

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Campus de Rio Claro

**APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA
NA OTIMIZAÇÃO DA REMEDIAÇÃO DE UM SOLO ARENOSO
CONTAMINADO COM COBRE**

Rafael Henrique Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Sturaro

**Dissertação elaborada junto ao Programa
de Pós-Graduação em Geociências e Meio
Ambiente – Área de Concentração em
Geociências e Meio Ambiente para a
obtenção do Título de Mestre em
Geociências e Meio Ambiente**

Rio Claro (SP)

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

628.55 Gonçalves, Rafael Henrique
G635a Aplicação da metodologia de superfície de resposta na
otimização da remediação de um solo arenoso contaminado
com cobre / Rafael Henrique Gonçalves. - Rio Claro : [s.n.],
2009
118 f. : il., figs., gráfs., tabs., quadros

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: José Ricardo Sturaro

1. Solos - Poluição. 2. Lavagem de solo in situ. 3. Ensaio
em coluna. 4. Planejamento composto central rotacional. 5.
Metais pesados. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

Comissão Examinadora

Prof. Dr. José Ricardo Sturaro - Orientador
(UNESP – Campus Rio Claro)

Prof. Dr. Paulo Milton Barbosa Landim
(UNESP – Campus Rio Claro)

Profa. Dra. Adriana Cavalieri Sais
(UNIPINHAL)

Aluno – Rafael Henrique Gonçalves

Rio Claro, 09 de outubro de 2009

Resultado: Aprovado

Dedico este trabalho

A minha mãe Ione, pelo seu amor e incentivo, a minha tia e minha irmã pelos exemplos acadêmicos que são e que me inspiram.

Agradecimentos

Ao Professor Dr. José Ricardo Sturaro pela orientação, ensinamentos e confiança transmitidos.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Tecnologia (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente da UNESP/Campus de Rio Claro.

Aos professores Dr. Paulo M. B. Landim e Dr. Fábio A. G. V. Reis pelas importantes contribuições no momento de qualificação, sobretudo por sinalizarem os rumos mais adequados para a pesquisa.

Aos professores Dr. Antônio Carlos Maciel Centuriòn, MSc. Carlos Alberto Barbosa e MSc. Mauro José Evangelista da Universidade UNIPINHAL, pelos ensinamentos e incentivos para a realização desta pesquisa.

Ao técnico de laboratório de análise de solos da UNIPINHAL, Henrique Leite, pelas ajudas prestadas com a conduta das análises químicas e físicas.

Aos funcionários da Biblioteca Central da UNESP/Campus de Rio Claro, que sempre me atenderam com muita presteza, atenção e simpatia.

A todos os colegas mestrandos e doutorandos da UNESP/Campus Rio Claro, pelo convívio saudável durante esses dois anos.

Ao amigo Evandro H. Bonaldo, futuro Engenheiro Ambiental, pelas ajudas prestadas na conduta dos ensaios.

A Janaína, minha companheira de todas as horas. Pelo apoio compreensivo e paciente, solidária e amorosa, encorajando-me sempre a prosseguir na caminhada em prol da realização deste trabalho. Sua presença foi responsável pela minha saúde afetiva.

A toda a minha família. Especialmente à minha avó Elvira Becaneti Collozza, pela capacidade ilimitada de demonstração de amor; à minha mãe Ione, meu orgulho e para quem qualquer agradecimento é pouco; aos meus irmãos, homens fortes e honrosos, Gustavo e Marcelo; a minha irmã Amanda e seu companheiro Mirlei, exemplos de profissionais acadêmicos a serem seguidos; à tia Maria e ao tio Pedro Antônio pelas presenças mais completas em nossas vidas e imprescindíveis papéis na minha formação e de meus irmãos; todos parte de mim e sempre incondicional sopro de cada manhã. Agradeço a Deus por tê-los no caminho de tessitura deste trabalho.

Epígrafe

“Essentially, all models are wrong, but some are useful”

George Edward Pelham Box

Resumo

A contaminação de solos por metais pesados constitui-se em um problema ambiental que, geralmente, produz riscos permanentes à saúde humana e aos sistemas ecológicos, portanto com freqüente necessidade de intervenção por meio de tecnologias de remediação. Uma de tecnologias alternativas para a remediação de solos contaminados com metais pesados é a lavagem de solos *in situ*, cujo processo de remoção de contaminantes do solo envolve a percolação de uma solução extratora. Este trabalho propõe o emprego da metodologia de superfície de resposta para ajustar um modelo que aponte combinações entre os parâmetros da solução extratora – concentração de etileno diaminotetraacético dissódico (Na_2EDTA), volume e pH da solução extratora – que possibilitem reduzir a concentração de cobre de um solo arenoso, a níveis de risco inferiores aos valores de intervenção para os cenários de exposição adotados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Para tanto, realizou-se uma série de ensaios de lixiviação em coluna utilizando-se um Neossolo Flúvico artificialmente contaminado ($1257,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Os ensaios foram conduzidos em triplicata e configuraram um arranjo experimental do tipo planejamento composto central rotacional, composto por 15 diferentes combinações dos parâmetros da solução extratora e de uma replicata no ponto central. Os resultados obtidos mostraram que a metodologia de superfície de resposta possibilitou o ajuste de um modelo, que aponta combinações de concentração de Na_2EDTA , volume e pH da solução extratora que permitem reduzir a concentração de cobre de um determinado Neossolo Flúvico a valores inferiores aos dispostos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, para os cenários de exposição industrial, residencial, agrícola ou de proteção máxima.

Palavras-chave: lavagem de solo *in situ*, ensaio em coluna, metais pesados, planejamento composto central rotacional.

Abstract

The soil contamination by heavy metals is an environmental problem that usually produces permanent risk to human health and ecological systems that often need the intervention through remediation technologies. An alternative remediation technology for soils contaminated with heavy metals is the soil flushing, which the contaminant removing process involves the percolation of an extraction solution. This work proposes the use of response surface methodology to adjust a model that points out combinations among the parameters of the extraction solution –ethylenediaminetetraacetic disodium (Na_2EDTA) concentration, volume e pH of extraction solution –to reduce the concentration of copper in a sandy soil to risk levels lower than the intervention levels for exposure scenarios adopted by Environmental Company of Sao Paulo State. Thus, a series of tests in leaching column was carried out using a Fluvisol artificially contaminated ($1257,3 \text{ mg kg}^{-1}$). The tests were conducted in triplicate and setup an experimental array of type central composite rotatable design, composed of 15 different combinations of the parameters of the extraction solution and one replicate in the center point. The results showed that the response surface methodology allowed the fit of a model that identifies combinations of Na_2EDTA concentration, volume and pH of the extraction solution to reduce the concentration of copper in a Fluvisol to values lower than those adopted by Environmental Company of Sao Paulo State for the exposure scenarios, namely industrial, residential, agricultural or maximum protection.

Keywords: Soil flushing, column experiment, heavy metals, central composite rotatable design.

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| ÍNDICE | i |
| ÍNDICE DE QUADROS | iv |
| ÍNDICE DE TABELAS | v |
| ÍNDICE DE FIGURAS | vi |
| ÍNDICE DE EQUAÇÕES | viii |
| CAPÍTULO 1 | |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO 2 | |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 6 |
| CAPÍTULO 3 | |
| MATERIAL E MÉTODOS | 45 |
| CAPÍTULO 4 | |
| APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS | 67 |
| CAPÍTULO 5 | |
| CONCLUSÕES | 79 |
| CAPÍTULO 6 | |
| REFERÊNCIAS | 81 |

ÍNDICE

| | |
|---|--------|
| 1 INTRODUÇÃO | 01 |
| 1.1 Hipótese da pesquisa e objetivos | 03 |
| 1.2 Organização da dissertação | 04 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 06 |
| 2.1 O solo como componente do ecossistema | 06 |
| 2.2 Metais pesados e sua dinâmica no meio ambiente | 07 |
| 2.2.1 O cobre e sua dinâmica no meio ambiente | 08 |
| 2.3 Formas e disponibilidade de metais pesados em solos | 11 |
| 2.3.1 Processos e fatores que afetam a disponibilidade de metais pesados | 12 |
| a) Processos | 13 |
| b) Fatores | 15 |
| 2.4 O comportamento do cobre no solo | 18 |
| 2.5 Tecnologias de remediação aplicadas a áreas contaminadas com metais pesados . | 19 |
| 2.5.1 Isolamento | 20 |
| 2.5.1.1 Encapsulamento | 20 |
| 2.5.1.2 Barreiras impermeáveis | 21 |
| 2.5.2 Imobilização | 22 |
| 2.5.2.1 Estabilização e solidificação | 22 |
| 2.5.2.2 Vitrificação | 24 |
| 2.5.3 Redução da toxicidade e ou mobilidade | 24 |
| 2.5.3.1 Tratamento químico | 25 |
| 2.5.3.2 Barreiras permeáveis reativas | 25 |
| 2.5.3.3 Tratamento biológico | 26 |
| a) Fitorremediação | 26 |
| b) Biolixiviação | 28 |
| 2.5.4 Separação física | 28 |
| 2.5.5 Extração | 30 |
| 2.5.5.1 Tratamento eletrocinético | 30 |
| 2.5.5.2 Dessorção térmica | 31 |
| 2.5.5.3 Lavagem de solos | 31 |

| | |
|---|-----------|
| a) Lavagem de solos <i>ex situ</i> | 32 |
| 2.5.6 Lavagem de solos <i>in situ</i> | 32 |
| 2.5.6.1 Lavagem de solos <i>in situ</i> a nível de bancada | 35 |
| 2.6 Gerenciamento de áreas contaminadas | 37 |
| 2.6.1 Metodologia de gerenciamento de áreas contaminadas no Estado de São Paulo | 39 |
| 2.6.1.1 Valores de intervenção baseados em cenários de exposição | 42 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS | 45 |
| 3.1 Caracterização físico-química do solo | 46 |
| 3.2 Contaminação artificial do solo com cobre | 48 |
| 3.3 Planejamento de experimentos | 49 |
| 3.3.1 Planejamento composto central | 51 |
| 3.3.2 Planejamento experimental da pesquisa | 52 |
| 3.3.3 Ensaio em coluna de lixiviação | 55 |
| 3.3.3.1 Concentração total de cobre no solo | 56 |
| 3.3.3.2 Eficiência na remoção de cobre do solo | 56 |
| 3.3.3.3 Condutividade hidráulica | 57 |
| 3.4 Metodologia de superfície de resposta | 57 |
| 3.4.1 Modelagem da superfície de resposta | 58 |
| 3.4.2 Análise de variância e teste de significância do modelo | 63 |
| 4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS | 67 |
| 4.1 Eficiência na remoção do cobre total do solo | 67 |
| 4.2 Concentração total de cobre no solo | 68 |
| 4.3 Modelo ajustado para concentração total de cobre no solo | 69 |
| 4.3.1 Análise da variância para o modelo ajustado | 71 |
| 4.4 Mapeamento e análise da superfície de resposta | 74 |
| 5 CONCLUSÕES | 79 |
| 5.1 Conclusões gerais..... | 79 |
| 5.2 Sugestões para trabalhos futuros | 80 |

6 REFERÊNCIAS 81
ANEXOS

ÍNDICE DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1. Concentrações médias de cobre emitidas por fontes naturais | 10 |
| Quadro 2. Quantidades de cobre depositadas, anualmente, por fontes antrópicas, no solo | 11 |
| Quadro 3. Valores orientadores de cobre para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo | 44 |
| Quadro 4. Análise da Variância (<i>ANOVA</i>) | 65 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Propriedades físicas do solo | 47 |
| Tabela 2. Propriedades químicas do solo | 48 |
| Tabela 3. Propriedades físico-químicas de interesse do solo artificialmente contaminado | 49 |
| Tabela 4. Matriz de planejamento composto central rotável codificada com duas repetições no ponto central | 53 |
| Tabela 5. Valores originais escolhidos para os fatores em estudo | 54 |
| Tabela 6. Matriz de planejamento experimental da pesquisa | 54 |
| Tabela 7. Eficiência de remoção do cobre total do solo após a lixiviação em coluna | 67 |
| Tabela 8. Concentração de cobre total no solo após a lixiviação em coluna | 69 |
| Tabela 9. Coeficientes estimados para a equação (27) | 70 |
| Tabela 10. Análise da variância (<i>ANOVA</i>) para o ajuste da equação (29) | 71 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Localização das jazidas de cobre brasileiras | 09 |
| Figura 2. Principais processos que determinam o equilíbrio dos metais entre as fases sólida e líquida do solo | 13 |
| Figura 3. Solubilização de alguns metais pesados em função do pH | 16 |
| Figura 4. Esquema do processo de remediação por lavagem de solos | 33 |
| Figura 5. Molécula de EDTA dissódico ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$); em vermelho os elementos oxigênio e nitrogênio que compartilham elétrons | 35 |
| Figura 6. Fluxograma das etapas do Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2009) | 40 |
| Figura 7. Fluxograma das principais etapas desenvolvidas na pesquisa | 45 |
| Figura 8. Batedeira industrial utilizada para homogeneizar a contaminação de <i>Cu</i> no solo | 49 |
| Figura 9. Representação de um sistema com variáveis de entrada (fatores) e saída (respostas) | 50 |
| Figura 10. Planejamento composto central para três fatores. As esferas pretas compõem a parte fatorial (cubo), as azuis a parte axial (estrela) e a vermelha o ponto central | 52 |
| Figura 11. (a) Esquema e (b) ensaio de lixiviação em coluna | 55 |
| Figura 12. Superfície de resposta tridimensional plana | 60 |
| Figura 13. Superfície de resposta tridimensional não plana | 60 |

| | |
|--|----|
| Figura 14. Valores observados contra preditos da concentração total de cobre no solo | 72 |
| Figura 15. Valores residuais contra preditos da concentração de concentração total de cobre no solo | 73 |
| Figura 16. Probabilidade normal percentual contra resíduos obtidos entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo matemático empírico | 73 |
| Figura 17. Concentração total de cobre no solo em função do volume da solução extratora (VP) e da concentração de Na ₂ EDTA (mol L ⁻¹) para diferentes níveis de pH: (a) nível -1.68, (b) nível -1, (c) nível 0, (d) nível +1, (e) nível +1.68 | 76 |
| Figura 18. Concentração total de cobre no solo em função do volume da solução extratora (VP) e do pH da solução extratora para diferentes níveis de concentração de Na ₂ EDTA: (a) nível -1.68, (b) nível -1, (c) nível 0, (d) nível +1, (e) nível +1.68 | 77 |
| Figura 19. Concentração total de cobre no solo em função da concentração de Na ₂ EDTA e do pH da solução extratora para diferentes níveis de volume da solução extratora (VP): (a) nível -1.68, (b) nível -1, (c) nível 0, (d) nível +1, (e) nível +1.68 | 78 |

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

| | |
|--|----|
| Equação 1. Volume de poros na coluna | 55 |
| Equação 2. Concentração total de cobre no solo das colunas | 56 |
| Equação 3. Eficiência da remoção de cobre do solo | 57 |
| Equação 4. Condutividade hidráulica de solos com estrutura deformada | 57 |
| Equação 5. Função matemática da relação das variáveis dependentes com a(s) independente(s) | 59 |
| Equação 6. Valor esperado para resposta y | 59 |
| Equação 7. Definição de uma variável equivalente de trabalho | 59 |
| Equação 8. Regressão polinomial linear | 60 |
| Equação 9. Regressão polinomial com parâmetros de interação | 60 |
| Equação 10. Regressão polinomial quadrática com parâmetros de interação | 61 |
| Equação 11. Função dos mínimos quadrados | 61 |
| Equação 12. Condições em que a função dos mínimos quadrados é minimizada | 61 |
| Equação 13. Simplificação das equações dos mínimos quadrados | 61 |
| Equação 14. Modelo matemático expresso em notação matricial | 62 |
| Equação 15. Função matemática que minimiza o erro aleatório | 62 |
| Equação 16. Função dos mínimos quadrados em notação matricial desenvolvida | 62 |
| Equação 17. Condição que os estimadores do mínimo quadrado devem satisfazer | 62 |
| Equação 18. Simplificação da condição que os estimadores do mínimo quadrado devem satisfazer | 62 |
| Equação 19. Cálculo dos estimadores do modelo | 63 |
| Equação 20. Estatística do teste F para o modelo como um todo | 63 |
| Equação 21. Estatística do teste F para falta de ajuste do modelo | 64 |

| | |
|---|----|
| Equação 22. Estatística do teste F para significância dos grupos de coeficientes do modelo | 64 |
| Equação 23. Teste <i>t</i> de <i>Student</i> significância dos termos do modelo | 65 |
| Equação 24. Cálculo do intervalo de confiança para os coeficientes de regressão | 65 |
| Equação 25. Cálculo do coeficiente de determinação (R^2) | 66 |
| Equação 26. Calculo do coeficiente de determinação ajustado (R_{aj}^2) | 66 |
| Equação 27. Regressão linear múltipla para busca de coeficientes | 69 |
| Equação 28. Regressão linear múltipla com coeficientes significativos | 70 |
| Equação 29. Equação derivada dos dados que relaciona a concentração total de cobre aos parâmetros da solução extratora | 71 |

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o constante crescimento demográfico observado em diversas partes do planeta, associado ao aumento dos bens de consumo tem resultado na geração de quantidades crescentes de resíduos, que, por muitas vezes, são dispostos de forma inadequada, evoluindo em problemas de contaminação de água e solo.

Dentre os elementos mais comumente encontrados em contaminações de solo estão os metais pesados, cuja persistência neste meio pode se dar na ordem de milhares de anos, constituindo-se em permanentes riscos à saúde humana e aos sistemas ecológicos. Assim, é imprescindível que áreas contaminadas com metais pesados e que ofereçam risco potencial recebam algum tipo de intervenção.

Os métodos utilizados pelas agências ambientais, para tomada de decisão quanto à intervenção sobre uma área com suspeita de contaminação podem ser agrupados em: aqueles que utilizam valores de intervenção preestabelecidos, com ou sem diferenciação do uso do solo e aqueles que se baseiam na avaliação de risco caso a caso (VISSER, 1994).

No Estado de São Paulo, os valores de intervenção preestabelecidos para concentrações de substâncias contaminantes em solo e água subterrânea, para os diferentes cenários de exposição – área de proteção máxima¹, agrícola, residencial e industrial – ou seja, diferentes tipos de uso de solo, são designados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb).

Esta agência ambiental preconiza, em seu Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, que a recuperação² de uma área contaminada seja conduzida com o objetivo de viabilizar a utilização da área para um determinado uso (CETESB e GTZ, 2001).

Para tanto, o referido Manual apresenta duas abordagens para a recuperação de uma área contaminada. Uma delas fundamenta-se na aplicação do princípio da “aptidão para um determinado uso” e determina que a recuperação deva ser conduzida até que se restabeleça o nível de risco aceitável para o atual cenário de exposição ou para um cenário futuro pretendido para a área. A outra abordagem apóia-se no princípio da “multifuncionalidade”, o qual estabelece que as condições naturais sejam restauradas, viabilizando todos os tipos de uso.

