respectivamente;
- b) diâmetro médio geométrico - as áreas específicas variam de 0,068 a 0,180 m<sup>2</sup>/g, para os solos ARPB e GIPI, respectivamente;
- c) diâmetro médio aritmético - as áreas específicas variam de 0,063 a 0,163 m<sup>2</sup>/g, para os solos ARPB e GIPI, respectivamente. Estes resultados foram menores que os obtidos por FERREIRA et alii (1978) e FERREIRA et alii (1972) para caulins nordestinos, usando o método granulométrico nas mesmas condições:

- a) diâmetro médio de Mellor - 0,43 a 0,70 m<sup>2</sup>/g;
- b) diâmetro médio geométrico - 0,58 a 0,94 m<sup>2</sup>/g;
- c) diâmetro médio aritmético - 0,51 a 0,81 m<sup>2</sup>/g.

As áreas específicas pelo método de B.E.T. variam de 14,92058 a 42,63914 m<sup>2</sup>/g, para os solos BUPI e ARPB, respectivamente, empregando-se como adsorbato o nitrogênio na temperatura do seu ponto de ebulição (cerca de 195°C). Estes resultados foram maiores que os obtidos por FERREIRA et alii (1978) e FERREIRA et alii (1972) para os caulins nordestinos usando o método de B.E.T. nas mesmas condições: 3,34 a 19,8 m<sup>2</sup>/g; maiores que os obtidos por SOUZA SANTOS & CRUZ (1971) para algumas argilas plásticas brasileiras pelo método de B.E.T.: 6,9 a 24,5 m<sup>2</sup>/g; maiores que os obtidos por

CHEN et alii (1974) para argilas e caulins cerâmicos: 3,34 a 19,8 m<sup>2</sup>/g; e menores que os valores obtidos por SILVA FILHO (1970) para bauxitos ativados termicamente ã:

240°C - 25 a 180 m<sup>2</sup>/g;

280°C - 41 a 264 m<sup>2</sup>/g;

320°C - 45 a 252 m<sup>2</sup>/g;

400°C - 44 a 227 m<sup>2</sup>/g;

500°C - 45 a 176 m<sup>2</sup>/g;

600°C - 44 a 151 m<sup>2</sup>/g.

Dos cinco métodos empregados, o que apresenta maiores áreas específicas é o do azul de metileno, vindo em seguida o método de B.E.T., Fischer, Blaine e por último o método granulométrico.

Devido a diferença de princípios de funcionamento entre os métodos empregados nessa pesquisa com o método gravimétrico proposto por DIMOND & KINTER (1968), baseado na adsorção de glicerol, usado por FERRO (1976), LUCENA (1976) e FERREIRA (1980), para determinações de áreas específicas de solos lateríticos da Paraíba e Piauí, não se pode comparar seus resultados. Apenas como informação pode-se afirmar que os valores obtidos pelo método gravimétrico aproxima-se muito dos obtidos pelos métodos de adsorção do azul de metileno e B.E.T. e distanciam dos outros métodos que não são baseados em adsorção: Blaine, Fischer e Granulométrico.

## 5.2 - Correlações Lineares.

Os resultados obtidos para as regressões lineares pelo método dos mínimos quadrados, equações, coeficientes de

correlação, graus de liberdade, graus de certeza, níveis de significância, estão contidos na Tabela 5.2.

As melhores regressões apresentaram os seguintes resultados, em ordem decrescente de coeficiente de correlação, e seus gráficos estão plotados da Figura 5.2.a até 5.2.m:

- a) azul de metileno x granulométrico (dm de Mellor) - equação  $Y = 0,00109X + 0,04791$ ; coeficiente de correlação = 0,9107; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 99,9%; nível de significância = 0,1% ; gráfico plotado na Figura 5.2.a;
- b) azul de metileno x granulométrico (dm aritmético) - equação  $Y = 0,00125X + 0,05648$  ; coeficiente de correlação = 0,9051; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 99,9%; nível de significância = 0,1%; gráfico plotado na Figura 5.2.b;
- c) azul de metileno x granulométrico (dm geométrico) - equação  $Y = 0,00139X + 0,06187$ ; coeficiente de correlação = 0,9024; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 99,9%; nível de significância = 0,1%, gráfico plotado na Figura 5.2.c;
- d) Fischer x Blaine - equação  $Y = 0,12301X + 0,12067$ ; coeficiente de correlação = 0,7306; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 99,0%; nível de significância = 1,0%; gráfico plotado na Figura 5.2.d;
- e) Blaine x azul de metileno - equação  $Y = -219,99900X + 83,45473$ ; coeficiente de correlação = - 0,6337 ; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 95,0% ;

TABELA 5.2

Regressões lineares, pelo método dos mínimos quadrados, de áreas específicas de solos lateríticos da região Nordeste do Brasil.

REGRESSÕES		PARÂMETROS E EQUAÇÕES			COEF. DE CORRELAÇÃO	GRAUS DE LIBERDADE	GRAUS DE CERTEZA (%)	NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA (%)
VARIÁVEL X	VARIÁVEL Y	A <sub>1</sub>	A <sub>0</sub>	Y = A <sub>1</sub> X + A <sub>0</sub>				
Azul de Metileno	DM Mellor	0,00109	0,04791	Y = 0,00109X + 0,04791	0,9107	9	99,9	0,1
Azul de Metileno	DM Aritmético	0,00125	0,05648	Y = 0,00125X + 0,05648	0,9051	9	99,9	0,1
Azul de Metileno	DM Geométrico	0,00139	0,06187	Y = 0,00139X + 0,06187	0,9024	9	99,9	0,1
Fischer	Blaine	0,12301	0,12067	Y = 0,12301X + 0,12067	0,7306	9	99,0	1,0
Blaine	Azul de Metileno	-219,99900	83,45473	Y = -219,99900X + 83,45473	-0,6337	9	95,0	5,0
Blaine	DM Mellor	-0,21929	0,13437	Y = -0,21929X + 0,13437	-0,5266	9	90,0	10,0
B.E.T.	Fischer	0,01802	0,35098	Y = 0,01802X + 0,35098	0,4749	9	85,0	15,0
Blaine	DM Geométrico	-0,25093	0,16546	Y = -0,25093X + 0,16546	-0,4706	9	85,0	15,0
Fischer	DM Mellor	-0,03302	0,11235	Y = -0,03302X + 0,11235	-0,4656	9	80,0	20,0
Blaine	DM Aritmético	-0,22002	0,14844	Y = -0,22002X + 0,14844	-0,4594	9	80,0	20,0
Fischer	DM Aritmético	-0,03559	0,12905	Y = -0,03559X + 0,12905	-0,4413	9	80,0	20,0
Fischer	DM Geométrico	-0,03961	0,14251	Y = -0,03961X + 0,14251	-0,4412	9	80,0	20,0
Fischer	Azul de Metileno	-25,71400	55,77500	Y = -25,71400X + 55,77500	-0,4399	9	80,0	20,0
B.E.T.	DM Mellor	-0,00086	0,10862	Y = -0,00086X + 0,10862	-0,3239	9	-	-
B.E.T.	DM Aritmético	-0,00093	0,12450	Y = -0,00093X + 0,12450	-0,3055	9	-	-
B.E.T.	DM Geométrico	-0,00102	0,13694	Y = -0,00102X + 0,13694	-0,2998	9	-	-
B.E.T.	Blaine	0,00111	0,19388	Y = 0,00111X + 0,19388	0,1734	9	-	-
B.E.T.	Azul de Metileno	-0,26722	41,43616	Y = -0,26722X + 41,43616	-0,1205	9	-	-

(\*) Regressões obtidas por uso de computador IBM-370 e TK-82-C cujos programas encontram-se listados no Capítulo IX - Apêndices

- nível de significância = 5,0%; gráfico plotado na Figura 5.2.e;
- f) Blaine x granulométrico (dm de Mellor) - equação -  $Y = 0,21929X + 0,13437$ ; coeficiente de correlação = 0,5266; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 90,0%; nível de significância = 10,0%; gráfico plotado na Figura 5.2.f;
- g) B.E.T. x Fischer - equação  $Y = 0,01802X + 0,35098$ ; coeficiente de correlação = 0,4749; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 85,0%; nível de significância = 15,0%; gráfico plotado na Figura 5.2.g;
- h) Blaine x granulométrico (dm geométrico) - equação  $Y = 0,25093X + 0,16546$ ; coeficiente de correlação = - 0,4706; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 85,0%; nível de significância = 15,0%; gráfico plotado na Figura 5.2.h;
- i) Fischer x granulométrico (dm de Mellor) - equação  $Y = - 0,03502X + 0,11235$ ; coeficiente de correlação = - 0,4656; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 80,0%; nível de significância = 20,0%; gráfico plotado na Figura 5.2.i;
- j) Blaine x granulométrico (dm aritmético) - equação  $Y = - 0,22002X + 0,14844$ ; coeficiente de correlação = - 0,4594; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 80,0%; nível de significância = 20,0%; gráfico plotado na Figura 5.2.j;
- k) Fischer x granulométrico (dm aritmético) - equação

$Y = - 0,03559X + 0,12905$ ; coeficiente de correlação =  $- 0,4413$ ; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 80,0%; nível de significância = 20,0% ; gráfico plotado na Figura 5.2.k;

l) Fischer x granulométrico (dm geométrico) - equação  $Y = - 0,03961X + 0,14251$ ; coeficiente de correlação =  $- 0,4412$ ; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 80,0%; nível de significância = 20,0% ; gráfico plotado na Figura 5.2.1;

m) Fischer x azul de metileno - equação  $Y = - 25,71400X + 55,77500$ ; graus de liberdade = 9; graus de certeza = 80,0%; nível de significância = 20,0%; gráfico plotado na Figura 5.2.m.

Em resumo, as três melhores regressões para os solos lateríticos foram obtidas entre o método de adsorção do azul de metileno e granulométrico (usando-se os diâmetros médio de Mellor, geométrico e aritmético), sendo o diâmetro médio de Mellor o que apresenta maior coeficiente de correlação. As regressões entre o método de B.E.T. e os demais não foram satisfatórias, com exceção da sua correlação com o método de Fischer, que apresentou um coeficiente de correlação igual a 0,4749. Tal fato não ocorreu com as regressões para caulins nordestinos de FERREIRA et alii (1972), que apresentaram bons coeficientes de correlação nas regressões do método de B.E.T. com os demais.

FIGURA 5.2.a

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de azul de metileno e granulométrico usando-se o diâmetro médio de Mellor-regressão linear.

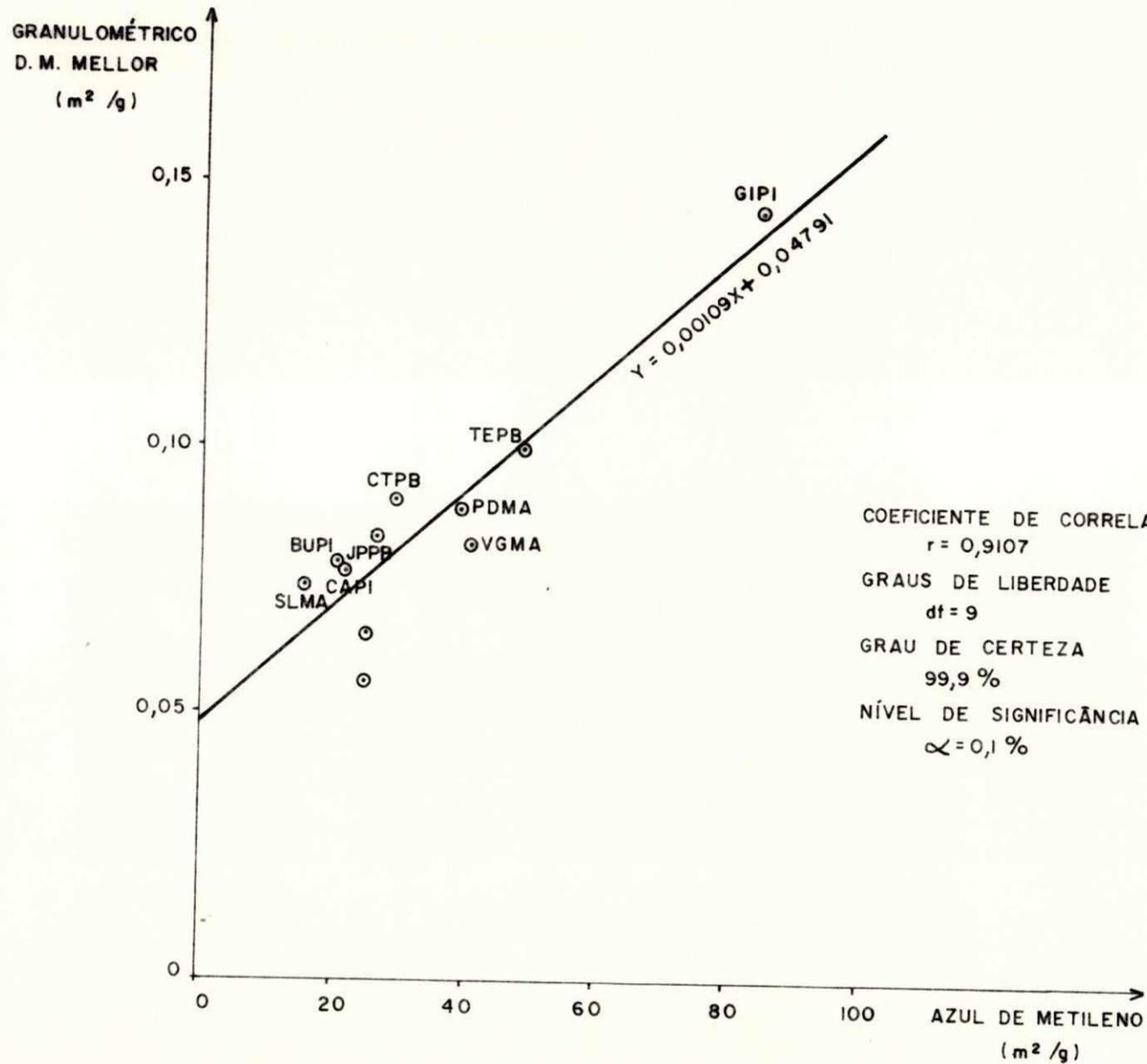


FIGURA 5.2.b

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de azul de metileno e granulométrico usando-se o diâmetro médio aritmético - regressão linear

GRANULOMÉTRICO  
D.M. ARITMÉTICO  
( m<sup>2</sup>/g )

0,15

0,10

0,05

0

0

20

40

60

80

100

AZUL DE METILENO  
( m<sup>2</sup>/g )

$$Y = 0,00125X + 0,05648$$

GIPI

TEPB

CTPB PDMA

JPPB

BUPI

SLMA

CAPI

TEPI

ARPB

VGMA

COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO  
 $r = 0,9051$

GRAUS DE LIBERDADE  
 $df = 9$

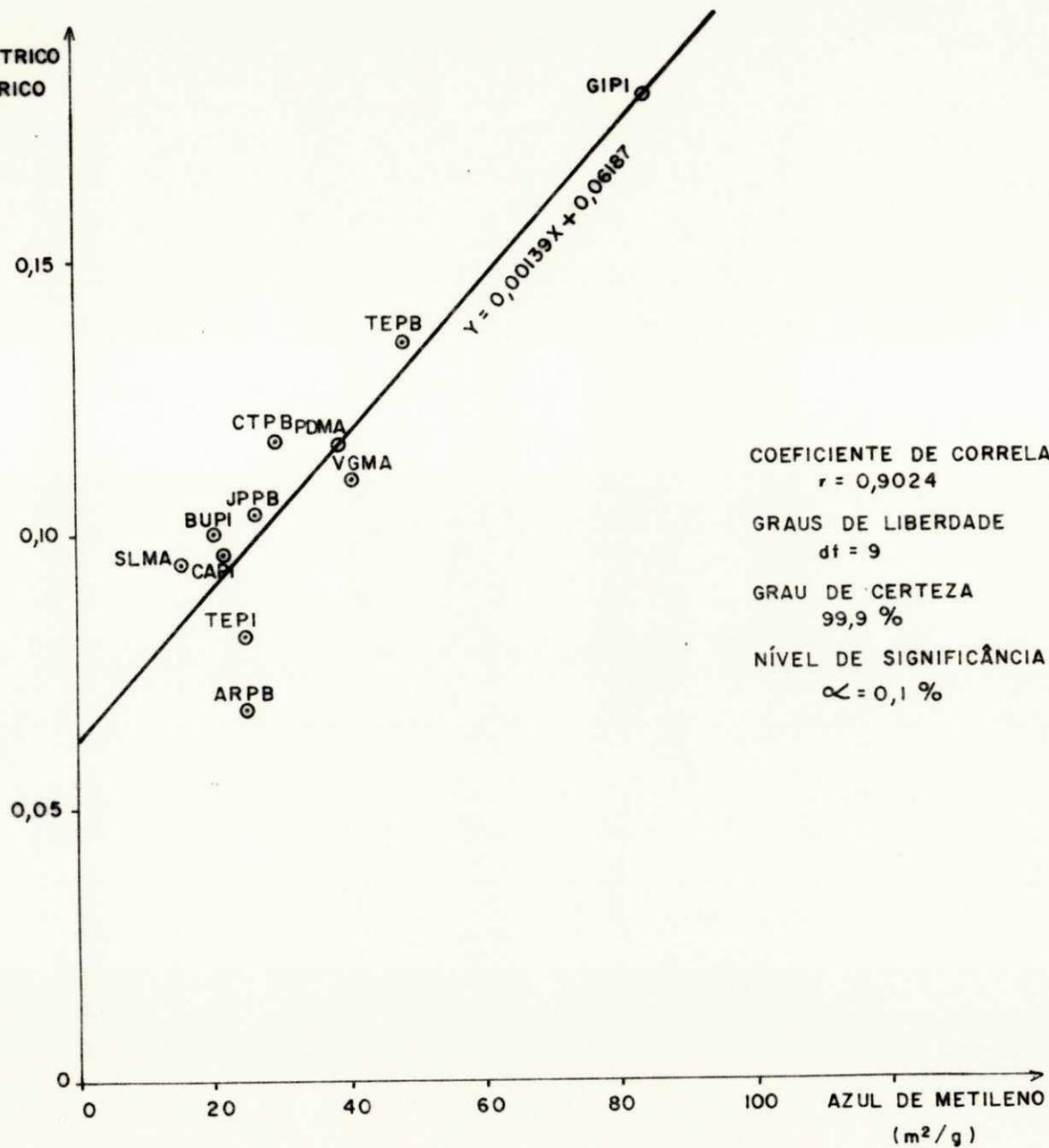
GRAU DE CERTEZA  
99,9 %

NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA  
 $\alpha = 0,1 \%$

FIGURA 5.2.c

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de azul de metileno e granulométrico, usando-se o diâmetro médio geométrico-regressão linear.

GRANULOMÉTRICO  
D.M. GEOMÉTRICO  
(m<sup>2</sup>/g)



COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO  
 $r = 0,9024$

GRAUS DE LIBERDADE  
 $df = 9$

GRAU DE CERTEZA  
99,9 %

NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA  
 $\alpha = 0,1 \%$

FIGURA 5.2.d

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de Fischer e Blaine - regressão linear.