¹ O Decreto Estadual nº 32.955 de 07 de fevereiro de 1991, em seu Capítulo III, Seção II, artigo 20, define “Área de Proteção Máxima” como sendo aquela que compreende, no todo ou em parte, zonas de recarga de aquíferos altamente vulneráveis à poluição e que se constituem em depósitos de águas essenciais para abastecimento público.

² Aqui, o termo “recuperação” engloba os termos “remediação” (contenção e tratamento) e “compatibilização ao uso atual ou futuro da área”.

A adoção do princípio da “aptidão para um determinado uso” tem sido preferida em países onde os recursos financeiros são mais escassos, tendo em vista a sua maior viabilidade técnica e econômica, se comparado ao princípio da “multifuncionalidade”, o qual tem sido abandonado por muitos países.

Apesar do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas ter apresentado uma abordagem que visa à otimização de recursos técnicos e econômicos na recuperação de áreas contaminadas e, uma série de tecnologias de remediação aplicáveis a solos contaminados com metais pesados ter sido desenvolvida nas últimas décadas, ainda é numerosa a quantidade de áreas contaminadas por estes elementos sem proposta de remediação.

A última atualização do inventário de áreas contaminadas no Estado de São Paulo apontou a existência de 2.272 sítios contaminados, dos quais 884 tinham algum processo de remediação em andamento, 146 possuíam proposta e apenas 94 já haviam concluído a remediação (CETESB, 2008). Dentre os diversos grupos de contaminantes presentes nestes sítios, os metais pesados ocupavam o quarto lugar em número de incidência, sendo responsáveis, isolados ou não, pela contaminação de 276 sítios, dos quais 175 não possuíam proposta de remediação. Todavia, estudos mais detalhados sobre os sítios sem proposta de remediação poderão apontar soluções técnica e economicamente viáveis.

A remediação por lavagem de solos *in situ* é uma tecnologia que, basicamente, consiste na infiltração e recuperação de uma solução extratora no próprio local contaminado, passível de aplicação em sedimentos e solos com elevada permeabilidade, para a remoção de metais pesados.

Uma vez que a eficiência dessa tecnologia está fortemente relacionada à habilidade de mobilizar o contaminante no solo, uma vasta literatura que pesquisa o tema sugere a adição de alguns compostos químicos na solução, tais como agentes quelantes, para elevar o rendimento da extração de metais pesados aderidos à matriz do solo o que, conseqüentemente, reduz o tempo de operação da obra e o volume da solução a ser aplicado e tratado.

O ácido etilendiaminotetracético (EDTA) é um agente quelante amplamente proposto e estudado para aumentar a eficiência da remoção de metais em solos, devido a sua capacidade de formar fortes ligações com cátions metálicos, especialmente com aqueles que possuem constantes de formação elevada, como, por exemplo, o cobre.

Uma estratégia que pode ser utilizada em conjunto com a adição desse agente quelante, para elevar ainda mais o rendimento da remoção do metal pesado, é a redução do pH da solução extratora. Isto impõe uma redução do pH do solo e conduz ao aumento da solubilidade dos metais pesados.

O procedimento atualmente empregado para investigar a eficiência da remoção de contaminantes pela tecnologia lavagem de solos *in situ* envolve estratégias experimentais que alteram um parâmetro (fator) da solução extratora por vez. Esta estratégia apresenta-se ineficiente para determinar a intensidade com que cada parâmetro afeta a remoção do contaminante e não permite que possíveis interações entre eles sejam consideradas e reveladas em modelagens.

Os planejamentos experimentais utilizados pela metodologia de superfície de resposta fornecem suporte para o ajuste de modelos capazes de prever respostas para todas as possíveis combinações de fatores dentro de uma faixa experimental escolhida. Além disso, eles possibilitam quantificar os efeitos e as possíveis interações produzidas pelos fatores sobre suas respostas, com um número mínimo de ensaios, sem prejuízo da qualidade da informação.

Neste contexto, o emprego da metodologia de superfície de resposta, que consiste de um conjunto consagrado de técnicas de planejamento e análise experimental, é designado para modelagem do processo de remediação da tecnologia lavagem de solos *in situ*.

1.1 Hipótese da pesquisa e objetivos

Com base nas informações apresentadas anteriormente, a presente pesquisa parte da hipótese de que a metodologia de superfície de resposta, que considera a relação entre os vários fatores e suas respostas, bem como as possíveis interações entre os fatores, possibilita o ajuste de um modelo que forneça combinações ótimas dos parâmetros da solução extratora, tendo em vista a redução da concentração de cobre de um solo a níveis de risco aceitáveis pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Diante da necessidade de se verificar a incerteza oriunda desta hipótese e de se levantar evidências que atestem a sua veracidade, os seguintes objetivos foram estabelecidos:

- Ajustar um modelo matemático que aponte concentrações de EDTA, volumes e pHs da solução extratora, que conduzam à redução da concentração de cobre de um solo a níveis de risco aceitáveis para cenários de exposição industrial, residencial, agrícola ou de proteção máxima.
- Mapear, graficamente, a redução da concentração de cobre de um solo ao longo de toda uma faixa experimental, tendo em vista o apontamento de combinações entre concentrações de EDTA, volumes e pHs da solução extratora que conduzam às concentrações

de cobre em um solo a níveis de risco aceitáveis para os cenários de exposição industrial, residencial, agrícola ou de proteção máxima.

- Avaliar a eficiência da remoção de cobre de um solo nos níveis experimentais escolhidos para as propriedades em questão da solução extratora.

Para cumprir os objetivos propostos, os procedimentos experimentais para avaliação da quantidade de cobre extraído foram realizados através de ensaios de lixiviação em colunas, método atualmente mais apropriado no estudo da migração de contaminantes e consistente na representação de resultados para a tecnologia de remediação lavagem de solos *in situ*.

1.2 Organização da dissertação

Esta dissertação está organizada em seis capítulos que refletem genericamente as fases desenvolvidas para o tema de trabalho.

O capítulo introdutório realiza uma apresentação, em seqüência, de informações relevantes sobre o tema de trabalho, bem como justificativas e premissas que suportam a proposição desta pesquisa.

O segundo capítulo é composto por uma revisão bibliográfica que compreende tópicos e conceitos referentes aos principais assuntos abordados nesta dissertação. São abordados os principais processos e fatores que afetam a disponibilidade dos metais pesados no solo, o comportamento e a disponibilidade do elemento cobre, sobretudo, frente a mudanças no pH, as principais tecnologias aplicadas na remediação de solos contaminados com metais pesados, com destaque para a tecnologia lavagem de solos *in situ* e o agente complexante EDTA, que são de interesse desta dissertação. Ainda, neste capítulo, expõem-se a metodologia de gerenciamento de áreas contaminadas do Estado de São Paulo junto aos valores de intervenção adotados para o cobre nos diferentes cenários de exposição.

O terceiro capítulo descreve as principais propriedades de interesse do solo empregado, bem como os métodos laboratoriais e as metodologias envolvidas na avaliação e análise da remoção de cobre do solo.

O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos para o planejamento experimental escolhido. Entre eles o modelo que descreve a relação entre as propriedades da solução extratora e a concentração total de cobre não removida do solo, a eficiência da remoção de cobre e os gráficos de superfície, todos acompanhados de uma breve análise.

O quinto capítulo apresenta as principais conclusões que podem ser tecidas a partir dos resultados obtidos no estudo, assim como recomendações para estudos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O solo como componente do ecossistema

O solo é um recurso natural vital para o funcionamento do ecossistema terrestre e dos ciclos naturais. Apresenta inúmeras funções, dentre elas o de atuar como um “filtro”, graças a sua capacidade de depurar grande parte das impurezas nele depositadas; ele age também como um “tampão ambiental”, diminuindo e degradando compostos químicos prejudiciais ao meio ambiente (BOLAN *et al.*, 1999). Por estas razões, muitas vezes, ele é usado para dispor resíduos. Entretanto, a sua capacidade de depuração e tamponamento é limitada, podendo ocorrer alteração de sua qualidade em virtude do efeito acumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, da aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, da disposição de resíduos sólidos urbanos, industriais e radioativos.

A capacidade depuradora de um solo reflete o padrão de qualidade requerido para que este cumpra a sua funcionalidade no seu máximo potencial com relação à manutenção da biodiversidade, da qualidade da água e do ar, da ciclagem de nutrientes e da produção de biomassa. Neste sentido, para Soares (2004, p.4), uma definição mais adequada para solo seria:

um sistema de muita complexidade, que consiste da fase sólida, a matriz do solo, composta por minerais e materiais orgânicos, e da fase fluida, o ar e a solução do solo, os quais interagem entre si e com as espécies químicas naturalmente presentes ou antropogênicamente introduzidas.

O solo não é somente um componente, mas sim a base dos ecossistemas, cujas mais importantes funções para a sociedade e para o ambiente incluem (ALLOWAY e AYRES, 1997): controlar os ciclos biogeoquímicos dos elementos e da energia nos diferentes compartimentos do ambiente; suportar plantas, animais e o homem; atuar como portador de aquíferos subterrâneos e de depósitos minerais; e atuar como depósito genético, na medida em que mantém a biodiversidade.

Tendo em vista que a poluição ocasiona o decréscimo da funcionalidade do solo, é imprescindível que as atividades desenvolvidas neste compartimento sejam conduzidas cuidadosamente, proporcionando o aumento, ou ao menos a manutenção da sua sustentabilidade para as gerações futuras.

Neste sentido, a manutenção da qualidade do solo frente às atividades de uso e ocupação, torna-se um dos desafios das geociências, a qual deve estabelecer estratégias de gerenciamento de forma que as funções do solo sejam atendidas.

2.2 Metais pesados e sua dinâmica no meio ambiente

O termo coletivo “metais pesados” é comumente empregado para o grupo de metais e metalóides com densidade maior do que 6 g cm^{-3} . Embora seja um termo definido de forma vaga, é amplamente reconhecido e comumente aplicado aos elementos cádmio (*Cd*), chumbo (*Pb*), cobalto (*Co*), cobre (*Cu*), cromo (*Cr*), ferro (*Fe*), manganês (*Mn*), mercúrio (*Hg*), níquel (*Ni*) e zinco (*Zn*), os quais são freqüentemente associados à poluição ambiental e problemas de toxicidade, por serem altamente reativos e bio-acumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los (OHLWEILER,1971).

Uma outra denominação, porém menos comum, que este grupo de elementos recebe é o de “elementos traços” (ALLOWAY e AYRES, 1997). Segundo Guilherme *et al.* (2005), o termo elemento traço tem sido preferido em diversas publicações em detrimento da expressão metal pesado, a qual nunca foi definida por nenhum órgão oficial na área de química.

Entretanto, para Malavolta (1994), os termos “elementos traços” ou “metais traços” são inadequados, tendo em vista que o qualificativo “traço” na Química Analítica Quantitativa é reservado para designar concentrações ou teores de qualquer elemento que não se consiga quantificar pelo método empregado na sua determinação devido a valores muito baixos. Com base neste último exposto, esse trabalho aplica, ao longo de seu desenvolvimento, a terminologia metais pesados.

Estes elementos são constituintes naturais da crosta terrestre e estão presentes em várias concentrações em todos os ecossistemas. Tanto os processos quanto as fontes naturais e antropogênicas lançam metais pesados no ar, na água e no solo.

Uma vez que os metais pesados não podem ser degradados ou destruídos, eles permanecem no ambiente como contaminantes estáveis e persistentes. Dessa forma, eles tendem a se acumularem em solos, ambientes aquáticos e sedimentos.

Os metais pesados são amplamente usados em eletrônica, máquinas e artefatos do dia-a-dia, bem como em aplicações de alta tecnologia. Consequentemente, eles tendem a atingir o ambiente a partir de um conjunto de fontes antropogênicas, bem como através de processos

geoquímicos naturais. A seguir, são apontadas as fontes antrópicas de contaminação ambiental por metais mais significativas segundo Alloway e Ayres (1997):

- Mineração metalífera: a exploração de minérios produz, invariavelmente, grandes quantidades de rejeitos, os quais, por muitas vezes, são dispostos sem as devidas precauções.
- Produtos agrícolas: as principais fontes são os agroquímicos como, por exemplo, os fungicidas, as impurezas de fertilizantes e pesticidas, os conservantes de madeiras, o lodo de esgoto, a compostagem, os estercos e a corrosão de objetos de metais.
- Indústrias metalúrgicas: tanto a manufatura quanto a disposição ou reciclagem de ligas do material metálico de descarte podem conduzir a uma poluição ambiental por uma ampla gama de metais.
- Combustão de combustíveis fósseis: uma série de metais pesados pode ser encontrada em combustíveis fósseis. Eles são inseridos nos ambientes na forma de partículas durante a combustão, ou acumulados em cinzas, as quais podem ser transportadas para o ar e, conseqüentemente, contaminar solo ou mesmo águas subterrâneas após percolação.
- Outras fontes potenciais incluem baterias, catalizadores, pigmentos, tintas, polímeros estabilizadores, aditivos de combustíveis e lubrificantes entre outras.

2.2.1 O cobre e sua dinâmica no meio ambiente

O cobre é um metal maleável, dúctil, de cor vermelha, excelente condutor de eletricidade e extraído de minérios. Seu peso específico é igual a $8,96 \text{ g cm}^{-3}$, sendo, portanto, caracterizado como um metal pesado conforme definição de Alloway e Ayrea (1997) já apresentada. É abundante no meio ambiente e essencial para manter tanto o crescimento quanto o metabolismo dentro dos padrões normais em todos os organismos vivos (SCHROEDER *et al.*, 1966; CARBONELL e TARAZONA, 1994). Entretanto, assim como para qualquer outro elemento essencial, existem riscos associados ao ingresso corpóreo quando sua disponibilidade excede um nível específico.

Raros são os casos reportados sobre efeitos agudos do cobre, entre eles destacam-se a queimação gástrica, náuseas, vômitos, diarreias, lesões no trato gastrintestinal e anemia hemolítica. O efeito crônico é raramente reportado, podendo-se citar o “Mal de Wilson”, doença congênita que provoca acúmulo de cobre no fígado, rim e cérebro e resulta em anemia, anormalidades neurológicas e córnea opaca (BARCELOUX, 1999).

Ele pode ser encontrado com número de oxidação 2^+ e em menor escala com 1^+ em certos sulfetos, não sendo possível, muitas vezes, estimar o número de oxidação em muitos minerais, segundo Krauskopf (1972). Classifica-se como um calcófilo³ e aparece freqüentemente como calcopirita ($CuFeS_2$), sendo largamente encontrada dispersa em rochas e concentrada nas maiores jazidas de cobre do mundo (COX, 1979). Cerca de 40% destas reservas estão concentradas no Chile e 13,9% nos Estados Unidos. As reservas brasileiras somam 11,9 milhões de toneladas e no quadro mundial de reservas, a participação brasileira conserva-se no nível de 1,8% (DNPM, 1999). A Figura 1 apresenta a localização das jazidas brasileiras (SILVEIRA FILHO, 2009).



Figura 1. Localização das jazidas de cobre brasileiras.

A ocorrência natural de cobre no meio ambiente está distribuída também em outros diversos minerais tais como cuprita (Cu_2O), brochantita ($Cu_4(OH)_6SO_4$), malaquita ($Cu_2CO_3.Cu(OH)_2$), azurita ($2Cu_2CO_3.Cu(OH)_2$), covelita (CuS), tenorita (CuO), crisocola ($CuSiO_3.2H_2O$) calcosita (Cu_2S), atacanita ($Cu_2(OH)_3Cl$) e bornita (Cu_3FeS_4) (McBRIDE, 1981).

³ Elemento químico como o Cu, S, Se, As, Pb, Zn, Cd, Ag,... geoquimicamente afim com as fases do manto e que tem maior afinidade com fases sulfetadas do que com fases silicáticas (WINGE *et al.*, 2009).

Por estar presente na crosta terrestre, a principal fonte natural de dispersão de cobre são as poeiras. Outras fontes naturais, em ordem de importância, são os vulcões, os processos biogênicos, incêndios florestais e névoas aquáticas. Os ventos, por possibilitarem a movimentação do metal depositado no solo da superfície terrestre, são fatores importantes na distribuição do metal, disseminando até 65% do cobre emitido pelas fontes naturais para a atmosfera. A atividade vulcânica emite partículas na atmosfera, as quais também se depositam no solo e nas águas superficiais (WHO, 1998).

Um estudo realizado por Nriagu (1989), em escala global, estimou as concentrações médias de cobre emitidas por fontes naturais (Quadro 1).

Quadro 1. Concentrações médias de cobre emitidas por fontes naturais.

| Fonte natural | Concentração média (ton ano ⁻¹) |
|------------------------------------|---|
| Poeiras transportadas pelos ventos | 0,9 a 15x10 ³ |
| Incêndios florestais | 0,1 a 7,5x10 ³ |
| Partículas vulcânicas | 0,9 a 18x10 ³ |
| Processos biogênicos | 0,1 a 6,4x10 ³ |
| Névoas de água marinha | 0,2 a 6,9x10 ³ |

Fonte: Nriagu (1989).

Uma vez que os fenômenos naturais adicionam cobre às águas superficiais, ao solo e à atmosfera, é muito importante que um estudo de poluição ambiental considere os níveis pré-existentes (*background*) do elemento, para que se possa atribuir às concentrações as causas naturais ou as atividades antropogênicas.

As principais fontes antropogênicas de poluição de cobre no solo são mineração e beneficiamento de seus produtos, aplicação de defensivos e corretivos agrícolas, fertilizantes, lodos de esgotos urbanos ou industriais, queima de combustíveis fósseis, águas residuais e resíduos de indústria de beneficiamento químico.

Segundo levantamento realizado por Nriagu (1990), a quantidade de cobre depositada, anualmente, por fontes antrópicas, no solo é da ordem de 971.000 ton por ano. As principais fontes e as respectivas quantidades, relatadas por esse autor, estão dispostas no Quadro 2.

Quadro 2. Quantidades de cobre depositadas, anualmente, por fontes antrópicas, no solo.

| Fonte antrópica | Quantidade (ton ano ⁻¹) |
|---|-------------------------------------|
| Processos agrícolas e resíduos animais | 67.000 |
| Resíduos de madeira | 28.000 |
| Resíduo urbano | 26.000 |
| Efluente de esgoto | 13.000 |
| Resíduos sólidos de indústrias metalúrgicas e de fundição | 4.300 |
| Cinzas de carvão mineral | 214.000 |
| Fertilizantes e turfa | 1.400 |
| Descarte de produtos comerciais | 592.000 |
| Deposição atmosférica | 25.000 |

Fonte: Nriagu (1990).

De modo geral, o fluxo de cobre atmosférico decorrente de fontes antropogênicas é três vezes maior do que o fluxo do metal proveniente de fontes naturais (HSDB, 2000).

2.3 Formas e disponibilidade de metais pesados em solos

Os metais pesados podem se apresentar incorporados a várias formas geoquímicas do solo. As formas solúvel, trocável, ligada a carbonatos, ligada às formas orgânicas, adsorvida aos óxidos de Fe/Mn/Al, e residual são as mais comumente quantificadas (AHNSTROM e PARKER, 1999; GIBSON e FARMER, 1986; MILLER *et al.*, 1986; SHUMAM, 1985).