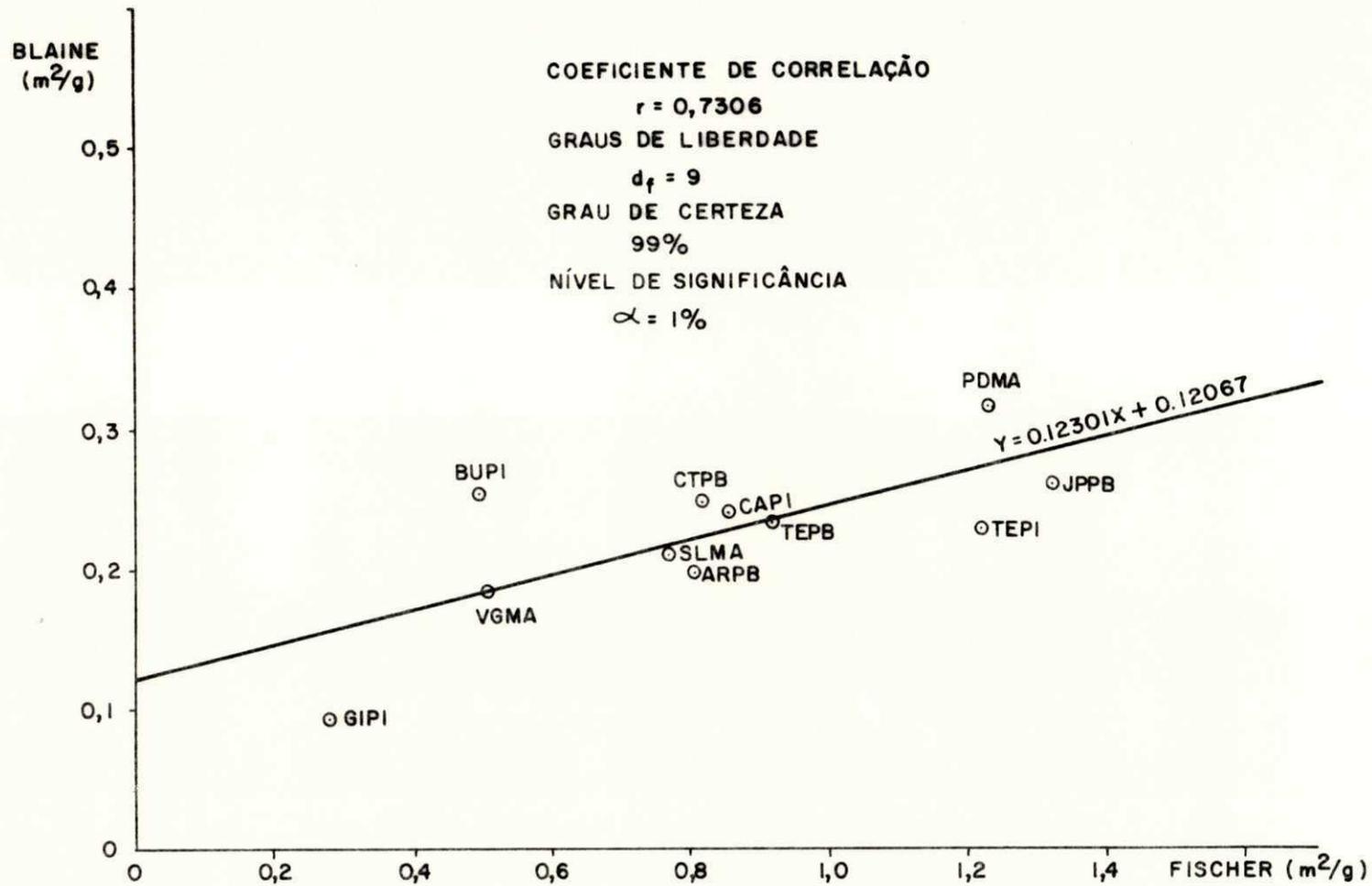


FIGURA 5.2.c

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de Blaine e azul de metileno - regressão linear

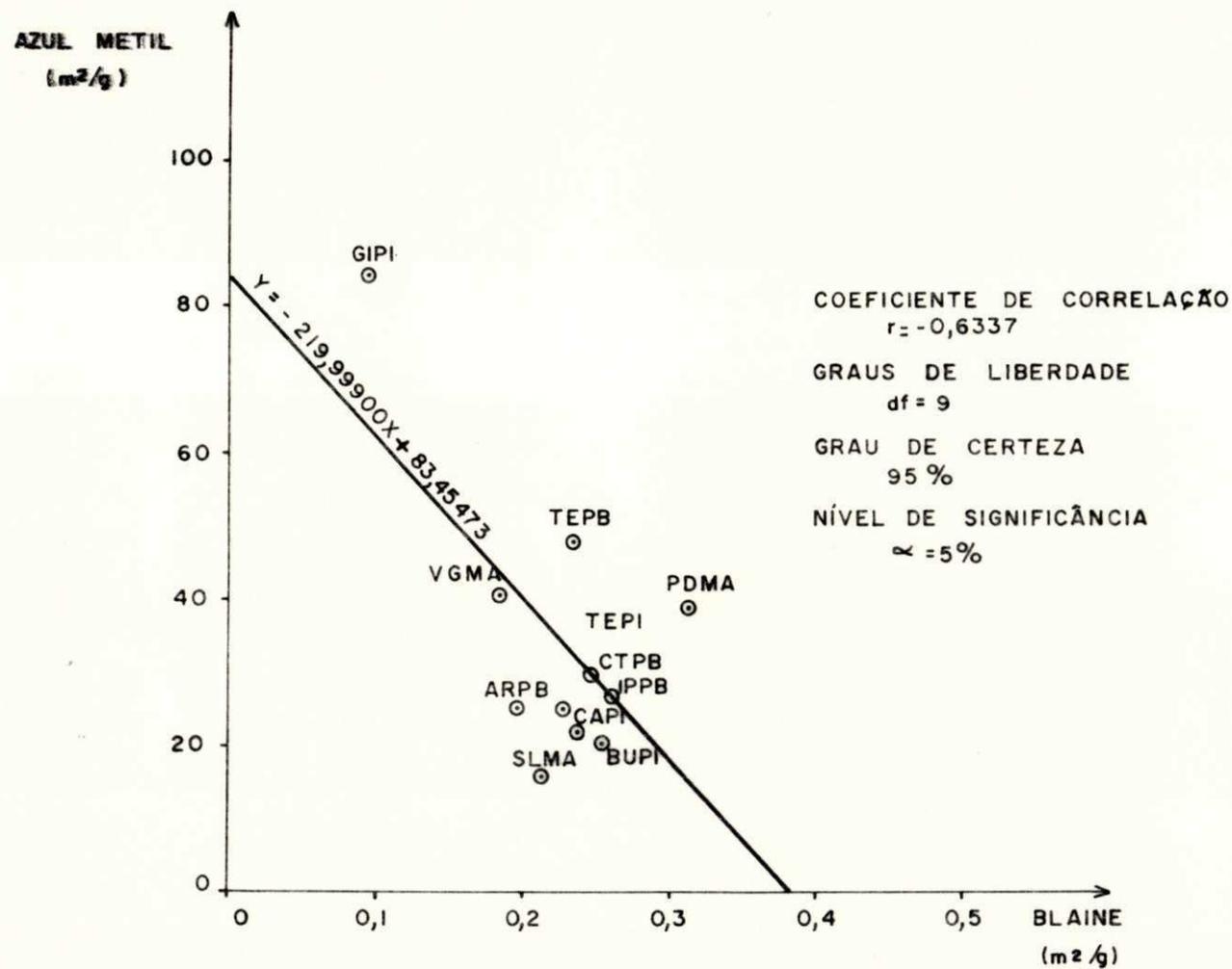
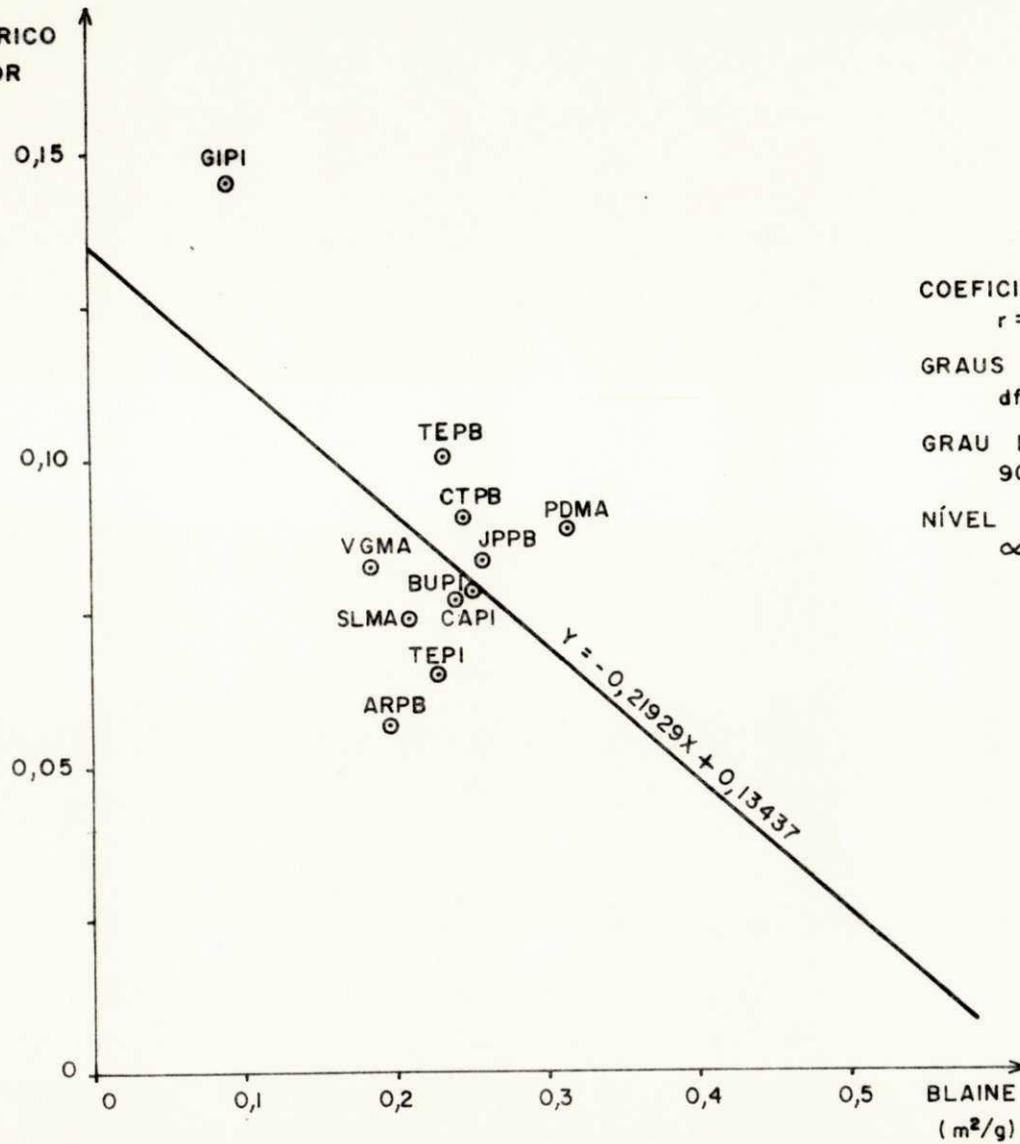


FIGURA 5.2.f

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de Blaine e granulométrico usando-se o diâmetro médio de Mellor - regressão linear.

GRANULOMÉTRICO  
D. M. MELLOR  
(m<sup>2</sup>/g)



COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO

$r = -0,5266$

GRAUS DE LIBERDADE

$df = 9$

GRAU DE CERTEZA

90 %

NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA

$\alpha = 10 \%$

FIGURA 5.2.g

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de B.E.T. e Fischer - regressão linear.