Os metais encontrados nas formas solúvel e trocável são aqueles que apresentam maior biodisponibilidade, portanto, maior preocupação ambiental. Na forma solúvel, o metal está na forma iônica ou de complexos orgânicos e é facilmente absorvido pelos organismos ou é lixiviado, podendo atingir os corpos d'água subterrâneos. A lixiviação ocorre quando a carga crítica do solo⁴ é superada ou reduzida devido às mudanças ambientais, passando o solo a funcionar como um “dreno” e não mais como um “filtro”. Já na forma trocável, o metal ligado eletrostaticamente em sítios de adsorção carregados negativamente na matéria orgânica

⁴ O conceito de carga crítica do solo refere-se à estimativa da maior quantidade de contaminantes que a solução do solo pode suportar sem graves danos as suas estrutura e funções ecológicas (NILLSSON e GREENFELT, 1988).

ou em minerais, pode ser facilmente trocado por íons presentes na solução do solo, sendo então biodisponibilizados.

Os metais incorporados nas demais formas geoquímicas do solo são pouco solúveis, o que resulta em uma menor mobilidade. Entretanto, mudanças ambientais podem aumentar a disponibilidade do elemento retido nestas frações.

A concentração total de metal no solo refere-se à soma de todas as formas apresentadas anteriormente e desenvolve um papel importante em estudos de poluição e contaminação ambiental, principalmente, no estabelecimento de padrões de referência de qualidade.

De modo geral, os valores que indicam a necessidade de intervenção ou investigação das áreas suspeitas de contaminação consideram as concentrações totais dos metais pesados nos solos (VROM, 1994; USEPA, 1996; CETESB, 2001).

2.3.1 Processos e fatores que afetam a disponibilidade de metais pesados

O grau de disponibilidade e as formas químicas dos metais são influenciados por diversos processos do solo, os quais nem sempre são possíveis de se distinguir. Entre eles a capacidade de troca catiônica (CTC), a adsorção/dessorção, a precipitação/dissolução e a complexação, os quais são afetados por fatores tais como pH, conteúdo de matéria orgânica, potencial de óxido-redução, conteúdo de argila, conteúdo de óxidos de ferro-manganês, a umidade do solo, a presença de cátions e ânions na solução do solo, entre outros (SPOSITO, 1984; BOHN *et al.*, 1985; TAN, 1993; McBRIDE, 1994; ALLOWAY, 1995).

É oportuno lembrar que os processos que governam a disponibilidade das concentrações de metais no solo obedecem a um equilíbrio multifásico, conforme se pode verificar no esquema da Figura 2.

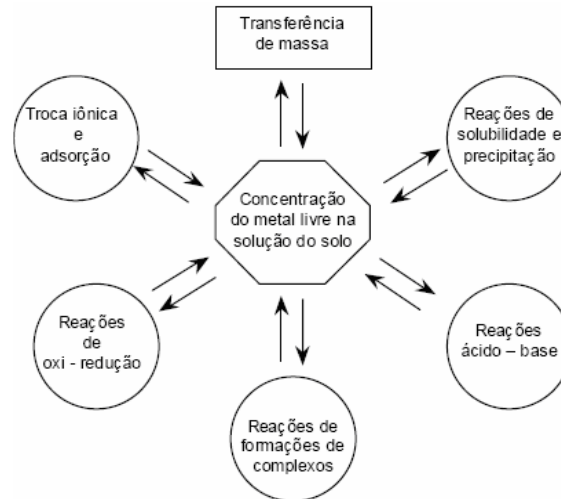


Figura 2. Principais processos que determinam o equilíbrio dos metais entre as fases sólida e líquida do solo.

Fonte: Adaptado de Mattigod *et al.* (1981).

a) Processos

A adsorção é definida como o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (SPOSITO, 1984). Esse mecanismo é reconhecidamente o determinante no controle da disponibilidade e solubilidade dos metais no solo (FORD *et al.*, 2001; CHANG *et al.*, 2002). A dessorção refere-se ao fenômeno inverso da adsorção, ou seja, quando o soluto é liberado das partículas do solo para o fluido intersticial e, é favorecida pelo abaixamento do pH, pois íons H^+ podem deslocar uma fração dos metais pesados adsorvidos em forma não trocável (McBRIDE, 1994).

A força de retenção dos íons na interface solo-solução é determinada pelo tipo de interação entre íons e a superfície das partículas. Em geral, íons adsorvidos por meio de ligações covalentes ou iônicas são mais fortemente retidos, e o fenômeno é chamado de adsorção específica. Quando a interação entre os íons e as superfícies das partículas do solo é de natureza eletrostática, os íons são retidos por forças físicas (van der Waals) sendo, portanto, caracterizada como adsorção não-específica (JI e LI, 1997; MEURER *et al.*, 2000).

As trocas iônicas representam as principais interações entre o solo e as substâncias nele adicionadas e estão diretamente relacionadas com a fração argila e silte do solo (PICARELLI, 2000). Os solos são em sua grande maioria eletronegativos, sendo capazes de adsorver as cargas opostas, os cátions, como o Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ e os metais pesados como Cd^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} . Essa capacidade dos solos é chamada de capacidade de troca catiônica

(CTC), definida como a quantidade de cátions necessária para neutralizar as cargas negativas de uma quantidade unitária do solo, sob determinadas condições de pH e de potencial de óxido-redução (Eh). Picarelli (2000) ainda afirma que os argilo-minerais juntamente com a matéria orgânica são os principais responsáveis pela troca de cátions no solo.

Lopes e Guidolin (1989) destacam que a CTC do solo, além de ser influenciada pela espécie, quantidade de argila, matéria orgânica e pela superfície específica, também é fortemente alterada pelo pH do meio.

Solos que apresentam valores mais elevados de CTC têm, em geral, maior capacidade de adsorção de metais que os de baixa capacidade de troca (LAKE, 1987).

Os processos de precipitação e dissolução, juntamente com os de adsorção/dessorção, são considerados os principais processos que controlam a concentração de espécies metálicas na solução do solo (ROSS, 1994). As reações de precipitação e dissolução são geralmente descritas pelo produto de solubilidade, quando um sólido dissolve-se para formar o soluto nesta solução (CAMARGO *et al.*, 2001). Esse fenômeno está normalmente associado a solos alcalinos e calcários, com concentrações relativamente altas de metais pesados, além de condições que favoreçam a baixa solubilidade desses metais (BRÜMMER *et al.*, 1983; ROSS, 1994).

Tanto a precipitação/dissolução como a adsorção/dessorção são mecanismos influenciados pela acidez e pelo potencial de óxido-redução do solo. Teoricamente, o processo de precipitação/dissolução ocorre em um determinado pH e, de maneira contrária a adsorção, é menos dependente da quantidade de reagente ou diferentes superfícies minerais presentes no solo (ROSS, 1994).

Um complexo é definido como sendo uma unidade na qual um íon metálico central está ligado por um número de átomos ou moléculas associados em um padrão geométrico definido (McLEAN e BLEDSOE, 1992).

Os metais formam complexos solúveis tanto com ligantes orgânicos quanto com inorgânicos. Dentre estes, incluem-se SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , PO_4^{3-} , NO_3^- e CO_3^{2-} (BOHN *et al.*, 1985; EVANGELOU, 1998). Os compostos alifáticos de baixo peso molecular, os aromáticos, aminoácidos e constituintes solúveis de ácidos fúlvicos estão entre os ligantes orgânicos (BOHN *et al.*, 1985; LAL e STEWART, 1994; EVANGELOU, 1998).

A complexação orgânica de metais não é tão bem definida quanto à inorgânica, fato que decorre da dificuldade de identificar o elevado número de ligantes orgânicos que podem estar presentes no solo (LAL e STEWART, 1994; McLEAN e BLEDSOE, 1992).

A presença de espécies complexas na solução do solo pode afetar significativamente o transporte de metais através do mesmo, em relação ao íon metálico. Com a complexação, a espécie metálica resultante pode adquirir uma carga elétrica positiva, negativa ou neutra – $CdCl^+$, $CdCl_3^-$, $CdCl_2$ (BOHN *et al.*, 1985; STUMM, 1992; EVANGELOU, 1998). O complexo metálico pode ser mais fracamente ou mais fortemente adsorvido na superfície dos constituintes minerais do solo em relação ao íon metálico livre.

b) Fatores

O pH do solo é provavelmente o fator mais importante no controle da adsorção/dessorção de metais em solos, como se pode notar em diversos estudos estatísticos que empregam análise de regressão em amostras de solos (LEE *et al.*, 1996, GRAY *et al.*, 1999, SAUVÉ *et al.*, 2000). Mudanças no pH alteram a distribuição dos metais entre os componentes geoquímicos do solo e podem prover maior mobilidade destes elementos (KENNEDY *et al.*, 1997).

Uma maior adsorção dos cátions metálicos é observada quando há uma elevação do pH, sendo que a máxima retenção desses elementos ocorre quando o pH é superior a 7. Valores neutros a elevados de pH conduzem ao processo de precipitação dos cátions, originando hidróxidos, óxidos, carbonatos e fosfatos dos metais (LINDSAY, 1979; McLEAN e BLEDSOE, 1992). Entretanto, para alguns metais, a elevação contínua do pH aumenta a solubilidade, disponibilizando maiores quantidades do metal na solução do solo, favorecendo a mobilidade, conforme demonstra a Figura 3.

O potencial de oxidação-redução do solo pode influenciar a solubilidade de metais pesados. Quando reações de oxidação estão envolvidas, a solubilidade de metais aumenta com a redução do pH. Porém, em condições de redução, a solubilidade de *Zn*, *Cu*, *Cd* e *Pb* é maior em valores de pH mais altos, na faixa alcalina, devido à formação de complexos organo-minerais estáveis. Por outro lado, na faixa de pH entre 4 e 6, a solubilidade dos metais pesados é menor devido à formação de complexos organo-minerais insolúveis e ou complexos com sulfetos (KIEKENS, 1983).

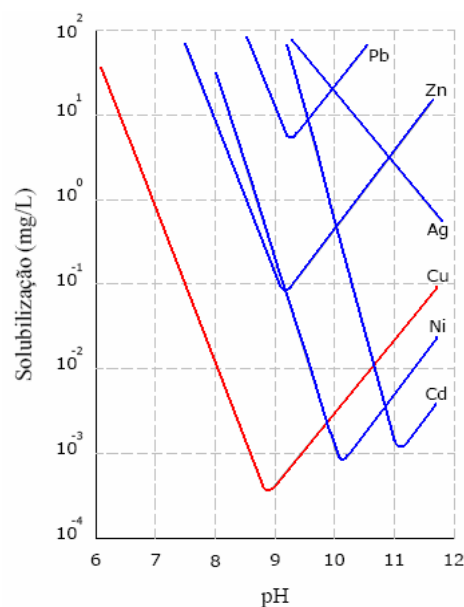


Figura 3. Solubilização de alguns metais pesados em função do pH.

Fonte: Adaptado de LaGrega *et al.* (2001).

Dentre os diversos tipos de óxidos e hidróxidos presentes no solo, tais como os óxidos de silício, titânio, alumínio, os óxidos de *Fe* e *Mn* têm maior influência no comportamento de metais pesados nos solos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992). Eles estão presentes nos solos em diversos tipos de minerais e com diferentes graus de cristalinidade, ou ainda, podem recobrir partículas de solo e ou formar concreções⁵ ou nódulos.

Os óxidos de *Fe* e *Mn* apresentam elevada capacidade adsorviva de metais pesados e regulam a mobilidade e o transporte de íons em diversos compartimentos do ecossistema (biota, solos, rios, lagos e oceanos) (BENJAMIN e LECKIE, 1981; CORNELL e SCHWETMANN, 1996). Alguns metais pesados, tais como o *Cd*, *Cu* e *Zn*, podem estar presentes como constituintes da estrutura dos óxidos nos solos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992; SINGH e GILKES, 1992).

A matéria orgânica do solo consiste de uma mistura de produtos de origem animal e vegetal, em diferentes estágios de decomposição, além de substâncias sintetizadas química e biologicamente. De uma forma bastante simplificada, esse material complexo pode ser subdividido em substâncias húmicas e não-húmicas. Os compostos mais estáveis no solo são as substâncias húmicas, que por sua vez podem ser fracionadas em ácido húmico, ácido fúlvico e humina. As substâncias húmicas apresentam um número relativamente grande de grupos

⁵ Massa sólida de forma geralmente nodular ou acentuadamente arredondada, variando de pequenos nódulos a blocos, formada por uma precipitação sucessiva (HOUAISS e VILLAR, 2001).

funcionais (CO_2 , OH , $C = C$, $COOH$, SH , CO_2H) que representam elevada afinidade por íons metálicos, podendo formar complexos organo-metálicos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992).

Em termos de capacidade de ligação e transporte de metais potencialmente tóxicos, sabe-se que os ácidos fúlvicos fazem parte da fração mais importante da matéria orgânica. Os ácidos húmicos retêm metais, mas seu tamanho molecular e configuração conferem a essas substâncias menor mobilidade através dos poros do solo, diminuindo sua mobilidade no perfil. A importância dos ácidos húmicos reside, portanto, no potencial de imobilização de metais (ROSS, 1994).

Dentre os materiais que se comportam como adsorventes no solo, destacam-se os minerais de argila, os quais são colóides eletronegativos, ou seja, têm uma carga superficial negativa, sendo, portanto, capazes de fixar e trocar cátions.

Como as argilas apresentam grande capacidade de troca iônica, quanto maior o teor de argila da zona não saturada, maior será a capacidade de retenção, principalmente de cátions. Os ânions, ao contrário, podem atravessar essas camadas argilosas com maior facilidade (MESTRINHO, 1998). Com exceção da caulinita, a capacidade de troca de ânions é significativamente menor do que a de cátions em outros tipos de argila.

A umidade do solo é um outro fator que também afeta a retenção de metais. Sob condições redutoras, a solubilidade de Cd , Cu e Zn diminui, e a de Fe e Mn aumenta (BINGHAM *et al.*, 1976). E os solos, exceto aqueles ricos em areia, são capazes de reter Pb e Cu devido à elevada afinidade dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} por constituintes orgânicos e minerais (SIMÃO e SIQUEIRA, 2001).

A presença de alguns cátions pode afetar a adsorção de metais nos solos. Por exemplo, Ca^{2+} compete efetivamente com metais pesados por sítios de adsorção, e essa competição parece ser maior para Zn e Cd , do que para Cu e Pb (KIEKENS, 1983). Segundo esse autor, esse fenômeno ocorre porque o Zn e o Cd são retidos nos solos por forças eletrostáticas, enquanto o Cu e o Pb são capazes de formar complexos com a matéria orgânica e com óxidos de Fe , Al e Mn .

Em soluções diluídas, a adsorção de íons de maior valência é favorecida em relação aos íons de menor valência. Isso ocorre porque em altas concentrações, a atividade de cátions polivalentes e a quantidade de íons-livres diminuem mais rapidamente do que cátions monovalentes (FILEP, 1999).

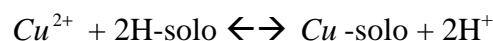
2.4 O comportamento do cobre no solo

O cobre pode ocorrer no solo sob diversas formas: na forma iônica ou em complexos na solução do solo, como íons trocáveis no material orgânico ou inorgânico de troca ativa, como íons mais firmemente presos aos complexos de troca, como íons quelatos em complexos orgânicos ou organominerais, incorporados em óxidos precipitados ou sais insolúveis, incorporados nos microorganismos e nos seus resíduos biológicos, ou presos nas estruturas cristalinas dos minerais primários ou secundários.

A distribuição do cobre no solo é influenciada pelo pH, potencial de óxido-redução, textura, composição mineral (conteúdo e tipos de argilas e de óxidos de *Fe*, *Al* e *Mn*), características do perfil, capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade e tipo de componentes orgânicos no solo e na solução, presença de outros metais pesados, temperatura do solo, conteúdo de água e outros fatores que afetam a atividade microbiana. Estes fatores que afetam a distribuição dos metais pesados no sistema solo controlam sua solubilidade, mobilidade no meio e disponibilidade às plantas e organismos (ADRIANO, 1986).

O fator mais importante no controle de sua disponibilidade é o pH; em solução com pH inferior a 6,9 predomina o íon Cu^{2+} e os produtos de sua hidrólise, tais como $[Cu(H_2O)]^{2+}$ e $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$, enquanto que em pH superior a 7 prevalece $Cu(OH)_2$. Assim, em solos ácidos encontra-se disponível para plantas na forma $[Cu(H_2O)]^{2+}$ e em solos neutros e alcalinos, como $Cu(OH)_2$ (ALLOWAY, 1995).

O equilíbrio entre o Cu^{2+} solúvel e as substâncias insolúveis que o contém (fosfato, hidróxido, carbonato etc) pode ser representado pela equação.



Quando a quantidade de matéria orgânica é baixa, a concentração de minerais ou de ferro, manganês e óxidos de alumínio torna-se importante na adsorção de cobre. Como o cobre liga-se mais fortemente ao solo que outros cátions divalentes, sua distribuição é menos influenciada pelo pH do que outros metais. Em geral, o cobre se complexa mais fortemente e em maior proporção com substâncias orgânicas do que o *Zn*, *Cd* e *Pb* (ISLAM *et al.*, 2000).

Mobilização apreciável do cobre ocorre somente com a lixiviação em pH próximo a 3. Assim, parece improvável que as chuvas ácidas possam mobilizar o cobre em solos ricos em matéria orgânica, a menos que o seu pH seja inferior a 3.

Em 11 solos estudados por Islam *et al.* (2000), estimou-se que aproximadamente 50% do cobre apresentava-se nos primeiros centímetros ligados à matéria orgânica, cerca de 18% na forma de hidrocarbonatos, 75% no estado adsorvido, 11% ligado a outros ânions e 6% irreversivelmente adsorvido. Somente 3% foi extraído em pH 4,5, indicando ser esta a percentagem de cobre móvel (HSDB, 2000). As maiores concentrações de cobre em lixiviados ocorrem em solos arenosos e em condições ácidas, as quais elevam a sua solubilidade e força iônica. Solo ou águas superficiais alcalinas favorecem a precipitação do metal.

O teor médio de *Cu* na litosfera é da ordem de 70 mg kg^{-1} , sendo geralmente encontrados nos solos valores entre 2 e 100 mg kg^{-1} para teores totais e uma faixa de 1 a 8 mg kg^{-1} para teores solúveis (ALLOWAY, 1995). Em solos do Estado de São Paulo, Valadares (1975) determinou valores que variam, em média, de $187,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para solos derivados de rochas básicas, até $8,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para solos derivados do arenito Bauru e $7,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para solos derivados de sedimentos arenosos. No entanto, Camargo *et al.* (2001) verificaram que no Estado de São Paulo, os teores totais situam-se entre 2 e 340 mg kg^{-1} , enquanto que os teores solúveis variam entre 0,08 a $0,80 \text{ mg kg}^{-1}$.

2.5 Tecnologias de remediação aplicadas a áreas contaminadas com metais pesados

A seleção da(s) tecnologia(s) a ser(em) utilizadas em um projeto de remediação de solo contaminado apresenta como fatores comuns à maioria das referências bibliográficas consultadas: características do sítio, teores e tipos de poluentes, uso futuro da área, efetividade na redução do risco oferecido pelo contaminante, aplicabilidade ao tipo de contaminante e custo (MULLIGAN *et al.*, 2001; RIVETT *et al.*, 2002).