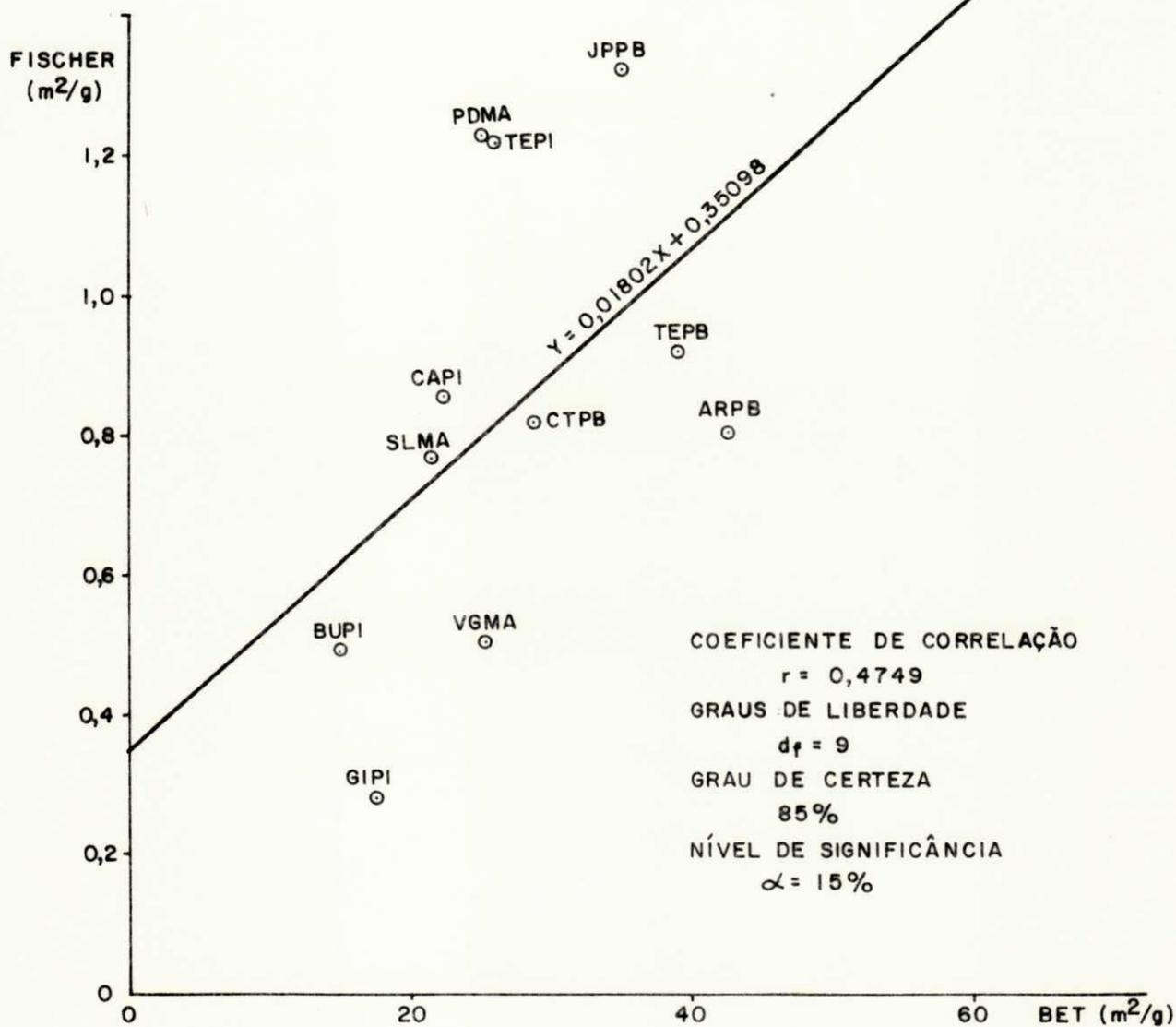
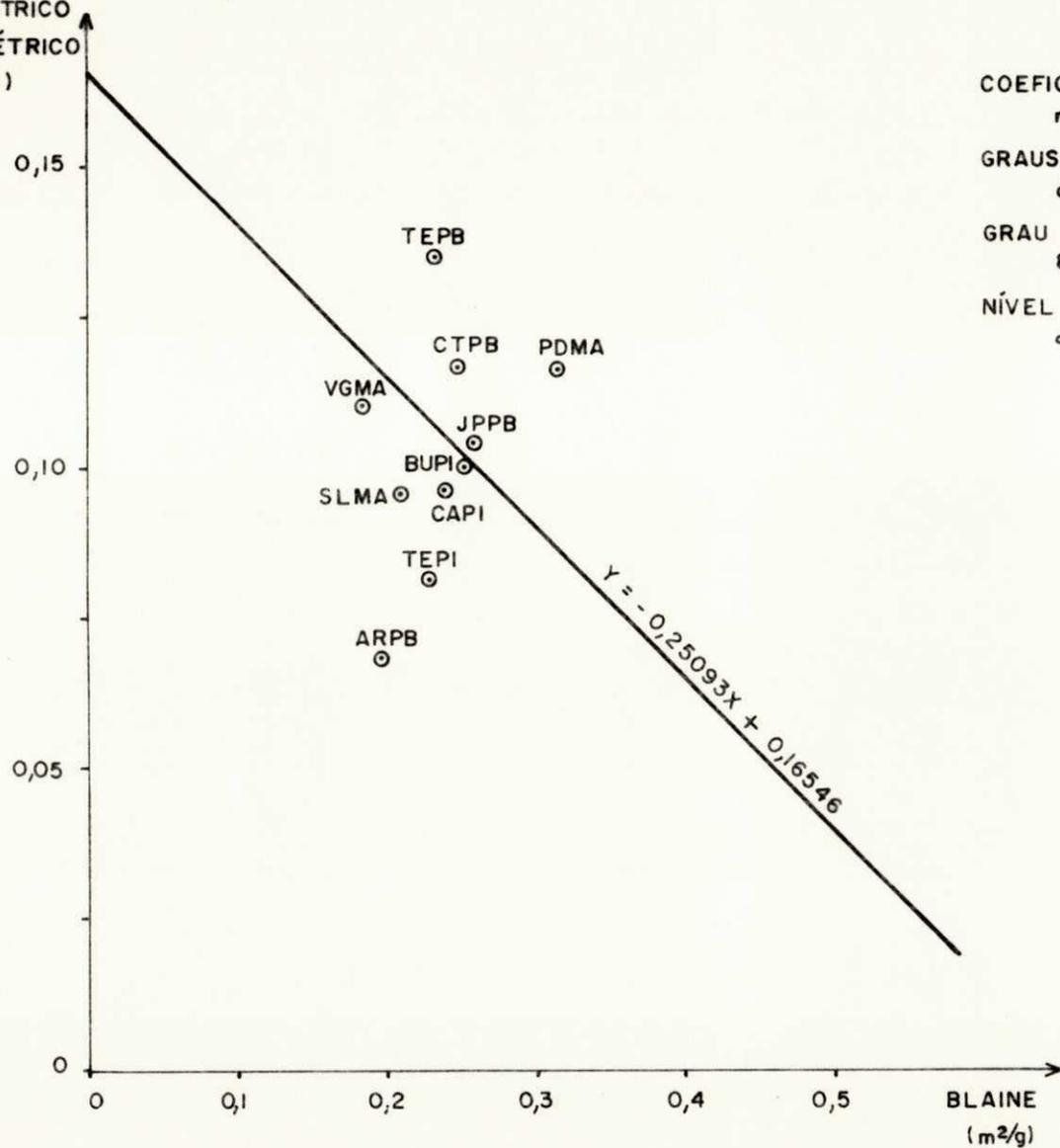


FIGURA 5.2.h

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de Blaine e granulométrico usando-se o diâmetro geométrico - regressão linear.

GRANULOMÉTRICO  
D. M. GEOMÉTRICO  
(m<sup>2</sup>/g)



COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO

$$r = -0,4706$$

GRAUS DE LIBERDADE

$$df = 9$$

GRAU DE CERTEZA

$$85\%$$

NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA

$$\alpha = 15\%$$

$$Y = -0,25093X + 0,16546$$

FIGURA 5.2.i

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de Fischer e granulométrico usando-se o diâmetro mé dio de Mellor - regressão linear.

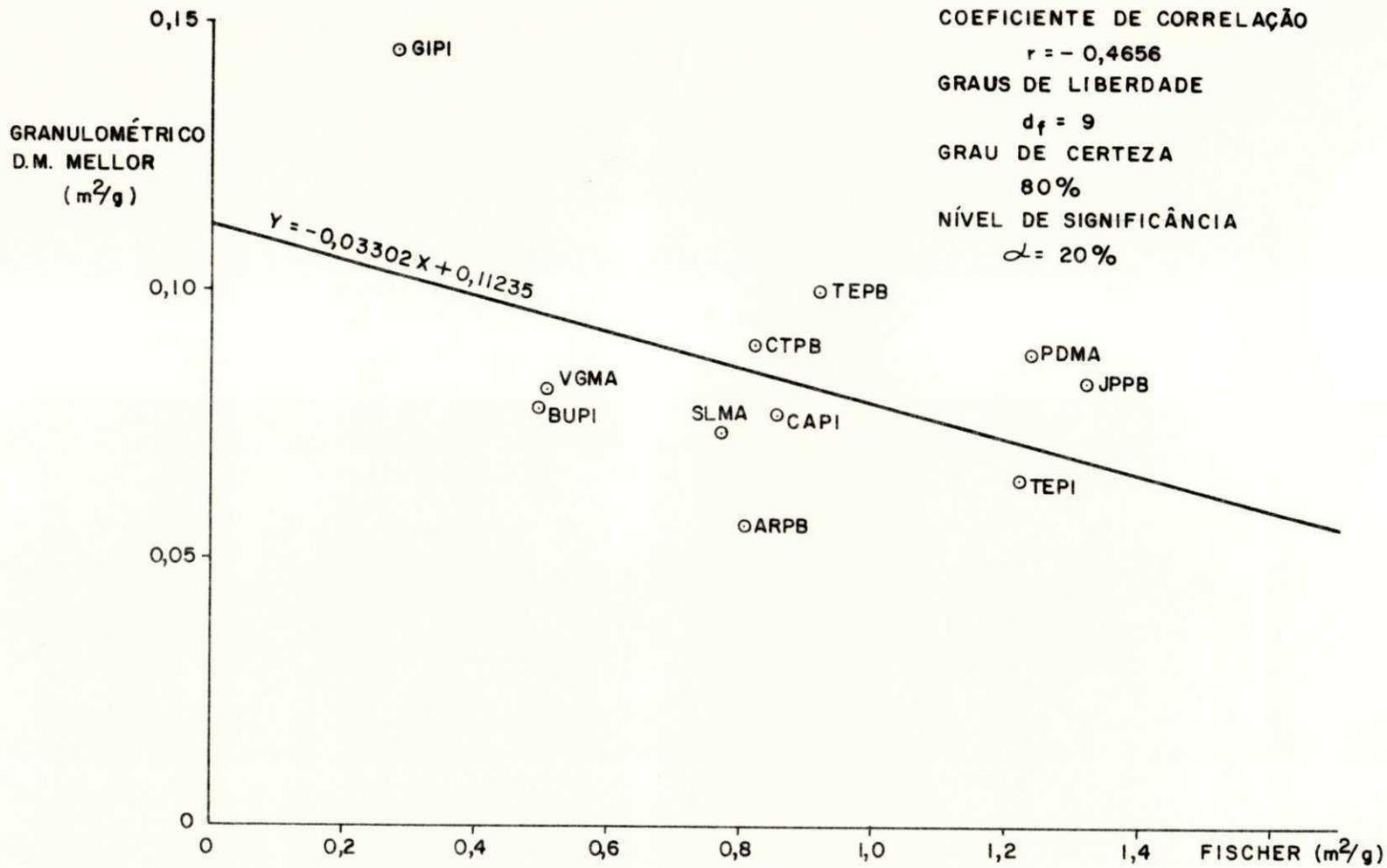


FIGURA 5.2.j

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de Blaine e granulométrico usando-se o diâmetro mé dio aritmético - regressão linear.

GRANULOMÉTRICO  
D. M. ARITMÉTICO  
( m<sup>2</sup>/g )

0,15

0,10

0,05

0

GIPI

TEPB

CTPB

PDMA

VGMA

JPPB

BUPI

CAPI

SLMA

TEPI

ARPB

COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO

$r = -0,4594$

GRAUS DE LIBERDADE

$df = 9$

GRAU DE CERTEZA

80 %

NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA

$\alpha = 20\%$

$Y = -0,22002X + 0,14844$

BLAINE  
( m<sup>2</sup>/g )

FIGURA 5.2.k

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de Fischer e granulométrico usando-se o diâmetro médio aritmético - regressão linear.

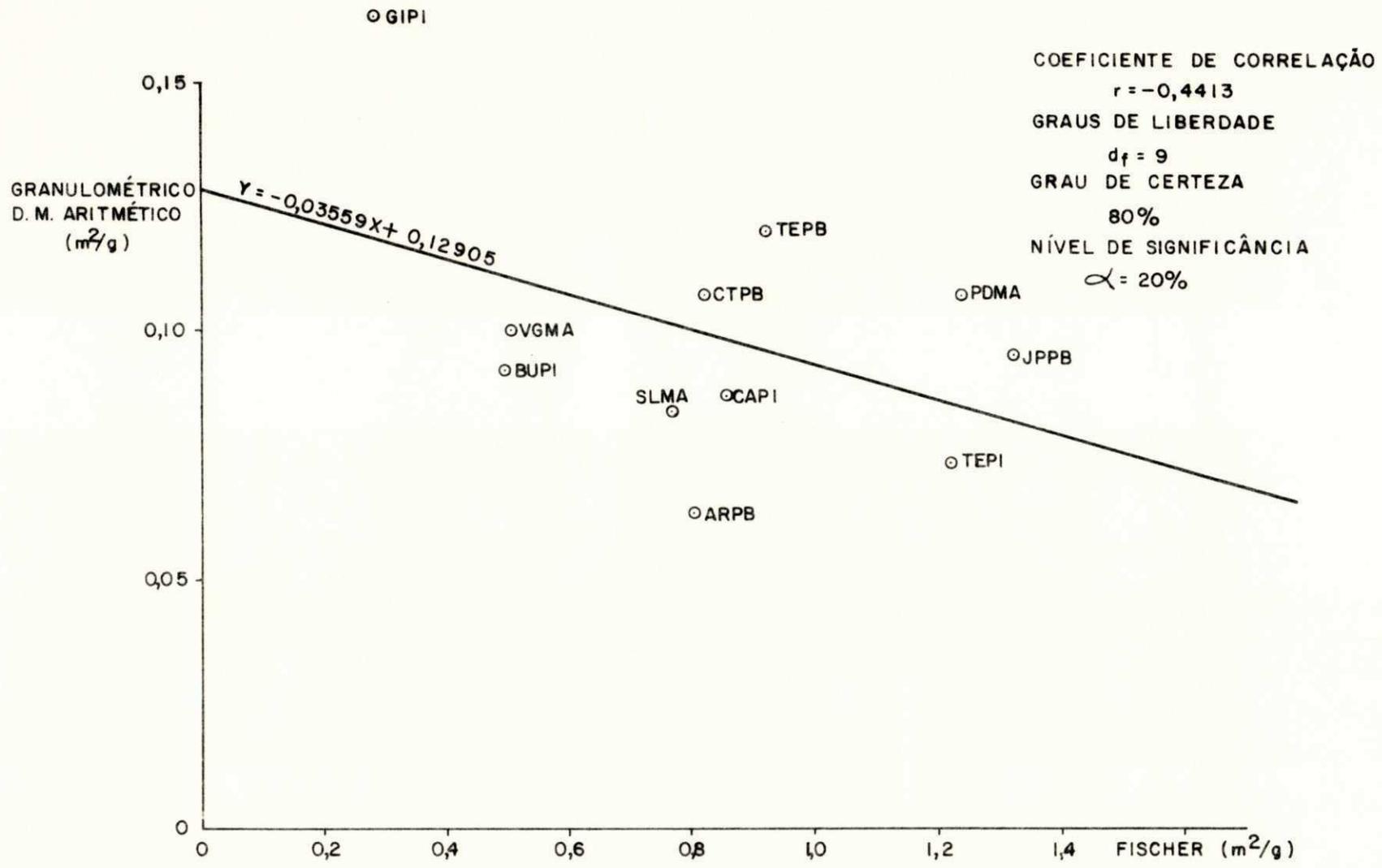


FIGURA 5.2.1

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão, Piauí e Paraíba) pelos métodos de Fischer e granulométrico usando-se o diâmetro mé dio geométrico - regressão linear.

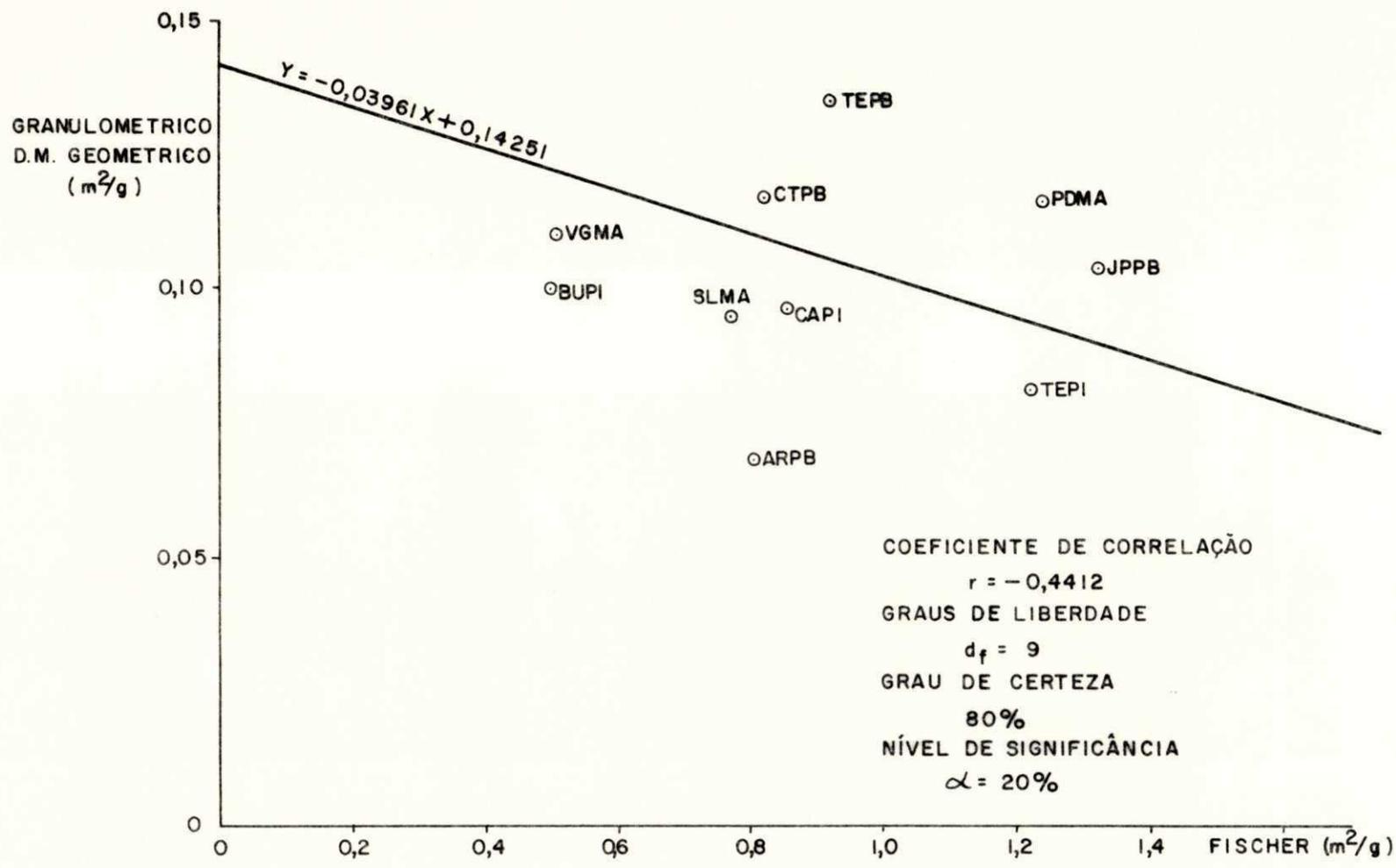


FIGURA 5.2.m

Áreas específicas de solos lateríticos do Nordeste Brasileiro (Estados do Maranhão Piauí e Paraíba) pelos métodos de Fischer e azul de metileno - regressão linear.

AZUL  
DE  
METILENO  
(m<sup>2</sup>/g)

100,0

80,0

60,0

40,0

20,0

0

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1,0

1,2

1,4

FISCHER (m<sup>2</sup>/g)

COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO

$r = -0,4399$

GRAUS DE LIBERDADE

$d_f = 9$

GRAU DE CERTEZA

80%

NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA

$\alpha = 20\%$

$Y = -25,7140X + 55,7750$

○GIPI

○TEPB

○PDMA

○VGMA

○CTPB

○ARPB

○CAPI

○JPPB

○BUPI

○SLMA

○TEPI

## CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Foram determinadas áreas específicas da fração fina de onze amostras de solos lateríticos da região nordeste do Brasil, pelos métodos do permeâmetro de Blaine, adsorção do azul de metileno, permeâmetro de Fischer, método granulométrico por sedimentação e B.E.T., podendo-se chegar às seguintes conclusões:

- a) para cada um dos métodos para determinação da área específica obteu-se as seguintes faixas de valores:
- a.1 - método de Blaine - de 0,0929 a 0,3140 m<sup>2</sup>/g;
  - a.2 - método do azul de metileno - de 15,6086 a 84,2864 m<sup>2</sup>/g;
  - a.3 - método de Fischer - de 0,2812 a 1,3225 m<sup>2</sup>/g;
  - a.4 - método granulométrico - diâmetro médio de Mellor - de 0,056 a 0,145 m<sup>2</sup>/g; diâmetro médio geométrico - de 0,068 a 0,180 m<sup>2</sup>/g; diâmetro médio aritmético - de 0,063 a 0,163 m<sup>2</sup>/g;

- a.5 - método de B.E.T. - de 14,92058 a 42,63914 m<sup>2</sup>/g ;
- b) as melhores regressões lineares foram a do método do azul de metileno com o método granulométrico , com os seguintes resultados:
- b.1 - azul de metileno x granulométrico (diâmetro médio de Mellor) - equação  $Y = 0,00109X + 0,04791$ ; coeficiente de correlação = 0,9107; nível de significância = 0,1%;
- b.2 - azul de metileno x granulométrico (diâmetro médio aritmético) - equação  $Y = 0,00125X + 0,05648$ ; coeficiente de correlação = 0,9051; nível de significância = 0,1%;
- b.3 - azul de metileno x granulométrico (diâmetro médio geométrico) - equação  $Y = 0,00139X + 0,06187$ ; coeficiente de correlação = 0,9024; nível de significância = 0,1%;
- c) as correlações lineares do método de B.E.T. com os demais não apresentaram resultados satisfatórios , não se sabendo que comportamento teriam, se empregadas correlações não lineares.