A revisão da literatura consultada permitiu concluir que diversos países têm investido no aprimoramento das tecnologias já dominadas e no desenvolvimento de novas alternativas, que possibilitem a efetiva remediação de áreas contaminadas com metais pesados.

Estas tecnologias estão contidas em cinco categorias de acordo com o mecanismo primário com o qual o tratamento é alcançado: isolamento, imobilização, redução da toxicidade e ou mobilidade, separação física e extração. Como é normalmente o caso,

combinações de um ou mais destes mecanismos são frequentemente utilizadas para conseguir tratamentos de maior custo-eficácia (EVANKO e DZOMBAK, 1997).

Em face da carência de bibliografia nacional sobre as tecnologias disponíveis para a remediação de solo contaminado com metais pesados, é apresentada a seguir uma breve descrição das principais tecnologias de remediação empregadas para estes contaminantes.

2.5.1 Isolamento

Tecnologias de isolamento tentam prevenir o transporte de contaminantes através da contenção destes dentro de uma área designada. Estas tecnologias podem ser utilizadas para prevenir futuras contaminações de águas subterrâneas quando outras opções de tratamentos não são fisicamente e ou economicamente viável para o local. Locais contaminados podem também ser isolados temporariamente para restringir o transporte do(s) contaminante(s) durante as etapas de avaliação e remediação.

2.5.1.1 Encapsulamento

Nos sistemas de encapsulamento são construídas barreiras impermeáveis para evitar que águas superficiais infiltrem e carreguem os contaminantes para as águas subterrâneas. Esta tecnologia tem como objetivos secundários o controle de emissão de gases e odores, o melhoramento estético do terreno (nivelamento) e o provimento de superfícies mais estáveis.

O encapsulamento também elimina riscos associados ao contato dérmico e ou ingestão acidental de solos superficiais, mas se este for o objetivo principal para área em questão e não houver necessidade de se preocupar com a infiltração, coberturas permeáveis de menor custo podem ser usadas. Esta tecnologia possibilita várias opções de projetos os quais incluem sistemas com cápsulas de camadas singulares e mais complexos com multicamadas (RUMER e RYAN, 1995; USEPA, 1991).

A seleção do projeto depende das características do local, objetivos da remediação e fatores de risco associados ao local. Existe uma variedade de materiais disponíveis para o uso em sistemas de encapsulamento e a escolha desses materiais é específica, pois os solos do entorno da área são frequentemente sobrepostos a estes materiais (EVANKO e DZOMBAK, 1997). Membranas sintéticas tais como polietileno de alta densidade (PAD) são

frequentemente utilizadas nesses sistemas, bem como drenos e diques para controlar a drenagem de águas superficiais sobre a “cápsula”. Em geral, promove-se a revegetação sobre a superfície da “cápsula” para estabilizar o solo sobreposto ao sistema, reduzir a erosão e auxiliar na remoção da água do solo pela evapotranspiração (RUMER e RYAN, 1995).

2.5.1.2 Barreiras impermeáveis

Barreiras impermeáveis podem ser usadas para isolar solos e águas contaminados pelo controle do movimento das águas subterrâneas em uma área contaminada. Estas barreiras são designadas para reduzir o movimento de águas subterrâneas contaminadas no local ou para restringir o fluxo de águas subterrâneas não contaminadas através do local contaminado (RUMER e RYAN, 1995).

Barreiras verticais são comumente usadas para restringir o fluxo lateral da água subterrânea. Para um isolamento eficaz da matriz contaminante, as barreiras devem estender e firmar-se a uma camada de baixa permeabilidade, como argila ou leito rochoso apropriado, sob a área contaminada (USEPA, 1985; RUMER e RYAN, 1995). Esse tipo de barreira deve ser instalado a montante, a jusante, ou ao redor de toda a área contaminada. É freqüente a implementação dessas barreiras em conjunto com um sistema de encapsulamento para controlar a infiltração superficial da água (EVANKO e DZOMBAK, 1997).

A profundidade de implementação dessas barreiras é limitada ao alcance das retroscavadeiras (cerca de 10 metros) que abrem as trincheiras (USEPA, 1985).

O tipo mais comum de barreira vertical é o que utiliza parede de lama devido ao seu baixo custo. Existem duas opções para se compor uma barreira de lama. A composição mais comum é composta por solo-bentonita e água. Esta mistura é inserida na trincheira juntamente com um solo local para promover o endurecimento da lama (RUMER e RYAN, 1995). Outro tipo de composição que pode ser empregado é a mistura solo-cimento-bentonita (LaGREGA *et al.*, 2001).

O uso de barreiras de lama pode ser limitado pela topografia, geologia, e o tipo de contaminante. Alguns contaminantes tais como orgânicos concentrados e ácidos/bases fortes podem degradar o material solo-bentonita e demandar a mistura solo-cimento-bentonita (RUMER e RYAN, 1995).

O desenvolvimento de tecnologias para a construção de barreiras horizontais em escala de campo está em fase de avaliação. Segundo Evanko e Dzombak (1997), elas serão

capazes de controlar a migração descendente de contaminantes, revestindo o local sem requer a escavação da matriz contaminante.

2.5.2 Imobilização

Tecnologias que fazem uso do mecanismo de imobilização são designadas para reduzir a mobilidade de contaminantes com a mudança de características físicas e de lixiviação da matriz contaminante. Em geral, a mobilidade é reduzida por restrição física do contato entre o contaminante e águas subterrâneas, ou por alteração química do contaminante para fazê-lo mais estável com respeito à dissolução em águas subterrâneas.

A literatura dispõe de uma variedade de métodos disponíveis para a imobilização de contaminantes metálicos, incluindo aqueles que usam reagentes químicos e ou tratamentos térmicos para ligar fisicamente o solo ou o lodo contaminado.

A maioria das tecnologias que usam o princípio de imobilização pode ser conduzida *ex situ* ou *in situ*. Há preferência pela escolha de processos *in situ* devido a menores laboriosidade e requisição de energia.

2.5.2.1 Estabilização e Solidificação

Tecnologias de remediação que utilizam os processos de solidificação e estabilização são as mais frequentemente eleitas para tratamentos de áreas contaminadas com metais pesados (CONNER, 1990).

Segundo a USEPA (2000), estabilização é a técnica que reduz quimicamente o potencial de periculosidade do resíduo com a conversão do contaminante para uma forma menos solúvel ou tóxica, sem necessariamente modificar as características físicas do material contaminado. Já, a solidificação é definida como a técnica que encapsula os resíduos, formando um material sólido e não necessariamente envolve uma interação química entre o contaminante e o agente solidificante. A solidificação pode ser complementada por processos mecânicos ou reações químicas entre o solidificante e o resíduo.

Os processos de estabilização e solidificação utilizam os seguintes mecanismos, para atingir seus objetivos (LaGREGA *et al.*, 2001):

- Absorção;

- Adsorção;
- Desintoxicação, conseqüência das reações químicas e físico-químicas que reduzem a toxicidade do metal, tais como reações de oxidação ou redução, formação de compostos inorgânicos ou complexação com substâncias orgânicas;
- Macroencapsulamento;
- Microencapsulamento e
- Precipitação.

A despeito de serem técnicas distintas, a solidificação e a estabilização são empregadas freqüentemente em conjunto, pois combinam resíduos e ou solo e ou lodo com agente de tratamento para imobilizar física e quimicamente os contaminantes contidos em tais materiais (USEPA, 2000). LaGrega *et al.* (2001) consideram a estabilização/solidificação como uma solução de remediação mais permanente do que outras alternativas. Segundo Mulligan *et al.* (2001), os métodos de descontaminação de metais têm se concentrado em processos na fase sólida, tal como a estabilização/solidificação, devido à baixa mobilidade dos poluentes.

Diversos tipos de agente ligantes podem ser utilizados nos processos de estabilização e solidificação, entretanto, as características dos contaminantes presentes no solo, sejam orgânicos e ou inorgânicos, determinarão a escolha do(s) ligante(s) a ser(em) utilizado(s). Dentre os agentes que já comprovaram sua efetividade para a estabilização/solidificação de material contaminado com metais pesados, incluem-se (LaGREGA *et al.*, 2001; USEPA, 2000; MULLIGAN *et al.*, 2001):

- Cimento: efetivo, sob determinadas condições, para todos os metais pesados, mas a presença de compostos orgânicos pode interferir no processo de hidratação do cimento, o que refletirá na resistência mecânica do material solidificado;
- Pozzolana⁶: efetividade demonstrada para *Cd*, *Cr* e *Pb*;
- Material termoplástico (asfalto, betume, polietileno, polipropileno etc): efetividade demonstrada para *As*, *Cr* e *Cu*. A presença de compostos orgânicos no solo contaminado demanda a coleta e o tratamento dos vapores produzidos durante o processo e
- Polímeros orgânicos: efetividade demonstrada para *As*.

⁶ Material de origem piroclástica, encontrado na região de Pozzuoli (Itália), que se mistura com cal e se emprega como cimento hidráulico (HOUAISS e VILLAR, 2001).

2.5.2.2 Vitrificação

A vitrificação é uma tecnologia de tratamento baseada no uso de energia calorífica, obtida através da energia elétrica, para promover a fusão do material contaminado, seja solo, sedimento ou resíduo industrial. Desta forma, a mobilidade do contaminante é reduzida devido à formação de um material vítreo, normalmente um óxido.

Esta tecnologia possui alto custo, porém é aplicável ao tratamento de uma grande variedade de solos contaminados por múltiplos poluentes, tendo sido utilizada em casos em que as alternativas de tratamentos disponíveis são poucas (LaGREGA *et al.*, 2001; FREEMAN e HARRIS, 1995; MULLIGAN *et al.*, 2001).

A vitrificação do solo é obtida mediante a passagem de uma corrente elétrica, através de uma malha de eletrodos instalados em uma determinada profundidade e arranjo, no solo contaminado. A corrente elétrica aplicada aquece o solo a temperaturas de 1600°C a 2000°C, o que é suficiente para fundir a grande maioria dos minerais presentes, e obtém-se como produto final um bloco sólido quimicamente inerte (FREEMAN e HARRIS, 1995; MULLIGAN *et al.*, 2001).

Durante este processo, o aumento da temperatura pode volatilizar e ou destruir contaminantes orgânicos ou espécies metálicas voláteis, tais como *Hg*. Neste caso é necessário o tratamento dos gases emitidos.

Caso o solo a ser tratado esteja muito seco, ele pode não prover condutância suficiente e, então, será necessário construir uma trincheira com lascas de grafite e vidro entre os eletrodos para promover um maior fluxo inicial de corrente.

Por outro lado, não é conveniente aplicar a vitrificação para solos saturados, pois isto demandaria o rebaixamento do lençol freático ou uma maior necessidade de energia para promover a fusão do material.

A profundidade da contaminação no solo é outro fator limitante, pois a técnica tem mostrado resultados até a profundidade de 5,8 m (LaGREGA *et al.*, 2001; FREEMAN e HARRIS, 1995).

2.5.3 Redução da toxicidade e ou mobilidade

Processos químicos e ou biológicos podem ser usados para alterarem a forma do metal contaminante com o intuito de reduzir sua toxicidade e ou mobilidade.

2.5.3.1 Tratamento químico

O emprego de tratamentos que utilizam reações químicas pode ser designado inicialmente para reduzir a toxicidade ou mobilidade de metais pesados. Os três tipos de reações que podem ser usados para este propósito são a oxidação, a redução e a neutralização.

A oxidação química altera o estado de oxidação do íon metálico através da perda de elétrons. Dentre os agentes oxidantes comerciais disponíveis incluem-se o permanganato de potássio ($KMnO_4$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hipoclorito de sódio ($NaOCl$) e gás cloro. Já, as reações de redução alteram o estado de oxidação do íon metálico com a adição de elétrons. Os reagentes redutores comercialmente disponíveis incluem metais alcalinos (Na , K), dióxido de enxofre (SO_2), sais de sulfito (SO_3^{2-}), sulfato ferroso ($FeSO_4$). A alteração do estado de oxidação dos metais pela oxidação ou redução pode desintoxicar, precipitar ou solubilizar metais pesados (NRC, 1994).

A neutralização química é usada para ajustar o equilíbrio do pH de águas subterrâneas e ou solos ácidos ou básicos. Este procedimento pode ser usado para precipitar sais metálicos insolúveis, ou na preparação dos processos de redução ou oxidação química.

Tratamentos químicos podem ser realizados *ex situ* ou *in situ*. Entretanto, os agentes químicos a serem utilizados para tratamentos *in situ* devem-se ser cuidadosamente selecionados a fim de evitar contaminações futuras na área.

Essa tecnologia é frequentemente usada como forma de pré-tratamento para as tecnologias de Estabilização e Solidificação.

2.5.3.2 Barreiras permeáveis reativas

As barreiras permeáveis reativas são empregadas para remover contaminantes na zona saturada por meio da degradação, transformação, precipitação ou adsorção do soluto alvo durante o fluxo de água através de trincheiras permeáveis, as quais contêm materiais reativos (VIDIC e POHLAND, 1996).

Existem vários métodos disponíveis para a instalação de barreiras permeáveis reativas, alguns dos quais empregam a construção de barreiras de lodo para criar cortinas permeáveis reativas. Na zona reativa pode-se fazer uso de processos físicos, químicos e biológicos, ou uma combinação destes para tratar a contaminação. O fluxo de água subterrânea através da

parede pode ser reforçado pela indução de um gradiente hidráulico na direção da zona de tratamento ou pela canalização do fluxo da água em direção a zona de tratamento (NRC, 1994).

Diversos tipos de barreiras têm sido avaliados para capturar metais pesados contidos em águas subterrâneas. Entre os materiais investigados para compor as barreiras incluem-se zeólitas, hidróxiapatita, ferro elementar, e calcário (VIDIC e POHLAND, 1996).

Em geral, dois tipos de disposição das barreiras predominam quando sua instalação é exigida. Aquela cujas barreiras ocupam toda a extensão da pluma e aquela onde são usados anteparos laterais que canalizam a pluma através da seção que contém o material reativo. A configuração com anteparos é geralmente escolhida quando há plumas muito extensas ou quando os contaminantes estão distribuídos de forma heterogênea.

Suthersan (1999) aponta esta tecnologia como uma alternativa eficiente para os metais *Pb*, *Cr*, *Zn* e *Ni*.

2.5.3.3 Tratamento biológico

Tecnologias que utilizam tratamentos biológicos são comumente aplicadas para remediação de contaminantes orgânicos, porém, ultimamente, elas têm se destacado na aplicação da remediação de metais pesados, ainda que na maioria dos casos elas tenham sido conduzidas em escalas piloto e de bancada (SCHNOOR e DEE, 1997).

Tratamentos biológicos exploram processos biológicos naturais que permitem certos microorganismos e plantas contribuir para a remediação de metais. Estes processos ocorrem através de uma variedade de mecanismos, como a adsorção, reações de oxidação e redução, e metilação (MEANS e HINCHEE, 1994).

A seguir serão abordadas, sinteticamente, as principais tecnologias que utilizam sistemas biológicos de tratamento.

a) Fitorremediação

A fitorremediação é a tecnologia baseada no emprego de espécies vegetais capazes de capturar, transportar, armazenar e imobilizar elementos químicos durante seu ciclo de vida. Os elementos capturados pelas plantas restringem-se à sua fração biodisponível, que é passível de ser transportada pelas raízes das plantas durante os processos de nutrição destas.

O armazenamento dos elementos químicos dá-se nas fibras, podendo-se concentrar em maiores quantidades em determinadas partes da planta (raiz, caule, folha), o que depende das características do composto químico e da espécie vegetal utilizada no processo de tratamento (MULLIGAN *et al.*, 2001).

A resistência para sobreviver em solos contaminados com altos teores de metais e a habilidade de removê-los desta matriz são características naturais ou geneticamente modificadas que certas espécies vegetais exibem e são a essência da fitorremediação, que, em última análise, é apenas mais uma transferência e concentração de metais e não uma solução definitiva para o problema.

São características gerais da fitorremediação (USEPA, 2001):

- Indicada para sítios com baixa a moderada dispersão de metais e com solo capaz de suportar o crescimento de plantas;
- A aplicação é limitada à profundidade da zona de raiz da planta e
- Requer muito tempo quando comparada com outras tecnologias.

Os principais mecanismos de ação utilizados pelas plantas, sobre os quais se apóiam a fitorremediação de solos contaminados com metais, incluem (EVANKO e DZOMBAK, 1997; MULLIGAN *et al.*, 2001):

- Fitoextração: emprega plantas hiperacumuladoras para remover metais de solos por absorção nas raízes e nos brotos da planta. Para uma planta ser considerada uma hiperacumuladora, ela deve possuir a habilidade de reter 0,1% de cromo, cobalto, cobre ou níquel, ou 1% de zinco, manganês correspondente ao seu peso em base seca. Os brotos superficiais podem ser removidos e, subsequentemente, dispostos de maneira adequada ou, então, tratados para recuperar os metais;
- Fitoestabilização: envolve o uso de plantas capazes de tolerar elevadas concentrações de metais para limitar a mobilidade e biodisponibilidade de metais em solos. Esta tecnologia pode ser usada como uma estratégia de contenção temporária do contaminantes até que outra tecnologia possa ser desenvolvida, ou como forma de tratamento em locais onde outras tecnologias não seriam economicamente viáveis;
- Rizofiltração: emprega plantas, cujas raízes sejam capazes de concentrar e precipitar os metais sob formas menos tóxicas em suas raízes. Esta tecnologia é usada preferencialmente para tratar água contaminada do que solos, sendo mais eficiente para grandes volumes de água com baixo nível de contaminação. Em geral, plantas terrestres são mais eficientes do que as aquáticas, pois elas desenvolvem sistemas radiculares mais longos e fibrosos, os quais

promovem maiores superfícies de interação. *Wetlands* é uma forma de rizofiltração que se demonstra como um tratamento eficiente para águas residuárias contaminadas por metais.

- Fitovolatilização: emprega plantas capazes de remover metais do solo, como *Se*, *Hg*, compostos orgânicos voláteis e eliminá-los de seus tecidos durante a evapotranspiração.

Segundo Mulligan *et al.* (2001), a fitorremediação é uma tecnologia em desenvolvimento, mas pode ser útil para a remediação de solos contaminados com baixos teores de metais, que possam ser tratados em longo prazo. Para estes autores, dentre os problemas desta tecnologia que ainda precisam ser resolvidos incluem-se: melhorar o acúmulo de metais nas plantas e o desenvolvimento de técnicas de extração para determinação de metais na massa vegetal.

b) Biolixiviação

A biolixiviação pode ser definida como a dissolução de metais de sua fonte mineral por certos organismos de ocorrência natural ou como o uso de microrganismos para modificar o estado de oxidação química destes elementos, de modo que estes possam ser extraídos de um material, quando a água é filtrada através dele (ATLAS e BARTHA, 1997). Esta tecnologia pode ser conduzida *in situ* ou *ex situ* para contribuir com a remoção de metais em solos.