Estas conclusões apresentadas, referem-se aos resultados obtidos e bibliografia consultada, para condições específicas dos materiais empregados e granulometria proposta, não podendo ser extrapolados indefinidamente.

## CAPÍTULO VII

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Os resultados obtidos nesta pesquisa, sendo limitados, fazem com que se sugira:

- 1 - utilizar correlações lineares simples e múltiplas de áreas específicas com propriedades intrínsecas de solos lateríticos no estado natural e tratados com aditivos;
- 2 - utilizar correlações lineares simples e múltiplas de áreas específicas com propriedades de engenharia de solos lateríticos no estado natural e tratados com aditivos;
- 3 - utilizar correlações não lineares do método de B.E.T. com os demais, dado ao resultado insatisfatório das suas correlações lineares nesta pesquisa;
- 4 - pesquisar parâmetros que proporcionem avaliar a reatividade dos solos lateríticos, em presença de aditivos, tais como cimento e cal, a partir da área específica;

5 - utilizar correlações lineares múltiplas entre os métodos empregados nesta pesquisa e incluir outros entre os quais: o método gravimétrico e o do porosímetro de mercúrio.

## CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação da finura de cimento portland mediante emprego do aparelho de permeabilidade ao ar, MB.348, (1966).
- 2 - A.C.S. - AMERICAN CERAMIC SOCIETY. Committee on geological surveys of the American Ceramic Society, Bull. Amer. Ceram. Soc., 18, 213, (1939).
- 3 - BADILLO, J. & RODRIGUES, R. Mecânica de Suelos, fundamentos de la mecánica de suelos, Tomo 1, Editorial Limusa, México, (1976).
- 4 - BORBA, S.M.C. Estudos das propriedades químicas e mineralógicas de solos vermelhos tropicais do Norte e Nordeste do Brasil, Escola de Engenharia, UFRS, Porto Alegre-RS, (1981).
- 5 - BRUNAUER, S. The adsorption of gases and vapor, Vol. I, Princeton Univ. Press., Princeton, EUA, (1943).
- 6 - BRUNAUER, S. EMMETT, P.H. & TELLER, R. Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, (1938).

- 7 - BS 1377. Methods of test for soils for civil engineering purposes, 2.7.4 test 7 (D), Gr 10, British Standards Institution, (1975).
- 8 - BUCHANAN, F.A. Journey from malabar through the countries of Mysore, Canada and Malabar, Vol. 2, 460-463, London east India Company, (1897).
- 9 - CARDOSO, S.R.F. & ANGELERI, F.B. A influência da formação coloidal - matéria orgânica reativa e sulfato sobre as propriedades reológicas de barbotinas de sanitários, cerâmica, 26, (126), (1980).
- 10 - CHEN, T.J. et alii. Determinações da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas, cerâmica, 20, (79), (1974).
- 11 - CLARK, N.O. Matérias primas cerâmicas, conferência pronunciada na Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo-SP, fevereiro (1972).
- 12 - COBLE, R.L. Initial sintering of alumina and hematite, J. Amer. Ceram. Soc., (55), (1958).
- 13 - CORREIA, R.L. Granulometria de solos lateríticos: metodologia, efeitos das energias térmicas e mecânica e relação com a composição química e mineralógica, dissertação de mestrado, CCT, UFPb, Campina Grande-PB, (1983).
- 14 - DIAMOND S. & KINTER, E.B. Gravimetric determination of monolayer glicerol complexes of clay minerals, n.a.s.,

- n.r.c., 5 th Conference on clays and clay minerals ,  
Pub. 566, 318-347, (1968).
- 15 - DNER - DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. Especificações gerais para obras rodoviárias, Rio de Janeiro, (1971)
- 16 - FERMON, L.L. What is a laterite?, Geol., Mag., Vol. 5, 8 , (1911).
- 17 - FERREIRA, A.M. Estudos de três solos estabilizados com uma emulsão asfáltica catiônica, dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Civil, CCT, UFPB , Campina Grande-PB, (1980).
- 18 - FERREIRA, H.C. et alii. Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos aplicação a alguns do Nordeste Brasileiro (estados da Paraíba e Rio Grande do Norte), cerâmica , 18, (71), 333, (1972).
- 19 - FERREIRA, H.C. et alii. Ensaio de caracterização e tecnológicos visando aplicação em cobertura de papel de caulins do Nordeste Brasileiro, Editora Universitária, UFPb, João Pessoa-PB, (1978).
- 20 - FERRO, J.G.O. A influência da cal nas propriedades de engenharia de solos lateríticos, dissertação de mestrado, Campina Grande-PB, (1976).
- 21 - GOODEN, E.L. & SMITH, C.M. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12 , 479-482, (1940).
- 22 - HANG, P.T. & BRINDLEY, G.W. Metthylene blue adsorption

- by clay minerals: determination of surface areas and cation exchange capacities, clay and clayminerals, 18, 203, (1970).
- 23 - HARRASSOWITZ, H. Laterite, fortscheritte der geologie and paleantologie, Vol. 4, 235-566, (1926).
- 24 - IBGE - FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ES ESTATÍSTICA. Geografia do Brasil, Vol. 2, Centro de Serviços Gráficos, Rio de Janeiro, (1977).
- 25 - INGLES, O.G. & METCALF, J.B. Soil stabilization principles and practice, Butterworths, 88 Kingsway, London , (1972).
- 26 - KYOHARA, P.K. et alii. Algumas propriedades físico-químicas dos caulins dos estados do Amazonas (Rio Jari) e Paraíba (Campina Grande), Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT, São Paulo-SP, (1974).
- 27 - LUCENA, F.B. A natureza e propriedades de solos vermelhos do estado da Paraíba, dissertação de mestrado , COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, (1976).
- 28 - MANUAL DE OPERAÇÃO. Medidor de área superficial C.G. 2000, Manual de Operação, Instrumentos Científicos C. G. Ltda, (1980).
- 29 - MARTIN, F.D. & DOYLE, H.C. Laterite and lateritic soil in sierra Leone; Journal of Agriculture Science , Vol. 20, 135-143, (1930).
- 30 - MORIN, W.J. & PARRY, W.T. Mineralogy and index properties of some african lateritic residual soils, Proc. of SP.

Session on Eng. Prop. of Lateritic Soils, Conf. S.M.E.F. 7<sup>th</sup>, México, (1969).

- 31 - PHELPS, G.W. Determinação da granulometria e medida da área específica, cerâmica, 18, (72), 428, (1972).
- 32 - QUEIROZ DE CARVALHO, J.B. Um método simples para quantificar os componentes da fração tamanho argila de solos lateríticos, anais do simpósio brasileiro de solos tropicais em engenharia, 179-186, Rio de Janeiro, (1981).
- 33 - QUEIROZ DE CARVALHO, J.B. & CABRERA, J.G. Um método simples para avaliar a reatividade à cal dos solos vermelhos tropicais, Lima, Peru, (1979).
- 34 - SILVA FILHO, J.G. Estudo da variação da área específica da acidez superficial e do volume do poro de alguns bauxitos brasileiros em função da temperatura de ativação, dissertação de mestrado, Escola Politécnica, USP, São Paulo-SP, (1970).
- 35 - SOUZA, R.P. & BROSCHE, C.D. Avaliação de superfície específica dos finos de minérios de ferro, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT, Publicação nº 762, São Paulo-SP, (1965).
- 36 - SOUZA SANTOS, P. & CRUZ, P.E.N. Áreas específicas de algumas argilas plásticas brasileiras usadas em cerâmica branca, cerâmica, 17, (66), 162, (1971).
- 37 - SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de argilas aplicadas às argilas brasileiras, aplicações, Vol. 2, Editora Edgar Blücher Ltda., Editora da USP, São Paulo-SP, (1975).

- 38 - SOUZA SANTOS, P. et alli. Características físico-químicos e tecnológicos de caulins nacionais utilizados como carga reforçadora de borracha, cerâmica, 5, (17), 12, (1959).
- 39 - WINTERKORN, H.F. & CHANDRASEKHARAN, E.C. Laterite soils and their stabilization, Highway Research Board, Bull. 44, 10-29, (1951).

## CAPÍTULO IX

APÊNDICES

## 9.1 - APÊNDICE "A" - Isotermas de Adsorção:

As isotermas utilizadas nesta pesquisa estão mostra das na Tabela 9.1 e na Figura 9.1, a seguir:

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO		
N O M E	EQUAÇÃO DO ISOTERMA	APLICAÇÃO
LANGMUIR	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{PK}{1 + Pk}$	Adsorção física e química
FREUND-LICH	$V = K \cdot P^{1/n}, n > 1$	Adsorção física e química.
BRUNAUER, EMMETT e TELLER	$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$	Adsorção física

Nestas equações:

$V$  é o volume adsorvido, geralmente expresso em  $\text{cm}^3$  ou ml nas CNTP;

$V_m$  é o volume requerido para cobrir a superfície do adsorvente com uma camada monomolecular do adsorbato;

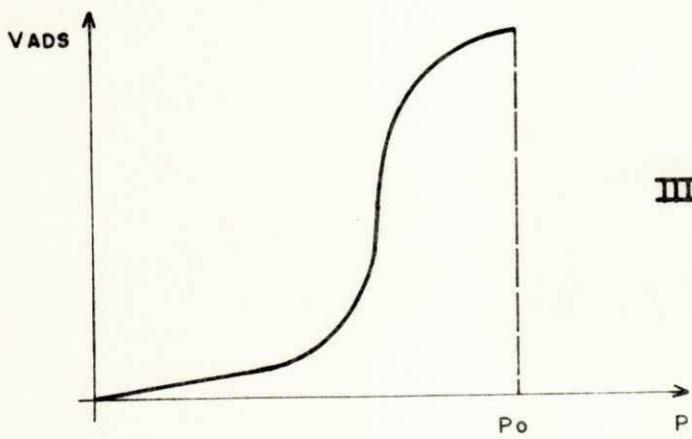
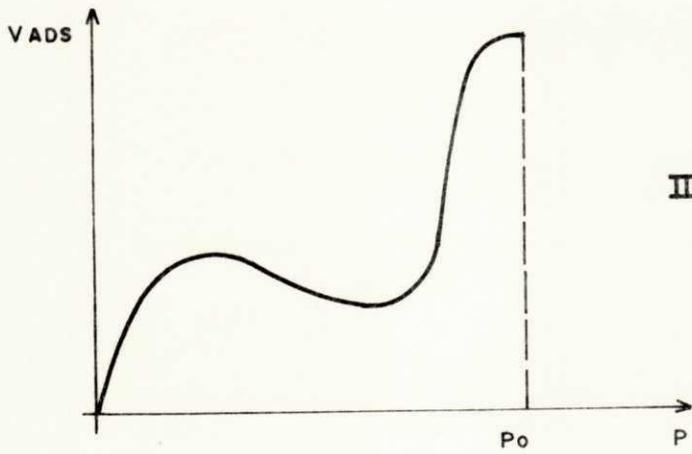
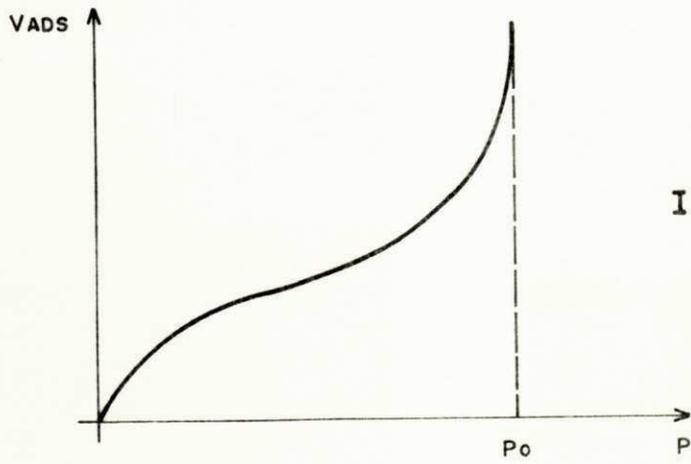
$\theta$  fração da monocamada coberta à pressão de equilíbrio P;  
 $P_0$  pressão de vapor de saturação do adsorbato. Os demais símbolos são constantes.

TABELA 9.1 - Isotermas de adsorção empregadas no método de B.E.T.  
e azul de metileno.

FIGURA 9.1

Três tipos de isotermas de adsorção em forma de "S", explicadas pela teoria B.E.T.

Fonte: MANUAL DE OPERAÇÃO (1980)



9.2 - APÊNDICE "B" - Preparação das soluções empregadas no método de adsorção do azul de metileno:

9.2.1 - Solução de 1N de carbonato de sódio:

$$1 \text{ Eq.g de Na}_2\text{CO}_3 = \frac{1}{2} \text{ PM} = \frac{1}{2} \times 105,99$$

$$1 \text{ Eq.g de Na}_2\text{CO}_3 = 53 \text{ g}$$

$$1\text{N} = \frac{1 \text{ Eq.g}}{\ell} = \frac{\text{Concentração}}{\text{Equivalente Grama}}$$

$$\text{Concentração} = \frac{1 \text{ Eq.g}}{\ell} \times \frac{53 \text{ g}}{\text{Eq.g}}$$

$$\text{Concentração} = 53 \text{ g}/\ell$$

9.2.2 - Solução de 1N de ácido clorídico:

$$1 \text{ Eq.g de Hcl} = \text{PM} = 36,46 \text{ g}$$

$$1\text{N} = \frac{1 \text{ Eq.g}}{\ell} = \frac{\text{Concentração}}{\text{Equivalente Grama}}$$

$$\text{Concentração} = \frac{1 \text{ Eq.g}}{\ell} \times \frac{36,46 \text{ g}}{\text{Eq.g}}$$

$$\text{Concentração} = 36,46 \text{ g}/\ell$$

9.3.3 - Solução de 0,01N de azul de metileno, 1 Eq.g de azul de metileno = PM = 373,9 g

$$0,01\text{N} = \frac{1 \text{ Eq.g}}{100 \ell} = \frac{\text{Concentração}}{\text{Equivalente Grama}}$$

$$\text{Concentração} = \frac{1 \text{ Eq.g}}{100 \ell} \times \frac{373,9 \text{ g}}{\text{Eq.g}}$$

$$\text{Concentração} = 3,739 \text{ g}/\ell$$

9.3 - APÊNDICE "C" - Programa para o cálculo das regressões B.E.T.

$$\frac{P}{P_0} \times \frac{P}{Vg (P_0 - P)}$$

O programa foi elaborado no laboratório de reatores químicos heterogêneos e catálise da UFSCar, pelo Prof. Dilson Cardoso, para calculadora HP-97 e gravada em cartão magnético, na seguinte seqüência:

ØØ1	*LBLa	21	16	11	Ø25	GSBd	23	16	14
ØØ2	Ø			ØØ	Ø26	SF1	16	21	Ø1
ØØ3	F2?	16	23	Ø2	Ø27	RTN			24
ØØ4	RTN			24	Ø28	*LBLA		21	11
ØØ5	1			Ø1	Ø29	CF3	16	22	Ø3
ØØ6	SF2	16	21	Ø2	Ø3Ø	*LBL8		21	Ø8
ØØ7	RTN			24	Ø31	F2?	16	23	Ø2
ØØ8	*LBLb	21	16	12	Ø32	GCB9		23	Ø9
ØØ9	CFØ	16	22	ØØ	Ø33	STOD	16	23	14
Ø1Ø	CF1	16	22	Ø1	Ø34	F1?	16	23	Ø1
Ø11	PzS		16	- 51	Ø35	LN			32
Ø12	CLRG		16	- 53	Ø36	XzY			- 41
Ø13	PzS		16	- 51	Ø37	STOC		35	13
Ø14	1			Ø1	Ø38	FØ?	16	23	ØØ
Ø15	RTN			24	Ø39	LN			32
Ø16	*LBLo	21	16	13	Ø4Ø	F3?	16	23	Ø3
Ø17	GCBb	23	16	21	Ø41	GTOØ		22	ØØ
Ø18	SF1	16	21	Ø1	Ø42	Σ+			56
Ø19	RTN			24	Ø43	*LBL7		21	Ø7
Ø2Ø	*LBLd	21	16	14	Ø44	ENT†			- 21
Ø21	GSBb	23	16	12	Ø45	1			Ø1
Ø22	SFØ	16	21	ØØ	Ø46	+			- 55
Ø23	RTN			24	Ø47	RCLC		36	13
Ø24	*LBLe	21	16	15	Ø48	XzY			- 41

Ø49	RCLD		36	14	Ø77	-		- 45
Ø50	XZY		16	- 51	Ø78	ENT†		- 21
Ø51	RTN			24	Ø79	ENT†	36	Ø4
Ø52	*LBLØ		21	ØØ	Ø80	RCL4	36	Ø4
Ø53	Σ-		16	56	Ø81	X <sup>2</sup>		53
Ø54	GTO7		22	Ø7	Ø82	RCL9	36	Ø9
Ø55	*LBL9		21	Ø9	Ø83	÷		- 24
Ø56	SPC		16	- 11	Ø84	RCL5	36	Ø5
Ø57	XZY			- 41	Ø85	XZY		- 41
Ø58	PRTX			- 14	Ø86	-		- 45
Ø59	XZY			- 41	Ø87	÷		- 24
Ø60	PRTX			- 14	Ø88	STOB	35	12
Ø61	SF2	16	21	Ø2	Ø89	x		- 35
Ø62	RTN			24	Ø90	RCL6	36	Ø6
Ø63	*LBLB		21	12	Ø91	X <sup>2</sup>		53
Ø64	SF3	16	21	Ø3	Ø92	RCL9	36	Ø9
Ø65	F2?	16	23	Ø2	Ø93	÷		- 24
Ø66	GSB3		23	Ø3	Ø94	CHS		- 22
Ø67	GTO8		22	Ø8	Ø95	RCL7	36	Ø7
Ø68	*LBLC		21	13	Ø96	+		- 55
Ø69	PZS		16	- 51	Ø97	÷		- 24
Ø70	SPC		16	- 11	Ø98	PRTX		- 14
Ø71	RCL8		36	Ø8	Ø99	RCL6	36	Ø6
Ø72	RCL4		36	Ø4	1ØØ	RCL4	36	Ø4
Ø73	RCL6		36	Ø6	1Ø1	RCLB	36	12
Ø74	x			- 35	1Ø2	x		- 35
Ø75	RCL9		36	Ø9	1Ø3	-		- 45
Ø76	÷			- 24	1Ø4	RCL9	36	Ø9

105	÷			-24	133	x			-35
106	F1?	16	23	01	134	F2?	16	23	02
107	$e^x$			33	135	GTO9		22	09
108	STOA		35	11	136	RTN			24
109	PRTX			-14	137	*LBL2		21	02
110	RCLB		36	12	138	X $\neq$ Y			-41
111	PRTX			-14	139	$y^x$			31
112	P $\neq$ S		16	-51	140	x			-35
113	RTN			24	141	F2?	16	23	02
114	*LELE		21	15	142	GTO9		22	09
115	STOE		35	15	143	RTN			24
116	RCLA		36	11	144	*LBL3		21	03
117	RCLB		36	12	145	SPC		16	-11
118	RCLE		36	15	146	1			01
119	F1?	16	23	01	147	CHS			-22
120	GTO1		22	01	148	PRTX			-14
121	F0?	16	23	00	149	SF2	16	21	02
122	LN			32	150	R+			-31
123	x			-35	151	RTN			24
124	+			-55	152	*LBLD		21	14
125	F2?	16	23	02	153	STOE		35	15
126	GTO9		22	09	154	RCLB		36	12
127	RTN			24	155	1/X			52
128	*LBL1		21	01	156	RCLA		36	11
129	F0?	16	23	00	157	RCLE		36	15
130	GTO2		22	02	158	X $\neq$ Y			-41
131	x			-35	159	F1?	16	23	01
132	$e^x$			33	160	GTO1		22	01