O primeiro setor a se beneficiar do conhecimento sobre a biolixiviação foi a mineração, pois permitiu-lhe ampliar a extração de metais nobres, embora ela tenha sido praticada inconscientemente na Europa desde o Império Romano (BRANDL *et al.*, 2001). Apesar de a biolixiviação poder ser aplicada para a extração de muitos metais, dentre os quais: cádmio (*Cd*), chumbo (*Pb*), cobalto (*Co*), cobre (*Cu*), estanho (*Sn*), magnésio (*Mg*), níquel (*Ni*), prata (*Ag*), ouro (*Au*) e urânio (*U*), apenas *Au*, *Cu*, *Ni* e *U* são industrialmente recuperados de rejeitos ou de minério bruto.

2.5.4 Separação física

A separação física é um processo *ex situ* que separa as partículas mais grosseiras do contaminante da matriz do solo, utilizando-se de certas características do metal e do solo.

Esse processo que opera baseado no tamanho e densidade da partícula, e nas propriedades de superfície e magnéticas do solo contaminado.

As tecnologias que utilizam o processo de separação física são mais eficazes quando o metal está sob a forma de partículas descontínuas no solo. É um processo frequentemente usado como forma de pré-tratamento para reduzir a quantidade de material contaminante que requer um tratamento subsequente (ROSETTI, 1993).

Existem diversas tecnologias disponíveis que aplicam processos de separação física para solos contaminados com metais pesados, dentre elas o rastreamento, classificação, concentração gravimétrica, separação magnética e da flotação por espuma.

O rastreamento separa o solo contaminado de acordo com o tamanho da partícula através da passagem deste em uma peneira com aberturas de tamanho específico. Partículas de tamanhos inferiores às aberturas passam através da peneira enquanto as maiores são rejeitadas, entretanto, a separação nem sempre é completa. O rastreamento pode ser conduzido de forma estacionária ou em movimento usando processos secos ou com fluxo de água (SMITH *et al.*, 1995).

A classificação envolve a separação de partículas baseada na velocidade com que elas afundam na água (hidroclassificação) ou “caem” no ar. A hidroclassificação é mais comum para solos contaminados com metais e pode ser realizada usando-se classificadores hidráulicos mecânicos (ROSETTI, 1993).

A concentração gravimétrica apóia-se na gravidade em uma ou mais forças (centrífuga, por exemplo) que podem ser aplicadas para separarem partículas com base nas diferenças de densidade. A concentração gravimétrica do contaminante pode ser alcançada com o uso de hidrociclone, concentrador espiral ou mesa agitadora (ROSETTI, 1993).

A separação magnética sujeita partículas a um forte campo magnético com o uso de eletroímãs ou filtros magnéticos e apóia-se à propriedades magnéticas dos minerais para a separação. Esta tecnologia é capaz de recuperar uma grande variedade de minerais, sendo bem sucedida quando empregada para separar minerais férricos dos não-férricos (ALLEN e TORRES, 1991).

A flotação por espuma emprega colunas de água que liberam bolhas de ar, as quais se aderem às partículas do contaminante durante sua ascendência, removendo as partículas de um tamanho específico mediante o extravasamento da espuma produzida na coluna. Nesta tecnologia o material, geralmente uma lama, que contém os metais é inserido na parte inferior da coluna. Durante a flotação os metais pesados podem se agregar as bolhas de ar ou

permanecerem na lama, enquanto outros minerais são removidos pelas bolhas (ROSETTI, 1993).

2.5.5 Extração

Áreas contaminadas com metais pesados podem ser remediadas com o uso de tecnologias desenvolvidas para extrair a fração contaminante *in situ* ou *ex situ*. A extração dos metais pesados pode ser efetuada estabelecendo-se contato do solo contaminado com uma solução contendo agentes químicos (lavagem de solos *ex situ* e *in situ*), por processos eletrocinéticos, ou por processo térmico.

2.5.5.1 Tratamento eletrocinético

A tecnologia de remediação eletrocinética consiste na aplicação de uma corrente elétrica de baixa densidade, da ordem de mA/cm³, no solo contaminado para mobilizar os contaminantes na forma de espécies carregadas, partículas ou íons. A corrente é aplicada inserindo-se eletrodos na subsuperfície. O princípio desta tecnologia apóia-se na condutividade natural do solo (devido à presença de água e sais) para efetuar a migração de íons e partículas através do solo. Íons metálicos com carga positiva migram para o eletrodo carregado negativamente, enquanto ânions metálicos migram para o eletrodo de carga positiva.

O tratamento eletrocinético empenha-se para concentrar os contaminantes a uma solução ao redor dos eletrodos. Desta forma, os contaminantes podem ser removidos desta solução por uma série de processos, tais como galvanoplastia nos eletrodos, precipitação nos eletrodos, complexação com resinas de troca iônicas, ou por bombeamento e tratamento da água subterrânea (SMITH *et al.*, 1995).

O tratamento eletrocinético é mais aplicável a solos saturados com baixas taxas de fluxo de água subterrânea e de permeabilidade moderada a baixa. A eficiência da remoção do metal por esta tecnologia é influenciada pela concentração do contaminante, o tipo, estrutura e interface química do solo.

2.5.5.2 Dessorção térmica

A dessorção térmica é uma técnica *ex situ*, que utiliza energia calorífica para aquecer solo e ou resíduo contaminado até obter a volatilização de compostos orgânicos, água, e metais de baixo ponto de sublimação. Um sistema de arraste com gás ou vácuo transporta o material volatilizado para um sistema de tratamento de gases, que remove os contaminantes através de processos físicos e ou químicos.

De acordo com a temperatura do forno, os processos de dessorção podem ser agrupados em dois grupos: de alta temperatura, 320° a 560°C, e de baixa temperatura, 90° a 320°C (FREEMAN e HARRIS, 1995; MULLIGAN *et al.*, 2001).

Embora a dessorção térmica seja uma tecnologia eficiente para a remoção de compostos orgânicos, sua eficiência para a remoção de metais é limitada, exceto para o Hg e o Pb. A temperatura utilizada no processo geralmente não oxida os metais presentes no meio contaminado; outra fonte de interferência é a presença de compostos clorados, que podem afetar a volatilização de alguns metais, como o Pb, por exemplo. Portanto, esta tecnologia não é uma alternativa para a remediação de áreas exclusivamente contaminadas por metais, todavia, pode ser aplicada em áreas contaminadas com compostos orgânicos e metais e, neste caso, poderá ocorrer a remoção parcial de espécies metálicas com baixo ponto de sublimação.

A conduta desta tecnologia é geralmente precedida de tratamentos físicos de separação, os quais promovem uma seleção do tamanho ótimo de partículas, que serão tratadas pela dessorção térmica.

As emissões geradas durante esse processo de remediação devem ser tratadas, sendo a adsorção em carvão ativado, uma das alternativas empregadas (WATTS, 1997).

2.5.5.3 Lavagem de solos

A lavagem de solos é uma tecnologia de remediação baseada em princípios de extração química praticada *in situ* ou *ex situ*. No idioma inglês a diferença entre os processos se inicia na escrita, sendo que o termo *soil washing* é utilizado quando o processo é conduzido *ex situ*, enquanto o termo *soil flushing* é utilizado para o processo *in situ*. É importante ressaltar esta diferença para que não se faça confusão, pois a mesma diferença não ocorre no idioma português, sendo que o termo “lavagem de solos” é usado para ambos os processos.

a) Lavagem de solos *ex situ*

A lavagem de solos *ex situ* é uma tecnologia que requer a escavação do solo antes do tratamento químico. Este tratamento envolve a adição de agentes químicos extratores que reagem com o contaminante e promovem a sua lixiviação da matriz do solo (ELLIOT e BROWN, 1989; ELLIS e FOGG, 1985; TUIN e TELS, 1990). A fração líquida contendo os contaminantes é separada do solo, resultando em uma fase sólida com baixa ou mesmo ausente de contaminação. Em geral, são empregadas tecnologias de remediação que promovem a separação de partículas mais grosseiras do solo contaminado como forma de tratamento prévio a lavagem de solos *ex situ*, com o intuito de concentrar as partículas de frações finas, as quais possuem ligações mais fortes com os contaminantes (ALLEN e TORRES, 1991).

2.5.6 Lavagem de solos *in situ*

A seguir, são apresentados os principais conceitos sobre a tecnologia de remediação lavagem de solos *in situ*, sobre a qual se assenta a investigação científica proposta neste trabalho.

Esta tecnologia de remediação é praticada para mobilizar contaminantes em solos ou sedimentos através da lixiviação do material contaminante até a zona saturada. A mobilização dos contaminantes pode ser realizada pela a injeção de água ou uma solução que contenha um agente quelante ou solubilizante (NRC, 1994). Essa solução, também denominada de solução extratora, pode ser aplicada via alagamento, aspersão, galeria de lixiviação lateral e ou poços de injeção (USEPA, 1996).

Após o contato com o material contaminado e carreamento do contaminante para a zona saturada, a solução passa a ser recalçada com o emprego de métodos de bombeamento e tratamento (*pump-and-treat*) para disposição adequada ou tratamento e reuso. Via de regra, essa tecnologia é aplicada onde ocorre uma zona de baixa permeabilidade subjacente à pluma de contaminação, o que previne a infiltração dos contaminantes no aquífero.

Neste sentido, é fundamental o conhecimento da hidrologia local, assim como garantir que o sistema de drenagem colete e recalque toda a água contaminada. A Figura 4 ilustra, esquematicamente, um sistema de lavagem de solos *in situ*.

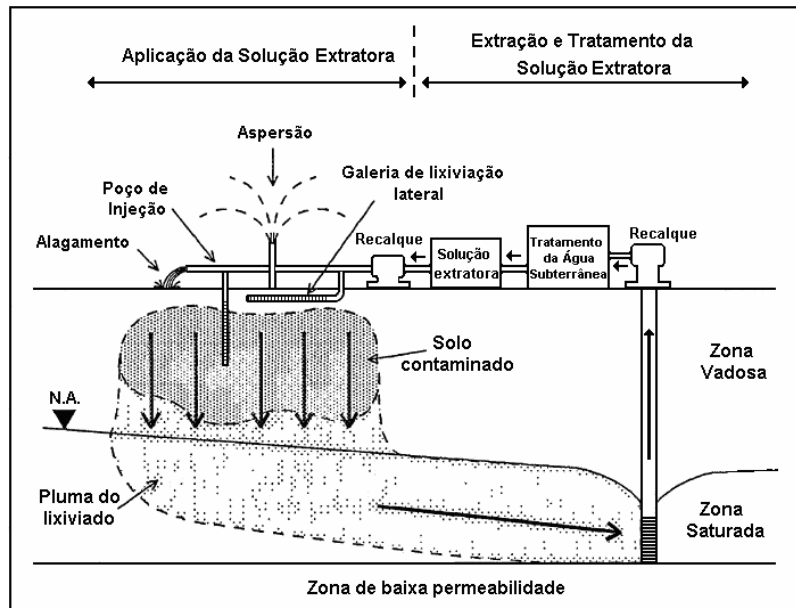


Figura 4. Esquema do processo de remediação por lavagem de solos *in situ*.

Fonte: adaptado de WMRC (1993).

Segundo Roote (1997), uma ampla variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos pode ser tratada através da tecnologia lavagem de solos *in situ*. Entre os orgânicos listados estão os compostos orgânicos voláteis (COVs), compostos orgânicos semivoláteis (COSVs), bifenilos policlorados (BPCs), compostos de fase líquida não aquosa (NAPLs), pesticidas halogenados, dioxinas, furanos, cianetos e corrosivos. Quanto aos inorgânicos incluem-se os metais, cianetos e contaminantes radioativos.

Embora essa técnica possa ser utilizada para a remoção de diversos contaminantes, a viabilidade de sua aplicação está vinculada a alguns parâmetros físicos e químicos do solo. Dentre eles destacam-se a permeabilidade, a textura, a porosidade, o conteúdo de água, o carbono orgânico, a capacidade de troca catiônica e o pH (ROOTE, 1997).

Solos com condutividade hidráulica (K_0) inferiores a $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ podem exigir muito tempo para a infiltração da solução de lavagem e, portanto, inviabilizar o uso da tecnologia. Solos com K_0 superiores a $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ são considerados ideais para o emprego desta tecnologia (MULLIGAN *et al.*, 2001; FREEMAN e HARRIS, 1995; ROOTE, 1997).

Para aumentar a mobilidade e o transporte de íons metálicos em solos, alguns pesquisadores propõem o uso de ácidos fortes tais como ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) devido a sua capacidade em lixiviar metais fortemente ligados ao solo contaminado (CLINE e REED, 1995; NEALE *et al.*, 1997; VAN BENSCHOTEN *et al.*, 1997). Entretanto, essas soluções químicas provocam distúrbios nas

propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Por esta razão, pesquisadores têm avaliado a eficiência de soluções que produzem menores danos às propriedades do solo do que as soluções de ácidos fortes, como, por exemplo, os agentes quelantes.

Agentes quelantes, tais como EDTA, nitrilotriacético (NTA), dietilenotriaminopentaacético (DTPA) mostraram ser eficientes na remoção de metais pesados adsorvidos em solos (HONG e PINTAURO, 1995). Agentes quelantes são macromoléculas que se ligam a íons de metais polivalentes formando duas ou mais ligações coordenadas ou uma combinação de ligações coordenadas e iônicas. Quando em contato com os metais ligados às partículas do solo, os sítios de ligação dos agentes quelantes “seqüestram” o metal que está adsorvido ao solo. E, caso o agente quelante possua uma afinidade maior do que o solo para complexar o metal, este pode sofrer solubilização.

Segundo Peters e Shem (1992), a escolha de um agente ligante para mobilizar metais pesados em solos deve considerar os seguintes aspectos:

- Os ligantes devem ser capazes de formarem complexos com metais ao longo de uma ampla faixa de pH;
- A biodegradabilidade do metal-complexo deve ser baixa para prevenir liberação dos metais dentro dos poros do solo;
- Os complexos resultantes devem ter baixa afinidade com as superfícies do solo ou devem não ser adsorvíveis por estas;
- O ligante, na medida do possível, deve apresentar baixa toxicidade e baixo impacto negativo no meio ambiente;
- Os reagentes devem apresentar baixa relação custo-eficácia.

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é um agente quelante sintético muito conhecido na indústria (fotográfica, têxtil e fabricação de papel) e utilizado em ciências do solo para diferentes propósitos. Ultimamente, esse composto orgânico tem sido proposto e estudado para aumentar a eficiência da remoção de metais pesados em solos, devido a sua capacidade de formar fortes ligações com cátions metálicos.

A formação de quelatos dos íons metálicos com EDTA é dependente do pH do meio. De maneira geral, portanto, o abaixamento do pH do meio tende a prejudicar a formação de complexos de EDTA com íons metálicos. Contudo, a extensão desse prejuízo depende da magnitude da constante de formação do quelato em consideração. Quelatos com constantes de formação elevadas como Cu^{2+} são estáveis mesmo em condições de pH baixo. No sentido oposto, a elevação do pH também pode afetar a formação de quelatos e o equilíbrio de

precipitação/dissolução dos hidróxidos dos cátions metálicos envolvidos. Se a tendência de precipitação de um cátion metálico for elevada, um quelato metálico será destruído devido à formação de um hidróxido de baixa solubilidade.

Ocorre que o EDTA apresenta a desvantagem de ser um composto pouco solúvel. Entretanto, seu sal dissódico $Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$ (ou simplesmente Na_2EDTA), o qual possui disponibilidade comercial, é solúvel em água (Figura 5). Diferentemente do EDTA, esse sal forma somente quatro ligações covalente com os cátions metálicos e mantém os grupos amina protonados mediante valores de pH inferiores a 12.

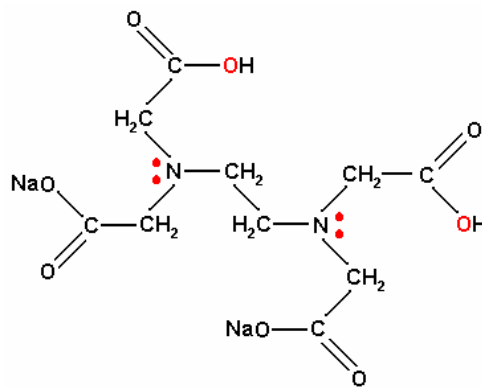


Figura 5. Molécula de EDTA dissódico ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$); em vermelho os elementos oxigênio e nitrogênio que compartilham elétrons.

2.5.6.1 Lavagem de solos *in situ* a nível de bancada

Existem vários estudos na literatura que se propuseram em avaliar a eficiência do Na_2EDTA e outros agentes químicos na remoção de metais pesados em solos. A seguir, são apresentados alguns desses estudos, mais recentes, que aplicaram o conceito da tecnologia lavagem de solos *in situ* a nível de bancada por meio de ensaios de lixiviação em coluna. A descrição de informações como: concentração de Na_2EDTA , concentração do metal contaminante, origem da contaminação (artificial ou natural), textura do solo e eficiência da remoção foi preferencial, tendo em vista o embasamento teórico fornecido por elas no desenvolvimento deste trabalho.

Reed *et al.* (1996) investigaram a aplicação de soluções de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), Na_2EDTA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e $CaCl_2$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) através de ensaios de lixiviação em colunas

preenchidas com solo de textura franco-arenosa artificialmente contaminado (605 mg Kg^{-1}) por *Pb*. As eficiências na remoção de *Pb* para *HCl*, *Na₂EDTA* e *CaCl₂* encontradas foram de 85%, 100% e 78%, respectivamente.

A aplicação da solução de *Na₂EDTA* ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5,5) através de colunas de lixiviação em três solos com partículas menores que 2,0 mm e de texturas diferentes por Wasay (1998) resultou em distintos rendimentos após 20 volumes de poros. Para um solo de textura franco-argilosa a solução possibilitou a extração de 11, 31, 20 e 95% dos metais *Cr*, *Mn*, *Hg* e *Pb*, respectivamente. O mesmo procedimento foi conduzido para um solo de textura franca e os percentuais de remoção para *Cd* e *Pb* foram de 93 e 97%, respectivamente. Ainda, neste mesmo trabalho, esse agente quelante produziu rendimentos na remoção de *Cd*, *Cu*, *Pb* e *Zn* da ordem de 98, 94, 99,6 e 87%, respectivamente, após a aplicação de 11 volumes de poros em um solo de textura franco-argilo-arenosa.

Em experimentos conduzidos em colunas de lixiviação por Di Palma *et al.* (2007), constatou-se que o aumento da concentração de *Na₂EDTA* de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ resultou em um significativo acréscimo no rendimento da extração de *Cu*, contido em um solo artificialmente contaminado (1272 mg Kg^{-1}). Após a lixiviação de 13 volumes de poros com solução aquosa de *Na₂EDTA*, o rendimento foi de 53 e 83,6% para concentrações de $0,01$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ desse agente quelante, respectivamente. Estes autores verificaram também que a redução do pH da solução de 8 para 5, resultou em uma elevação do rendimento da extração do metal, de 60% para 83,6%. Ainda, uma importante constatação feita por estes autores é de que elevadas concentrações testadas para esse agente quelante ($0,1$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$) produziram incrementos de somente 6% na remoção do metal.

Tsang *et al.* (2007) fizeram uso de *Na₂EDTA* nas concentrações 10^{-4} ; 10^{-3} e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para lixiviar *Cu* em colunas contendo um solo de textura franco-arenosa artificialmente contaminado (1003 mg Kg^{-1}) e com partículas menores que 2,0 mm. A aplicação de 10 volumes de poros da solução com concentração de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ do ácido extraiu mais de 90% do *Cu*, enquanto as concentrações de 10^{-3} e $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, cerca de 45 e 10%, respectivamente.

Baseado em estudos em coluna de lixiviação, Moore e Matsumoto (1993) investigaram a eficiência da remoção de *Pb* com três reagentes, *HCl* ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), *Na₂EDTA* ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e *CaCl₂* ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A concentração inicial do metal no solo estudado era de 600 mg Kg^{-1} . Os resultados indicaram que a lavagem com *HCl*, *Na₂EDTA* e *CaCl₂* removeram 96, 93 e 78% de *Pb*, respectivamente.

2.6 Gerenciamento de áreas contaminadas

O gerenciamento de uma atividade pode ser entendido como um conjunto de procedimentos ou critérios adotados, cuja finalidade é o conhecimento, controle e a melhoria contínua de um processo.

De acordo com Cetesb e GTZ (2001, p.14), o processo de gerenciamento de áreas contaminadas envolve

Atuação interdisciplinar, interinstitucional e integral dos órgãos competentes no trato do problema ambiental gerado pelas áreas contaminadas, inclusive dos procedimentos institucionais e técnicos, o quadro normativo-legal e o sistema financeiro.

Do ponto de vista técnico, o gerenciamento de áreas contaminadas visa reduzir, para níveis aceitáveis, os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente em decorrência de exposição às substâncias provenientes das áreas contaminadas, por meio de um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos decorrentes da contaminação, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas (CETESB, 2001).

É oportuno acrescentar que esse processo, além de definir as formas de intervenção, deve também propiciar a definição de metas de remediação, técnica e economicamente viáveis, visando a sustentabilidade das soluções.

Os modelos de gerenciamento de áreas contaminadas adotados pelos diferentes países não são exatamente iguais, devido ao fato de cada um adequar-se a sua realidade, mas esses modelos apresentam critérios bastante semelhantes.

O sistema de gerenciamento das áreas contaminadas dos Estados Unidos da América (EUA), por exemplo, aplica uma sistemática racional de avaliação e priorização, conforme as etapas seguintes:

- Avaliação preliminar e investigação local: quando são desenvolvidas atividades de investigação das condições locais para avaliar o potencial de liberação de substâncias perigosas que possam impor riscos à saúde humana e ao meio ambiente e fornecer dados básicos para a priorização das áreas contaminadas, que é a etapa seguinte;
- Priorização de áreas contaminadas: nesta etapa é utilizado um mecanismo, denominado *Hazard Ranking System* (HRS), que gera uma pontuação para cada área e a ordena em uma lista de priorização, com base nos dados levantados na etapa anterior, conforme os riscos existentes e/ou que representam para a saúde humana e para o ambiente, de modo a identificar as áreas que não necessitam de estudos em mais detalhes;

- Preparação da Lista Nacional de Prioridades (NPL): é a lista dos principais locais cadastrados para possível remediação em longo prazo, a qual constitui uma base para a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) identificar quais áreas são candidatas ao financiamento pelo *Superfund*⁷ e informar ao público em geral e também aos potenciais responsáveis quais áreas necessitam ser remediadas;
- Investigação da remediação e estudo de viabilidade: consiste na caracterização detalhada da área de estudo, determinação da natureza e extensão da contaminação, avaliar e selecionar as melhores alternativas para remediação da área;
- Registro das decisões: é a documentação pública que explica quais alternativas de remediação poderão ser utilizadas nos locais indicados na NPL e que utilizarão recursos do *Superfund*;
- Projeto de remediação e implementação da remediação: consiste na preparação das especificações técnicas do projeto de remediação e a sua efetiva implementação;
- Lista de conclusão dos serviços: objetiva facilitar a comunicação sobre o andamento e o sucesso dos projetos de remediação, sendo que são incluídas nesta lista as áreas que foram recuperadas e podem ser eliminadas da NPL, ou aquelas cujo processo de remediação está na fase apenas de monitoramento, não implicando em obras construtivas;
- Pós-conclusão dos serviços: assegura ações de responsabilidade do *Superfund* para proteção da saúde humana e do meio ambiente. Nesta etapa são incluídas ações de responsabilidade de longo prazo, operação e manutenção, controle institucional, revisão quinqüenal, otimização de remediação e exclusão da NPL.

Na Alemanha, o modelo preconizado pelo Conselho Consultivo Ambiental (SRU) é dividido em três etapas principais:

- Identificação: realização de inventário e levantamentos de dados históricos de ocupação da área;
- Avaliação de risco: orientação para investigação da área, investigação detalhada, avaliação detalhada e por fim avaliação de risco;
- Remediação e monitoramento: plano de remediação, medidas de proteção ou de restrições, monitoramento.

Rodrigues Júnior (2003) considera que o gerenciamento das áreas contaminadas no Brasil é incipiente devido à falta de regulamentações específicas e de instrumentos de apoio,

⁷ Fundo de crédito financeiro norte americano provido para recuperação de áreas contaminadas com substâncias tóxicas.

assim como de uma metodologia comum aplicada para todas as esferas administrativas, que possa propiciar um gerenciamento de forma permanente e sustentada.

Nesse contexto, destaca-se a metodologia de gerenciamento de áreas contaminadas do Estado de São Paulo, que já possui algumas diretrizes e regulamentações para a orientação deste processo.

2.6.1 Metodologia de gerenciamento de áreas contaminadas no Estado de São Paulo

O projeto de cooperação técnica firmado entre a Cetesb e a Agência de Cooperação Técnica Alemã (GTZ), iniciado com o cadastro das áreas contaminadas e o desenvolvimento de um procedimento de priorização dessas áreas, forneceu as bases para a elaboração de um sistema de gerenciamento de áreas contaminadas do Estado de São Paulo, divulgado por Cetesb (2001) no “Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas”, cujo objetivo é otimizar recursos técnicos e econômicos.

A metodologia proposta neste manual fundamenta-se em etapas sequenciais, em que a informação obtida em cada etapa é a base para a execução da etapa posterior, traduzindo-se em progressivas caracterizações cada vez mais específicas e complexas, exigindo um maior grau de detalhamento do local avaliado (CETESB, 2001). Essa metodologia é composta pelo processo de identificação, com o objetivo principal de localizar as áreas contaminadas, e pelo processo de recuperação, cujo objetivo é a adoção de medidas corretivas para recuperação das áreas (Figura 6).

O processo de identificação de áreas contaminadas é constituído de quatro etapas: definição da região de interesse, identificação de áreas potencialmente contaminadas, avaliação preliminar e investigação confirmatória.

Na etapa de definição da região de interesse são definidos os limites da região a ser estudada considerando os principais bens a proteger.

Na etapa da identificação de áreas potencialmente contaminadas são identificadas às áreas existentes na região de interesse onde são ou foram manipuladas substâncias, cujas características físico-químicas, biológicas e toxicológicas possam causar perigo⁸. As áreas

⁸ De acordo com a Decisão n°. 103/2007/C/E de 22 de junho de 2007 da Diretoria Plena da Cetesb, perigo é toda situação em que esteja ameaçada a vida de indivíduos/populações ou a segurança do patrimônio público ou privado, compreendendo, dentre outras, a possibilidade de ocorrer as seguintes situações: incêndios; explosões; episódios de exposição aguda a agentes tóxicos, reativos ou corrosivos; migração de gases para ambientes confinados e semi-confinados, cujas concentrações possam causar explosão; comprometimento de estruturas em geral; contaminação de águas superficiais ou subterrâneas utilizadas para abastecimento público ou dessedentação de animais; e contaminação de alimentos.

identificadas nessa etapa entram no cadastro de áreas contaminadas, recebendo a classificação de áreas potencialmente contaminadas (AP).

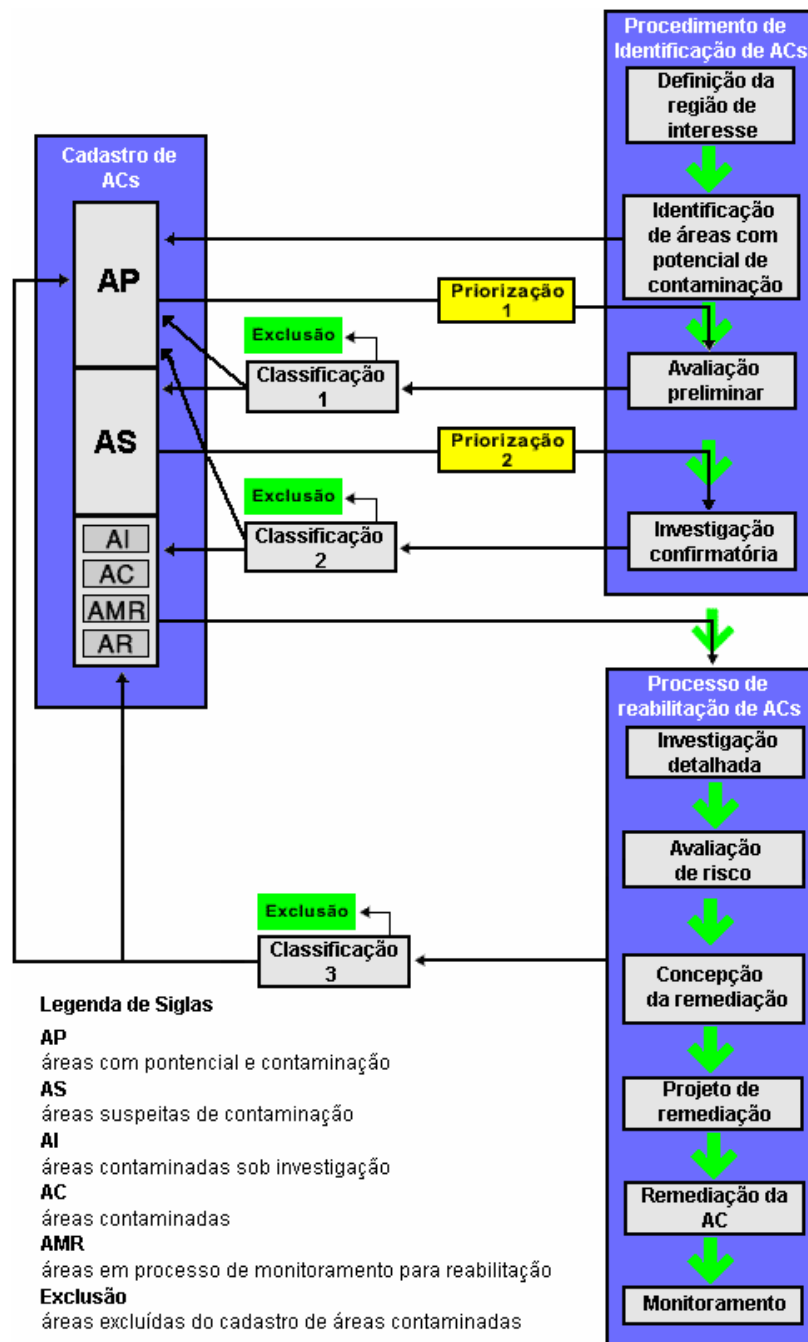


Figura 6. Fluxograma das etapas do Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2009).

A execução da etapa de priorização 1 visa selecionar, por meio dos critérios definidos a seguir, dentre as APs identificadas, aquelas nas quais as etapas seguintes do gerenciamento de áreas contaminadas deverão ser realizadas. Aplicado o critério de priorização, caberá à Cetesb indicar as APs prioritárias.

A priorização das APs poderá ser realizada utilizando-se, total ou parcialmente, os critérios listados a seguir:

- APs indicadas como fontes prioritárias pela Cetesb;
- APs localizadas em região onde ocorreu ou está ocorrendo mudança de uso do solo;
- APs localizadas em região com evidências de contaminação regional de águas subterrâneas;
- APs cuja atividade for considerada prioritária para o licenciamento renovável pela Cetesb.

Em determinadas situações a Cetesb pode exigir a realização de investigação confirmatória de APs prioritárias.

A etapa da avaliação preliminar é um diagnóstico inicial das áreas potencialmente contaminadas. A execução desta etapa possibilita estabelecer o modelo conceitual e verifica a necessidade da adoção de medidas emergenciais. O término desta etapa possibilita uma nova classificação para a área, a qual pode permanecer como AP, ser identificada como área suspeita de contaminação, AS, ou ser excluída do cadastro em função das evidências quanto a sua não contaminação.

A etapa de priorização 2 somente será executada pela Cetesb quando considerada necessária a priorização de áreas identificadas na avaliação preliminar, podendo utilizar-se do “Sistema de Pontuação”, contido na seção 7100 do “Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas” (CETESB, 2001).

A etapa de investigação confirmatória encerra o processo de identificação e seu objetivo principal é confirmar ou não a existência de contaminação nas áreas suspeitas, identificadas na etapa de avaliação preliminar. As AS avaliadas na etapa de investigação confirmatória podem receber nova classificação. Aquelas classificadas como áreas contaminadas, AC, deverão ser incluídas no processo de recuperação.

O processo de recuperação é constituído de seis etapas.

A etapa de investigação detalhada é primeira do processo de recuperação e tem o objetivo de quantificar a contaminação.

Na etapa seguinte, denominada avaliação de risco, é realizada uma quantificação do risco à saúde da população exposta aos contaminantes provenientes de Áreas Sob Investigação (AIs).

A terceira etapa consiste na concepção da remediação em que são selecionadas dentre as várias opções de técnicas existentes, as possíveis, apropriadas e legalmente permissíveis para o caso considerado.

A seguir, na etapa de projeto de remediação são apresentadas medidas de remediação a serem implantadas, junto a um memorial técnico e descritivo, os resultados de ensaios pilotos eventualmente realizados para seu dimensionamento, as plantas e seções, o cronograma de implementação e de operação do sistema, os programas de monitoramento e de segurança dos trabalhadores e da vizinhança.

Na quinta etapa, o sistema de remediação é implantado e operado, devendo-se apresentar periodicamente relatórios da eficiência e eficácia a Cetesb. Atingida as metas de remediação, o responsável legal deverá comunicar à Cetesb desativação do sistema de remediação e dar início ao monitoramento, que constitui na última etapa. A partir dos resultados obtidos nesse monitoramento, a área poderá ser classificada como Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação (AMR).

2.6.1.1 Valores de intervenção baseados em cenários de exposição

A Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional de avaliação da contaminação de solo e a estabelecer níveis de intervenção, considerando a multifuncionalidade do solo, ou seja, as funções de agricultura, ecologia, transporte, suprimento de água potável etc. O passo inicial foi dado em 1983 com a elaboração de uma lista que continha concentrações de risco à saúde para vários contaminantes em solo. Esta lista servia como guia para avaliação de locais contaminados e ficou mundialmente conhecida como “Lista Holandesa” ou “Lista ABC”.

Após sucessivas reformulações, o Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda (VROM) publicou em 1994 uma nova lista de valores orientadores, elaborados com base em conhecimentos científicos, incluindo a modelagem matemática de avaliação de riscos e considerando a variação da porcentagem de matéria orgânica e argila do solo (RIVM, 2008).

O método holandês de avaliação dos riscos oferecidos por contaminações de solos é amplamente conhecido, aceito e seguido por diversos países, inclusive o Brasil. Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, muitas empresas de consultoria ambiental que atuam no Estado de São Paulo têm apresentado

relatórios, utilizando a lista holandesa para avaliar a necessidade de intervenção em áreas contaminadas.

No Brasil os valores orientadores para solo mais recentes são os da Cetesb, que se refere ao artigo 1º da Decisão de Diretoria nº. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. De acordo com esse artigo, os valores orientadores são definidos e têm a sua utilização como segue:

- Valor de Referência de Qualidade (VRQ) é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como “limpo”⁹, ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

- Valor de Prevenção (VP) é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizada para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder ao monitoramento dos impactos decorrentes.

- Valor de Intervenção (VI) é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, quando considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial. Em caso de existir mais de um tipo de uso e ocupação do solo na área em estudo, consideram-se os valores de intervenção do cenário mais restritivo. Para a água subterrânea, os valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, de 25 de Março de 2004, do Ministério da Saúde, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde (OMS) de 2004, ou calculados segundo adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões.

⁹ Para CETESB (2001) um solo pode ser considerado “limpo” quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural.

É importante ressaltar que a área suspeita de contaminação é classificada como área contaminada sob investigação quando existe constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos valores de intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

Os valores orientadores adotados pela Cetesb, órgão ambiental fiscalizador no Estado de São Paulo, para o elemento cobre são apresentados a seguir no Quadro 3.

Quadro 3. Valores orientadores de cobre para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.

| Substância | Valores Orientadores | | | | | Água Subterrânea ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|------------|-------------------------------|-----------|----------------------------|-------------|------------|---|
| | Solos (mg kg^{-1}) | | | | | |
| | Referência de Qualidade | Prevenção | Intervenção | | | |
| | | | Agrícola APM _{ax} | Residencial | Industrial | |
| Cobre | 35 | 60 | 200 | 400 | 600 | 2000 |

3. MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento sistemático da etapa experimental deste trabalho pode ser representado por um fluxograma que contém as principais atividades para a realização da pesquisa, conforme ilustra a Figura 7.

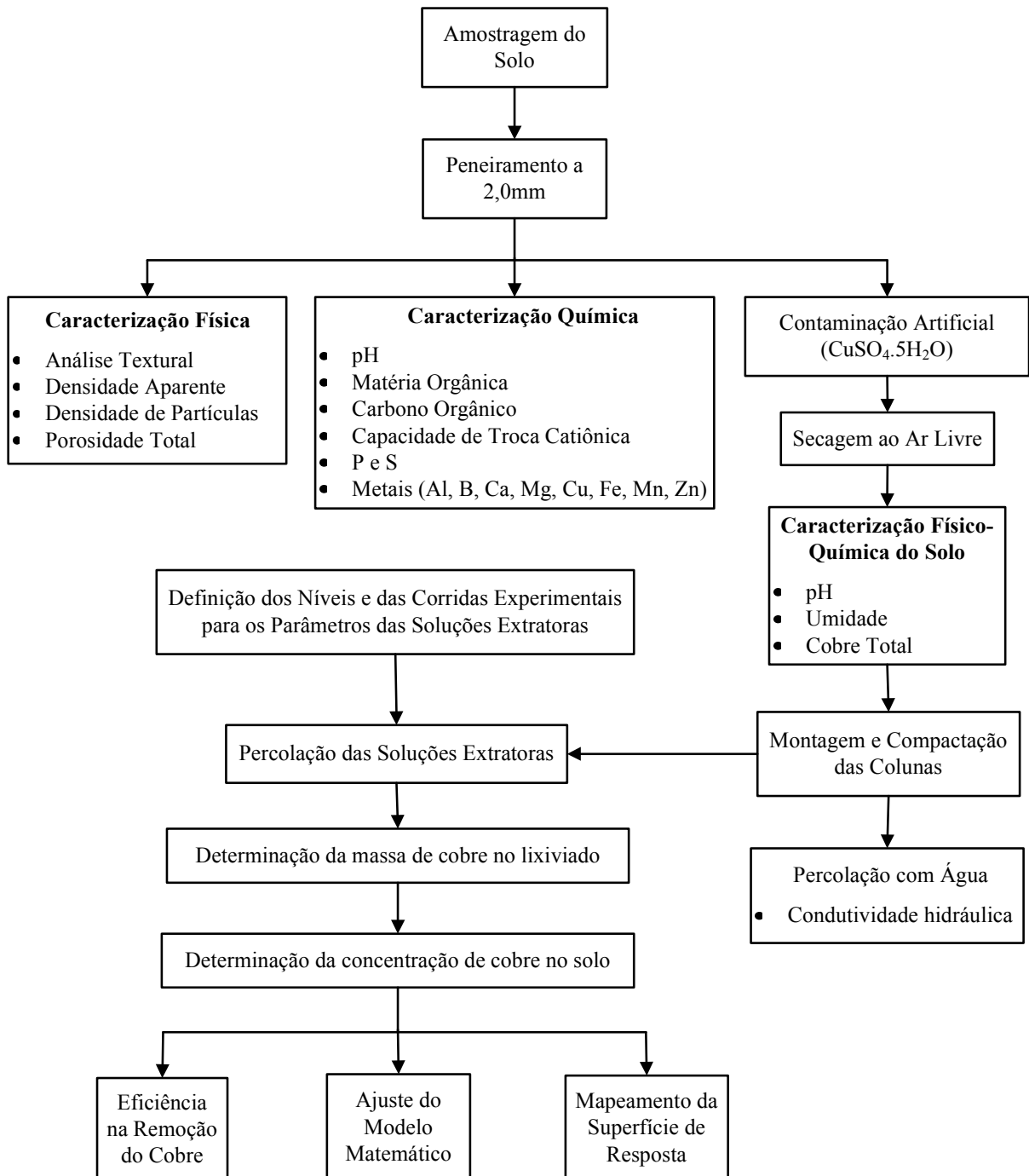


Figura 7. Fluxograma das principais etapas desenvolvidas na pesquisa.