161	-			- 45
162	x			- 35
163	FØ?	16	23	ØØ
164	e <sup>x</sup>			33
165	F2?	16	23	Ø2
166	GTO9		22	Ø9
167	RTN			24
168	*LBL1		21	Ø1
169	÷			- 24
17Ø	FØ?	16	23	ØØ
171	GTO1		22	Ø1
172	LN			32
173	x			- 35
174	F2?	16	23	Ø2
175	GTC9		22	Ø9
176	RTN			24
177	*LBL1		21	Ø1
178	X <sub>z</sub> Y			- 41
179	Y <sup>x</sup>			31
18Ø	F2?	16	23	Ø2
181	GTO9		22	Ø9
182	RTN			24
183	R/S			51

#### 9.4 - APÊNDICE "D" - Programa para cálculo da área específica pelo método de B.E.T.

O programa foi elaborado no laboratório de reatores químicos e heterogêneos e catálise da UFSCar, pelo Prof. Dilson Cardoso, para calculadora HP-97 e gravado em

cartão magnético na seguinte seqüência:

ØØ1	*LBLA	21	11	Ø28	RCL1	36	Ø1
ØØ2	DSP5	-63	Ø5	Ø29	-		-45
ØØ3	RCLB	36	12	Ø30	STO2	35	Ø2
ØØ4	X $\nabla$ Y		-41	Ø31	R+		-31
ØØ5	-		-45	Ø32	RCLA	36	11
ØØ6	P $\nabla$ S	16	-51	Ø33	P $\nabla$ S	16	-51
ØØ7	RCLØ	36	ØØ	Ø34	RCL3	36	Ø3
ØØ8	x		-35	Ø35	-		-45
ØØ9	RCL1	36	Ø1	Ø36	RCL4	36	Ø4
Ø1Ø	+		-55	Ø37	X $\nabla$ Y		-41
Ø11	P $\nabla$ S	16	-51	Ø38	÷		-24
Ø12	STOØ	35	ØØ	Ø39	RCL5	36	Ø5
Ø13	PRTX		-14	Ø4Ø	X $\nabla$ Y		-41
Ø14	X $\nabla$ Y		-41	Ø41	-		-45
Ø15	P $\nabla$ S	16	-51	Ø42	e <sup>x</sup>		33
Ø16	RCL2	36	Ø2	Ø43	P $\nabla$ S	16	-51
Ø17	x		-35	Ø44	STO3	35	Ø3
Ø18	P $\nabla$ S	16	-51	Ø45	RCLB	36	12
Ø19	RCLB	36	12	Ø46	X $\nabla$ Y		-41
Ø2Ø	+		-55	Ø47	-		-45
Ø21	RCLC	36	13	Ø48	RCLA	36	11
Ø22	x		-35	Ø49	÷		-24
Ø23	STO1	35	Ø1	Ø5Ø	P $\nabla$ S	16	-51
Ø24	PRTX		-14	Ø51	RCL6	36	Ø6
Ø25	R+		-31	Ø52	x		-35
Ø26	R+		-31	Ø53	RCL2	36	Ø2
Ø27	RCLØ	36	ØØ	Ø54	÷		-24

Ø55	P↔S	16	-51	Ø83	RCL7	36	Ø7
Ø56	STO4	35	Ø4	Ø84	÷		-24
Ø57	RCLØ	36	ØØ	Ø85	RCL8	36	Ø8
Ø58	P↔S	16	-51	Ø86	÷		-24
Ø59	RCL7	36	Ø7	Ø87	STO6	35	Ø6
Ø6Ø	x		-35	Ø88	PRTX		-14
Ø61	RCL8	36	Ø8	Ø89	RCL1	36	Ø1
Ø62	+		-55	Ø9Ø	RCLØ	36	ØØ
Ø63	P↔S	16	-51	Ø91	÷		-24
Ø64	STO5	36	Ø5	Ø92	PRTX		-14
Ø65	PRTX		-14	Ø93	RCL1	36	Ø1
Ø66	R+		-31	Ø94	RCL6	36	Ø6
Ø67	R+		-31	Ø95	÷		-24
Ø68	RCL4	36	Ø4	Ø96	RCL2	36	Ø2
Ø69	RCLØ	36	13	Ø97	÷		-24
Ø7Ø	x		-35	Ø98	PRTX		-14
Ø71	RCLE	36	15	Ø99	÷		-24
Ø72	x		-35	1ØØ	RCL5	36	Ø5
Ø73	RCLT	36	46	1Ø1	x		-35
Ø74	x		-35	1Ø2	STO9	35	Ø9
Ø75	P↔S	16	-51	1Ø3	PRTX		-14
Ø76	RCL9	36	Ø9	1Ø4	SPC	16	-11
Ø77	x		-35	1Ø5	RTN		24
Ø78	P↔S	16	-51	1Ø6	RCL4	36	Ø4
Ø79	RCLD	36	14	1Ø7	RCLC	36	13
Ø8Ø	÷		-24	1Ø8	x		-35
Ø81	X↔Y		-41	1Ø9	RCLE	36	15
Ø82	÷		-24	11Ø	x		-35

111	PzS	16	-51
112	RCL9	36	09
113	R/S		51

9.5 APÊNDICE "E" - Programa para obtenção das correlações lineares simples, entre os métodos empregados para determinações de área específica.

O programa foi elaborado para computador IBM-370 (linguagem Fortran). A seguir é mostrada a listagem exemplificando a correlação Blaine x azul de metileno:

```

$JOB LUIZ PEREIRA
$NOEXT
C     ESTE PROGRAMAN ANUSTA N PONTOS A UMA RETA,  ATRAVES
C     DO METODO DOS MINIMOS QUADRADOS
C     A RETA E DADA POR  $Y(I) = A1X(I) + A0$ 
1     INTEGER I, M
2     REAL X (50), Y (50), S1, S2, S3, S4, S5, A0, A1, R
3     CHARACTER *10 SOLO (50)
4     S1=0
5     S2=0
6     S3=0
7     S4=0
8     S5=0
C     IMPRESSAO DO CABECALHO DA TABELA DE DADOS
9     PRINT, ''
10    PRINT, ''
11    PRINT, 'BLAINE      AZUL DE METILENO      AMOSTRA'
```

```

12      READ, M
13      DO 10 I=1, M
14      READ 5, X(I), Y(I), SOLO(I)
15      5  FORMAT (F6,4,3X,F7.4,3X,A4)
16      S1=S1+X(I)
17      S2=S2+X(I)**2
18      S3=S3+X(I)*Y(I)
19      S4=S4+Y(I)
20      S5=S5+Y(I)**2
21      PRINT 15, X(I), Y(I), SOLO(I)
22      15  FORMAT ('0', F10.5, 10X, F10.5, 10X,A10)
23      10  CONTINUE
      C
      C  CALCULO DOS COEFICIENTES LINEAR E ANGULAR
      C
24      AO=+(S4*S2-S1*S3)/(M*S2-S1**2)
25      A1=+(M*S3-S1*S4)/(M*S2-S1**2)
26      PRINT 20.AO,A1
27      20  FORMAT,'0',20X,'AO=',2X,F10.5,10X,'A1=',2X,F10.5)
      C
      C  CALCULO DO COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO
      C
28      R=A1*((M*S2-S1**2)/(M*S5-S4**2))**0.5
29      PRINT 25,R
30      25  FORMAT ('0',20X,'R=',2X,F10.4)
31      STOP
32      END

```

\$ENTRY

BLAINE	AZUL METILENO	AMOSTRA
0.22719	24.97380	TEPI
0.25200	20.29120	BUPI
0.09290	84.28641	GIPI
0.24070	21.85201	CAPI
0.31400	39.02150	PDMA
0.18520	40.58240	VGMA
0.21150	15.60860	SLMA
0.26170	26.53461	JPPB
0.23350	48.38670	TEPB
0.19680	24.97380	ARPB
0.24750	29.65630	CTPB
	AO= 83.45473	A1= -219.99900
	R= -0.6337	

9.6 - APÊNDICE "F" - Programa para obtenção das correlações lineares simples entre os métodos empregados para determinações da área específica (em Basic).

O programa foi elaborado a partir do listado no Apêndice "E", pelo Prof. Márcio Dantas, do Centro de Tecnologia da UFRN, para micro computador TK-82-C (linguagem Basic). A seguir é mostrada a listagem exemplificando a correlação Blaine x granulométrico (dm geométrico)

```
10 REM ESTE PROGRAMA AJUSTA N
PONTOS A UMA RETA ATRAVES
DO METODO DOS MINIMOS QUADRADOS - A RETA E DADA POR
```

```
Y(I)=A1.X(I)+A0
20 REM BLAINE=X(I)
30 REM GRAND.GEOM.=Y(I)
40 DIM X(20)
50 DIM Y(20)
60 DIM S$(20,4)
70 LET S1=0
80 LET S2=0
90 LET S3=0
100 LET S4=0
110 LET S5=0
120 REM IMPRES. DO CABECALHO
130 CLS
140 PRINT "M=";
150 INPUT M
160 PRINT M
170 PAUSE 100
180 CLS
190 PRINT AT 0, 1; "BLAINE";AT 0,
12;"G.GEOM.";AT 0,23; "AMOSTRA"
200 FOR I=1 TO M
210 INPUT X(I)
220 PRINT AT I, 1;X(I)
230 INPUT Y(I)
240 PRINT AT I,12;Y(I)
250 INPUT S$(I)
260 PRINT AT I,23;S$(I)
270 LET S1=S1+X(I)
```

```

280 LET S2=S2+X(I)**2
290 LET S3=S3+X(I)*Y(I)
300 LET S4=S4+Y(I)
310 LET S5=S5+Y(I)**2
320 NEXT I
330 PAUSE 150
340 COPY
350 REM CALC. DOS COEFICIENTES
350 LET AO=(S4*S2-S1*S3)/(M*S2-S1**2)
360 LET A1=(M*S3-S1*S4)/(M*S2-S1**2)
370 CLS
380 PRINT AT 5,5; "AO;AT 10,5; "A1="; A1
390 REM CALC. COEF. CORRELAÇÃO
400 LET R=A1*((M*S2-S1**2)/(M*S5-S4**2))**0.5
410 PRINT AT 15,5;"R=";R
415 COPY
420 STOP
500 SAVE "LUIZ"
510 GOTO 10

```

BLAINE	G.GEOM.	AMOSTRA
0.2271	.081	TEPI
0.252	0.1	BUPI
.0929	0.18	GIPI
0.2407	.096	CAPI
0.314	0,116	PDMA
0.1852	0.11	VGMA
0.2115	.095	SLMA
0.2617	0104	JPPB

$\emptyset.2335$  $\emptyset.135$ 

TEPB

 $\emptyset.1968$  $.068$ 

ARPB

 $\emptyset.2475$  $\emptyset.117$ 

CTPB

 $A0 = \emptyset.16546251$  $A1 = \emptyset.25095929$  $R = -\emptyset.47059635$