3.1 Caracterização físico-química do solo

Os procedimentos analíticos descritos a seguir e os ensaios em coluna, que serão descritos mais adiante, foram realizados no Laboratório de Solos do Centro Regional Universitário de Espírito Santo do Pinhal (UNIPINHAL), Espírito Santo do Pinhal, Estado de São Paulo.

O solo utilizado foi classificado como um Neossolo Flúvico Regolítico Distrófico, segundo Embrapa (2006), proveniente de fragmentos de rochas graníticas, gnaisses, migmatitos e micaxistos.

O critério de seleção deste tipo de material para estudo baseou-se na relação de ocorrência deste solo com a sua localização (próxima a cursos d'água), considerando a grande probabilidade dele estar sujeito à contaminação por metais pesados, principalmente em virtude da instalação de indústrias de elevado potencial poluidor, que visam a disposição de resíduos sólidos e águas residuárias em corpos d'água. Outro fator preponderante para a escolha deste solo foi a sua aparente textura grosseira, que muito provavelmente, resulta em valores de condutividade hidráulica viáveis para aplicação dos conceitos da tecnologia de remediação lavagem de solos *in situ*. Sendo assim, foram coletados cerca de 50 kg desse solo, a montante da cidade de Andradas-MG, mais precisamente na latitude 22°05'16'' Sul e longitude 46°33'57'' Oeste, às margens do rio Jaguari-Mirim, que após ser seco ao ar livre, peneirado a 2,0 mm e homogeneizado, procedeu-se com a retirada de amostras para análises físicas e químicas.

Seguindo métodos descritos em Embrapa (1997) foram realizadas as seguintes análises físicas:

- Análise textural pelo método do densímetro ou método do hidrômetro;
- Densidade aparente pelo método da proveta;
- Densidade de partículas pelo método do balão volumétrico; e,
- Porosidade total, determinada indiretamente através da relação entre densidade aparente e densidade de partículas.

As análises químicas de rotina foram conduzidas para avaliar os principais parâmetros do solo que influenciam o processo de remediação lavagem de solos *in situ*, bem como para assegurar que o material de trabalho não possui contaminação por elementos que influenciem demasiadamente a extração do cobre pelo EDTA.

Para análise de pH, foi utilizada solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, na relação 1:2,5 (solo: solução); o Ca, Mg, K e P foram extraídos com resina trocadora de ânions e avaliados por espectrofotometria de absorção atômica (Ca, Mg e K) e colorimetria (P). O teor de enxofre (S) foi determinado pelo método turbidimétrico proposto por Vitti (1989).

A acidez potencial (H+Al) foi determinada por meio de solução SMP e quantificada em potenciômetro; na análise do carbono orgânico (C.O.) foi usado o método de oxidação por bicromato de sódio, conforme metodologia proposta por Raij *et al.* (1987). A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi determinada indiretamente pela soma das bases trocáveis (Ca, Mg e K) com a acidez potencial (H+Al).

A quantificação do teor de matéria orgânica (M.O.) foi realizada a partir da determinação do teor de C.O. e sua posterior conversão através do fator de *van Bemmelen* (1,724), com base no pressuposto de que a matéria orgânica do solo contém 58% de carbono orgânico.

A extração de Boro (B) foi em solução de BaCl_2 aquecida em forno microondas e as de Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) foram através de solução DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + trietanolamina (TEA) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,3, conforme metodologia desenvolvida por Lindsay e Norvell (1978) e utilizada na metodologia do Sistema IAC de análise de solo (ABREU *et al.*, 2001).

As características físicas e químicas do solo descritas anteriormente são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 1 e 2, sendo que as acompanhadas de desvio padrão foram realizadas em triplicata.

Tabela 1. Propriedades físicas do solo.

| Propriedades analisadas | | Valores |
|--|-------------------|-----------------|
| Areia grossa (%) | (2,0 – 0,2 mm) | 71,9 |
| Areia fina (%) | (0,2 – 0,05 mm) | 13,4 |
| Silte (%) | (0,05 – 0,002 mm) | 9,7 |
| Argila (%) | (< 0,002 mm) | 5,0 |
| Classificação textural | | Arenoso |
| Densidade aparente (g cm^{-3}) | | $1,52 \pm 0,01$ |
| Densidade de partículas (g cm^{-3}) | | $2,56 \pm 0,03$ |
| Porosidade total (%) | | 40,6 |

Tabela 2. Propriedades químicas do solo.

| Propriedades analisadas | Valores |
|--|-------------|
| pH (CaCl ₂) | 5,3± 0,06 |
| M.O. (g kg ⁻¹) | 3,29± 0,66 |
| C.O. (g kg ⁻¹) | 1,91± 0,38 |
| P (g kg ⁻¹) | 21,06± 1,32 |
| S (g kg ⁻¹) | 2,63± 0,72 |
| Ca (mmol _c kg ⁻¹) | 5,92± 1,97 |
| Mg (mmol _c kg ⁻¹) | 1,65± 0,33 |
| K (mmol _c kg ⁻¹) | 2,37± 1,30 |
| Al (mmol _c kg ⁻¹) | 1,10± 0,38 |
| H + Al (mmol _c kg ⁻¹) | 7,46± 0,38 |
| CTC (mmol _c kg ⁻¹) | 16,81± 1,02 |
| Metais pesados (mg kg ⁻¹) | |
| B | 0,07± 0,03 |
| Cu | 0,50± 0,04 |
| Fe | 24,67± 2,96 |
| Mn | 7,67± 0,10 |
| Zn | 0,69± 0,03 |

3.2 Contaminação artificial do solo com cobre

A contaminação artificial do solo com cobre foi conduzida com a inoculação de 2300 mL de água destilada deionizada contendo 41,6 g de sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) em 10 kg de solo previamente seco e peneirado a 2,0 mm. A homogeneização desse material foi realizada por 48 horas com o auxílio de uma batedeira industrial ajustada a 120 rpm, conforme proposto por Di Palma e Ferranteli (2005) (Figura 8). Dessa forma, procurou-se obter um solo com a concentração aproximadamente de 1200 mg Cu^{2+} kg⁻¹, correspondente a duas vezes o valor de intervenção para um cenário de exposição industrial.

Após este procedimento o solo foi transferido para um recipiente plástico, no qual permaneceu por 45 dias para secagem ao ar livre.

Antes de prosseguir com os ensaios em coluna, foram retiradas três amostras de 50 g para uma nova caracterização físico-química de propriedades de interesse, cujos valores obtidos se encontram na Tabela 3.

O teor total de cobre foi determinado por extração com ácido nitroperclórico ($HNO_3 - H_2O_2$), conforme metodologia da USEPA (1986), Método 3050. A determinação foi em

espectrofotômetro de absorção atômica por atomização em chama de ar-acetileno Perkin Elmer (ANEXO 1). O pH foi determinado em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, na relação 1:2,5 (solo: solução) e a umidade pelo método da estufa descrito em Stancati *et al.* (1981).



Figura 8. Batedeira industrial utilizada para homogeneizar a contaminação de *Cu* no solo.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas de interesse do solo artificialmente contaminado.

| Propriedades analisadas | Valores |
|-----------------------------------|--------------------|
| pH (CaCl_2) | $4,40 \pm 0,01$ |
| <i>Cu</i> (mg kg^{-1}) | $1257,3 \pm 19,88$ |
| Umidade (g kg^{-1}) | $3,34 \pm 0,58$ |

3.3 Planejamento de experimentos

O planejamento de experimentos é uma alternativa usada para se definir um teste, ou uma série de testes, nos quais são realizadas alterações planejadas nas variáveis ou fatores de entrada do processo ou sistema, que permitem identificar e avaliar os efeitos das mudanças na variável de saída, também denominada resposta (Figura 9). É uma ferramenta que busca, basicamente, satisfazer dois grandes objetivos: a maior precisão estatística possível na resposta e o menor custo.

Uma estratégia comumente utilizada quando existe mais de um fator é a de modificar um fator por vez. A razão para o uso freqüente desta estratégia deve-se a sua praticidade que não pode ser entendida como a configuração experimental mais adequada.

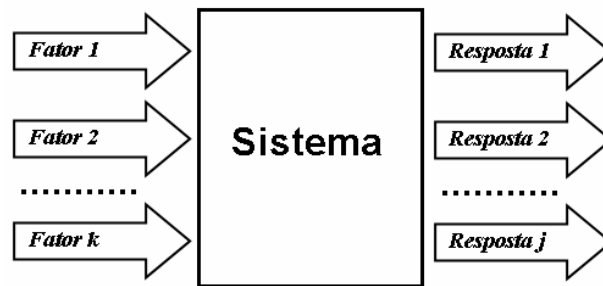


Figura 9. Representação de um sistema com variáveis de entrada (fatores) e saída (respostas).

Fonte: Adaptado de Barros Neto *et al.* (2003).

Segundo Moen *et al.* (1999) existem duas grandes deficiências em estudar um fator de cada vez. A primeira é que geralmente existem interações entre os fatores sob estudo, as quais não são relevadas por esta estratégia. Entende-se por interação o efeito que um fator pode gerar na resposta dependendo do nível ou presença de algum outro fator.

A segunda deficiência é que estudar cada fator separadamente é ineficiente. Como cada fator é modificado por vez, os dados previamente coletados no estudo de outros fatores são deixados de lado, e novos dados são coletados.

Um dos objetivos do planejamento experimental é a otimização do número de ensaios a ser realizado (COLEMAN e MONTGOMERY, 1993; BOX *et al.*, 1978).

Uma das técnicas de planejamento experimental mais conhecida é a do planejamento fatorial, em que cada fator k envolvido se apresenta em diferentes níveis. Assim, na presença de k fatores, cada um com e níveis tem-se e^k corridas experimentais a serem realizadas.

O planejamento fatorial é indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, pois o número de corridas é elevado quando existem muitos fatores sendo estudados. Em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável, e^k , são investigadas.

No experimento fatorial completo, cada possível combinação dos níveis dos fatores precisa ser testada para se determinar o quanto o fenômeno em estudo é afetado por cada fator. Desta forma, o número de experimentos aumenta geometricamente com o número de fatores (e^k), de modo que este planejamento não é usualmente prático quando estão envolvidos números relativamente grandes de fatores. Para evitar elevados custos com a realização de grandes números de experimentos, usam-se outros planejamentos experimentais, tais como o fatorial fracionado (frações de experimentos completos), os planejamentos ortogonais de Taguchi e os planejamentos de Plackett e Burman, os quais demandam menores

números de experimentos do que os fatoriais completos, contudo asseguram informações relevantes e confiáveis (NEVES *et al.*, 2002; SCHULTZ, 2003).

Segundo Montgomery (1997), vários casos de planejamento fatorial são importantes, visto que são amplamente usados em pesquisas científicas e também porque formam a base de outros planejamentos de considerável valor prático.

Neste trabalho foi utilizado o planejamento composto central, o qual possui um planejamento fatorial como base e será apresentado a seguir.

3.3.1 Planejamento composto central

O caso mais simples do experimento fatorial é o 2^k , em que cada k fator está presente em apenas dois níveis. Na prática, um experimento com k fatores em dois níveis realiza 2^k observações da variável resposta.

Entretanto, o modelo matemático que representa o planejamento fatorial (2^k) não permite indicar os valores ótimos dos fatores ou variáveis independentes para uma determinada resposta analítica, pois nestes planejamentos os fatores são estudados preferencialmente em dois níveis, e planejamentos em dois níveis descrevem somente linhas e não curvas. Quando as medidas são realizadas em três ou mais níveis, curvas são obtidas e neste caso, o ponto ótimo pode ser calculado (ACHCAR, 1995; LUNDSTEDT *et al.*, 1998; MASSUMI *et al.*, 2002).

Um planejamento fatorial clássico em três níveis é o 3^k , considerado conveniente caso existam até três fatores em experimentação (KAMINARI, 2002). Uma configuração bastante útil para situações em que não se conhece a localização do ponto ótimo dentro da região de interesse antes do experimento ser conduzido é o planejamento rotável (BOX e HUNTER, 1957). Esse tipo de planejamento possibilita a mesma precisão na estimativa do valor da resposta para qualquer que seja a direção tomada na busca do ponto ótimo dentro de uma região esférica $S(\alpha)$ de raio α (MYERS e MONTGOMERY, 1995).

A classe de planejamento rotável mais usada para ajustar modelos que compreendam efeitos de primeira ordem (linear), de interação e de segunda ordem (quadrático) é o planejamento composto central. Este planejamento possui uma configuração cubo + estrela (Figura 10), que consiste em um experimento fatorial clássico de dois níveis (2^k) a uma distância ± 1 do ponto central, mais $2k$ pontos axiais (estrelas) a uma distância $\pm \alpha_1$ do ponto

central e n_c pontos centrais (BOX e WILSON, 1951). Os $2k$ pontos axiais são localizados em $(\pm \alpha_1, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm \alpha_1, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \pm \alpha_1, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, 0, \dots, \pm \alpha_1)$ e pontos centrais n_c em $(0, 0, 0, \dots, 0)$, onde α_1 é dado pela expressão desenvolvida por Box e Wilson (1951):

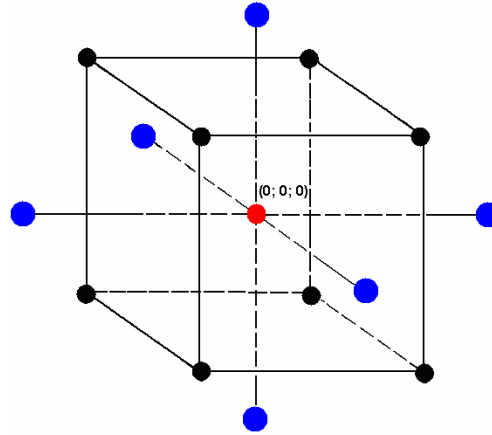


Figura 10. Planejamento composto central para três fatores. As esferas pretas compõem a parte fatorial (cubo), as azuis a parte axial (estrela) e a vermelha o ponto central.

$$\alpha_1 = (2^k)^{\frac{1}{4}} \quad (2)$$

em que k é o número de fatores e os pontos axiais no planejamento são utilizados para garantir que o experimento seja rotável. Segundo Box e Draper (1987), com esse ponto (axial) é possível estimar os parâmetros do modelo da superfície de resposta.

Um experimento rotável promove certo esforço para produzir uma estabilidade na variância da estimativa $(N \text{ Var}[\hat{y}(x)]/\sigma)$ ao longo da região experimental. Entretanto, a singular presença de um planejamento rotável não implica em uma estabilidade na região experimental. Segundo Myers e Montgomery (1995), estabilidade razoável da $(N \text{ Var}[\hat{y}(x)]/\sigma)$ pode ser conseguida com a realização de repetições no ponto central.

3.3.2 Planejamento experimental da pesquisa

A realização desta etapa envolveu a organização experimental da pesquisa. Foram selecionados três fatores, cuja revisão de literatura aponta como significativos na remoção de *Cu* quando os conceitos de aplicação da tecnologia de remediação lavagem de solos *in situ* estão envolvidos.

Os fatores selecionados para controle do processo de remediação foram concentração de Na_2EDTA , volume e pH da solução extratora. Desta forma, o valor calculado para α (sendo $k = 3$) foi de 1,68 e a composição da matriz experimental baseada no planejamento composto central rotável com duas repetições no ponto central configurou-se conforme descrita na Tabela 4. A composição desta matriz foi realizada com o auxílio do programa Statistica 8, um aplicativo do grupo *Statistical Analysis Software* (SAS) e está disposta no formato codificado.

Tabela 4. Matriz de planejamento composto central rotável codificada com duas repetições no ponto central.

| Corrida Experimental | Concentração de Na_2EDTA | Volume da Solução Extratora | pH da Solução Extratora |
|----------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | + 1 | + 1 | - 1 |
| 3 | 0 | + 1,68 | 0 |
| 4 | - 1 | - 1 | +1 |
| 5 | + 1,68 | 0 | 0 |
| 6 | - 1 | + 1 | - 1 |
| 7 | 0 | 0 | + 1,68 |
| 8 | 0 | - 1,68 | 0 |
| 9 | +1 | - 1 | - 1 |
| 10 | - 1,68 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | 0 | - 1,68 |
| 12 | + 1 | + 1 | + 1 |
| 13 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | + 1 | - 1 | + 1 |
| 15 | - 1 | - 1 | - 1 |
| 16 | - 1 | + 1 | - 1 |

Os valores originais referentes aos níveis $- 1,68, - 1, 0, + 1, + 1,68$ escolhidos para os fatores concentração de Na_2EDTA , volume e pH da solução extratora são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores originais escolhidos para os fatores em estudo.

| Fator / Variável | Nível | | | | |
|---|--------|-------|-------|-------|--------|
| | - 1,68 | - 1 | 0 | + 1 | + 1,68 |
| Concentração de Na_2EDTA (mol L ⁻¹) | 0,0098 | 0,020 | 0,035 | 0,050 | 0,0602 |
| Volume da Solução Extratora (VP) ⁽¹⁾ | 3,98 | 5,00 | 6,50 | 8,00 | 9,02 |
| pH da Solução Extratora | 2,98 | 4,00 | 5,50 | 7,00 | 8,02 |

NOTA: ⁽¹⁾ VP = volume de poros

Substituindo os valores codificados pelos originais escolhidos pôde-se compor a matriz experimental disposta na Tabela 6, para a qual as corridas experimentais foram conduzidas em triplicata, totalizando 48 corridas experimentais.

Tabela 6. Matriz de planejamento experimental da pesquisa.

| Corrida Experimental | Padrão da Combinação ⁽¹⁾ | Na_2EDTA (mol L ⁻¹) | Volume da Solução Extratora (VP) | pH da Solução Extratora |
|----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| 1 | 0 0 0 | 0,035 | 6,50 | 5,50 |
| 2 | ++ - | 0,050 | 8,00 | 4,00 |
| 3 | 0 A 0 | 0,035 | 9,02 | 5,50 |
| 4 | -- + | 0,020 | 5,00 | 7,00 |
| 5 | A 0 0 | 0,0602 | 6,50 | 5,50 |
| 6 | - + - | 0,020 | 8,00 | 4,00 |
| 7 | 0 0 A | 0,035 | 6,50 | 8,02 |
| 8 | 0 a 0 | 0,035 | 3,98 | 5,50 |
| 9 | + - - | 0,050 | 5,00 | 4,00 |
| 10 | a 0 0 | 0,0098 | 6,50 | 5,50 |
| 11 | 0 0 a | 0,035 | 6,50 | 2,98 |
| 12 | +++ | 0,050 | 8,00 | 7,00 |
| 13 | 0 0 0 | 0,035 | 6,50 | 5,50 |
| 14 | + - + | 0,050 | 5,00 | 7,00 |
| 15 | --- | 0,020 | 5,00 | 4,00 |
| 16 | - + + | 0,020 | 8,00 | 4,00 |

NOTA:

⁽¹⁾ a = - α e A = + α .

3.3.3 Ensaio em coluna de lixiviação

Para os ensaios de lixiviação foram utilizadas colunas de polietileno de vinila (PVC) com diâmetro interno de 2,8 cm e comprimento de 15,0 cm, as quais foram orientadas verticalmente e fixada com um suporte. Na base das colunas foi acoplado um fundo tipo “cap” também de PVC, contendo 5 furos de 0,2 cm de diâmetro para suportar o solo e permitir o fluxo da solução. Para suportar o solo e reduzir a turbidez do lixiviado, fixou-se sobre o fundo de PVC um papel filtro, cujos poros eram de diâmetro médio de $12,5 \mu\text{m}$.

O acondicionamento do solo nas colunas foi realizado através de pequenos incrementos até o total de 140,39 g. Essa massa de solo foi compactada utilizando-se o mesmo procedimento adotado por Embrapa (1997), para determinar densidade aparente de solos. A compactação foi conduzida de forma obter a mesma densidade aparente do solo ($1,52 \text{ cm}^{-3}$) apresentada na Tabela 1. Após a compactação do solo, fixou-se sobre a superfície do solo um papel filtro ($12,5 \mu\text{m}$), para evitar turbilhamento e desestruturação do solo durante a percolação da solução extratora. A Figura 11 mostra um esquema e uma parcial da realização dos ensaios.

O volume de poros na coluna foi estimado através da expressão (1) utilizada por Wasay (1998):

$$V_p = \frac{f}{100} \pi r^2 h \quad (1)$$

em que V_p é o volume de poros (mL), r é o raio interno da coluna (cm), h a altura do solo na coluna (cm) e f a porosidade total solo.

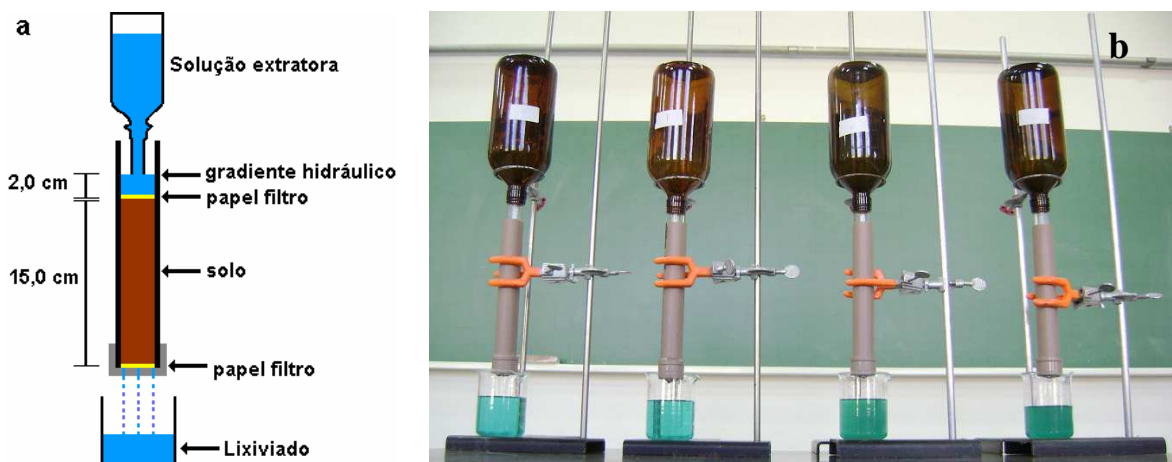


Figura 11. (a) Esquema e (b) ensaio de lixiviação em coluna.

As soluções extratoras foram preparadas com água destilada deionizada e aplicadas a uma carga hidráulica constante de 2,0 cm, o que visou simular uma aplicação via alagamento da tecnologia lavagem de solo *in situ*. Este mesmo arranjo foi utilizado por Šváb *et al.* (2007).

Os valores de pH 2,98 e 4,00 foram ajustados utilizando ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹ (H₂SO₄), enquanto que para os valores de pH 5,50, 7,00, e 8,02 adicionaram-se alíquotas de hidróxido de sódio 1,0 mol L⁻¹ (NaOH).

Os ensaios foram finalizados após 5 horas do início da percolação. Em seguida, procedeu-se com a coleta de uma amostra do lixiviado, que foi submetida à filtração em membrana com porosidade de 0,45 μm. O filtrado foi conduzido imediatamente para determinação de Cu em espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC, modelo 933 AA.

3.3.3.1 Concentração total de cobre no solo

A concentração total de Cu no solo das colunas após a percolação da solução extratora foi determinada pela seguinte expressão:

$$Cu = \frac{(Q_i - Q_{ext})}{M_s} \quad (2)$$

em que Cu é concentração total de cobre não removida do solo da coluna (mg Cu kg⁻¹), Q_i é a massa inicial de Cu total no solo da coluna (mg Cu), Q_{ext} é a massa de Cu extraída com a percolação da solução extratora, determinada no lixiviado (mg Cu) e M_s é massa de solo na coluna de ensaio (kg).

Os resultados obtidos para concentração total de Cu no solo nas 48 corridas experimentais foram inseridos no programa Statistica 8, onde receberam o devido tratamento estatístico.

3.3.3.2 Eficiência na remoção de cobre do solo

A eficiência na remoção de Cu do solo para cada corrida experimental foi calculada pela seguinte expressão:

$$R = \left(\frac{Q_i - Q_{ext}}{Q_i} \times 100 \right) \quad (3)$$

em que R é a eficiência de remoção do Cu total do solo (%).

3.3.3.3 Condutividade hidráulica

A condutividade hidráulica do solo foi determinada através da equação de Darcy-Buckingham para solos com estrutura deformada apresentada em Libardi (2005).

$$K_o = \frac{VL}{At(H_2 - H_1)} \quad (4)$$

em que V é o volume de água coletado, L é a altura do solo na coluna, A é a área da seção transversal do solo, t é o tempo decorrido após a coleta de uma amostra de volume V e $(H_2 - H_1)$ é a altura da carga hidráulica aplicada sobre a superfície do solo da coluna.

O valor médio obtido para condutividade hidráulica após cinco determinações sequenciais (15, 30, 45, 60, 75 minutos) foi de $9,26 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, com um desvio padrão de $3,94 \cdot 10^{-4}$.

3.4 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta, frequentemente encontrada na literatura como MSR (ou *Response Surface Methodology*, RSM, em inglês), foi introduzida, em 1951, pelos estatísticos George Edward Pelham Box e K. B. Wilson (BOX e WILSON, 1951). Segundo Tay e Butler (1999) e Myers *et al.* (1989) a MSR é um conjunto de técnicas de planejamento e análise de experimentos usados na modelagem matemática de respostas. O seu desenvolvimento está associado à necessidade de determinar as condições ótimas (ou níveis ótimos) dos fatores de controle que interferem na resposta de um processo ou sistema (MYERS *et al.*, 1989).

Embora o método tenha sido desenvolvido na década de 1950, a literatura que pesquisa o tema relata que, só a partir da década de 1980, a MSR passou a ser aplicada pelas empresas, principalmente a indústria japonesa e americana. Nas fábricas o método pode

contribuir na melhoria da qualidade dos produtos ou processos de fabricação, aumentar a produtividade e a reduzir o tempo de desenvolvimento de produtos, entre outros fatores (GUEDES, 1996).

O sucesso alcançado pelas indústrias motivou outros setores a conduzir (planejar) e analisar estatisticamente os experimentos. Entre as áreas do conhecimento em que é possível encontrar aplicações dessa metodologia pode-se citar: ciências biológicas (HAALAND, 1989; CORNELL, 1990), tecnologia de alimentos (BOX e DRAPER, 1987; MUNE *et al.*, 2008), ciências agrônomicas (SANCHES *et al.*, 1987), engenharia química (VEGLIÒ, 2000; LOPES, 2008), engenharia mecânica (GAO *et al.*, 2001; GALDAMÉZ, 2002), engenharia de remediação (AMORIM, 2000; SANTAMARÍA-FERNANDEZ *et al.*, 2002; GUARACHO, 2005) entre outras.

Na maioria dos estudos publicados, observa-se que os planejamentos experimentais desenvolvidos com o método envolvem a modelagem matemática de apenas uma resposta (REDDY *et al.*, 1998). Porém, é importante ressaltar que a MSR é um procedimento que pode ser aplicado na modelagem de problemas em que são observadas várias características de qualidade. Este método também é conhecido como otimização de multi-respostas (MYERS e MONTGOMERY, 1995; KHURI e CORNEL, 1987).

Segundo Box e Hunter (1957), as principais razões para estudar os problemas de um sistema com a MSR são:

- determinar quais são as condições dos fatores (x_1, x_2, \dots, x_k) que determinam o melhor valor para a resposta y ;
- necessidade de se conhecer as características da função resposta, que se aproxima das condições reais de operação dos sistemas.
- interesse em identificar o relacionamento entre os parâmetros e as respostas.

3.4.1 Modelagem da superfície de resposta

Os conceitos e as formulações apresentados a seguir dizem respeito às técnicas matemáticas envolvidas na modelagem da relação entre os parâmetros da solução extratora e a concentração total de cobre e foram baseados em livros textos sobre superfície de resposta como Box *et al.* (1978), Myers e Montgomery (1995) e Barros Neto *et al.* (2003).

A aplicação prática da MSR envolve necessariamente a construção de um modelo de aproximação para a melhor superfície de resposta. O modelo de aproximação baseia-se nos dados observados do sistema ou processo, constituindo-se no modelo empírico.

Seja um sistema ou processo que envolva uma variável dependente y , chamada de variável resposta, e várias variáveis independentes $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$, em que todas as variáveis consideradas no processo ou sistema são mensuráveis, a função matemática que descreve essa relação é:

$$y = f(\xi_1; \xi_2; \dots; \xi_n) + \varepsilon \quad (5)$$

em que ε representa o ruído branco ou erros aleatórios observados na resposta y . O valor esperado da resposta $E(y)$ é dado por:

$$E(y) = f(\xi_1; \xi_2; \dots; \xi_n) = \eta \quad (6)$$

sendo que a superfície representada por η é chamada de superfície de resposta.

Com relação as variáveis independentes ξ_n convém trabalhar com estas na forma codificada ou padronizada x_i , tendo em vista a influência da grandeza da(s) variável(is) sobre a resolução dos sistemas matriciais admitidas pela metodologia. Desta forma, se em algum estágio de uma investigação define-se a região de interesse para ξ_i como sendo $\xi_{i0} \pm S_i$, onde ξ_{i0} é o centro da região com escalonamento S_i , então é conveniente definir uma variável x_i equivalente de trabalho como:

$$x_i = \frac{\xi_i - \xi_{i0}}{S_i} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (7)$$

Em geral, assume-se, inicialmente, um modelo de regressão polinomial de baixa ordem (primeiro ou segundo grau), cuja relação entre a(s) variável(eis) x_i e a resposta y pode ser escrita como:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_1 x_i + \varepsilon_i \quad (8)$$

Neste caso, procura-se verificar se a variação da resposta em função dos fatores é bem modelada por uma superfície plana, conforme mostra a Figura 12.

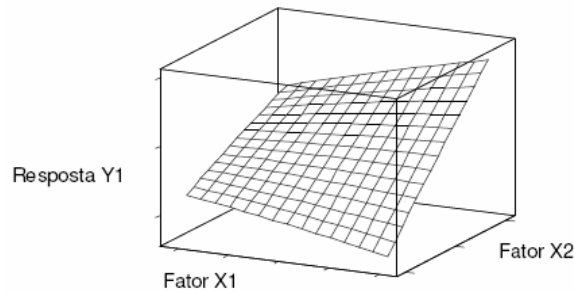


Figura 12. Superfície de resposta tridimensional plana.

Caso haja interação entre os fatores, pode-se aplicar o modelo:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_1 x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon_i \quad (9)$$

o qual introduzirá curvatura a superfície de resposta, como pode ser visto na Figura 13.

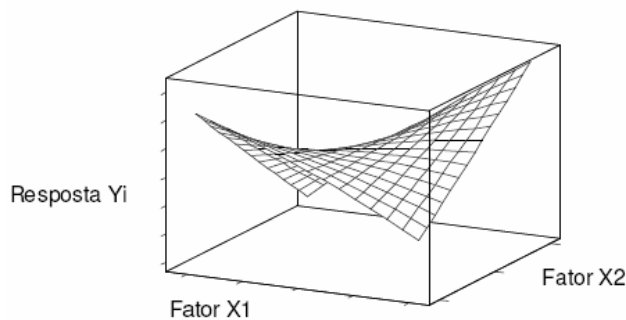


Figura 13. Superfície de resposta tridimensional não plana.

Entretanto, dependendo do caso em estudo, a curvatura da superfície de resposta pode ser suficientemente forte ao ponto do modelo de primeira ordem ser inadequado, mesmo quando há inclusão do termo de interação. Diante desta situação, emprega-se um modelo de segundo grau.

A solução destas equações, chamadas de equações dos mínimos quadrados normais, revela os mínimos quadrados dos coeficientes de regressão b_0, b_1, \dots, b_k . Estas equações podem ser resolvidas de maneira simples se expressas em notação matricial. Assim, o modelo, em termos de observações y , pode ser escrito da seguinte forma:

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (14)$$

em que

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_k \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_k \end{bmatrix}$$

Uma vez que se deseja encontrar o vetor dos estimadores dos mínimos quadrados, b , que minimiza:

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \varepsilon^t \varepsilon = (y - X\beta)^t (y - X\beta) \quad (15)$$

É possível notar que L pode ser expresso como:

$$L = y^t y - \beta^t X^t y - y^t X\beta + \beta^t X^t X\beta = y^t y - 2\beta^t X^t y + \beta^t X^t X\beta \quad (16)$$

visto que $\beta^t X^t y$ é uma matriz 1×1 , ou escalar, e sua transposta $(\beta^t X^t y^t) = y^t X\beta$ é o mesmo escalar. Como os estimadores de mínimo quadrado devem satisfazer:

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \beta} \right|_b = -2X^t y + 2X^t Xb = 0 \quad (17)$$

cuja simplificação da eq. (17) conduz a:

$$X^t Xb = X^t y \quad (18)$$

Multiplicando-se ambos os lados da equação (18) pela inversa da matriz $X'X$, obtém-se:

$$b = (X'X)^{-1}X'y \quad (19)$$

3.4.1.1 Análise de variância e teste de significância do modelo

Ao estabelecer um modelo de regressão para a resposta, ou para uma transformação da resposta, normalmente não se sabe, *a priori*, quais os termos que devem compor o modelo. Por esta razão, usa-se a análise da variância para testar hipóteses a respeito da importância de cada parâmetro existente no modelo proposto, assim como na análise dos resíduos provenientes dessa estimação. Os testes descritos a seguir pressupõem que os termos de erro seguem uma distribuição normal de probabilidade.

O teste mais geral é o teste F da análise da variância, que verifica a significância do modelo como um todo. A hipótese nula atesta que todos os coeficientes são nulos e, portanto, a sua rejeição é fundamental para que se continue trabalhando em termos da família de modelos estabelecida e dos fatores de entrada selecionados. A estatística deste teste é dada por:

$$F_0 = \frac{SQ_R/(p-1)}{SQ_E/(n-p)} \quad (20)$$

em que p é o número de parâmetros do modelo, n é o número de observações, SQ_R é a soma dos quadrados dos desvios dos valores previstos para variável resposta em relação a sua média global e, SQ_E é a soma dos quadrados dos desvios entre os valores observados e os previstos.

Sob a hipótese nula, F_0 possui uma distribuição F com $(p-1)$ graus de liberdade no numerador e $(n-p)$ graus de liberdade no denominador. Logo, o teste rejeita a hipótese nula se F_0 exceder $F_{\alpha,p-1,n-p}$, onde α é o nível de significância adotado (por exemplo, $\alpha = 0,05$) e $F_{\alpha,p-1,n-p}$ é a correspondente abscissa da distribuição F .

Nas situações em que o experimento possui replicações, ou seja, mais de um ensaio nas mesmas condições experimentais, torna-se possível realizar um teste estatístico para a

falta de ajustamento. O teste baseia-se na decomposição da soma de quadrado dos erros (SQ_E) em erro puro (SQ_{EP}) e falta de ajustamento (SQ_{faj}). Sejam:

M , o número de níveis distintos das variáveis independentes;

m , o número de replicações;

$n = Mm$;

p , o número de parâmetros do modelo;

\hat{y}_i ($i = 1, \dots, m$), o valor predito pela regressão em cada ponto experimental;

\bar{y}_i ($i = 1, \dots, m$), a média aritmética da resposta em cada ponto experimental;

$$SQ_{EP} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \text{ e}$$

$$SQ_{faj} = m \sum_{i=1}^M (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$$

A estatística do teste F é dada por:

$$F_0 = \frac{SQ_{faj}/(M - p)}{SQ_{EP}/(n - M)} \quad (21)$$

e o teste rejeita o modelo por falta de ajustamento quando $F_0 > F_{\alpha, M-p, n-M}$.

A significância de grupos de coeficientes também pode ser avaliada por um teste F . Este teste é importante para verificar, por exemplo, se existe necessidade de se considerar uma superfície de resposta quadrática. Nesta situação, consideram-se no modelo os termos lineares e testa-se se os coeficientes dos termos quadráticos podem ser admitidos como nulos. Para testar a hipótese nula de que o vetor de parâmetros β_1 , com r elementos, pode ser nulo, dado que o vetor β_2 já esteja contemplado no modelo, aplica-se a estatística:

$$F_0 = \frac{SQ_R(\beta_i/\beta_{ii})/r}{SQ_E/(n - p)} \quad (22)$$

em que $SQ_R(\beta_i/\beta_{ii})$ é o incremento na soma de quadrados devido à inclusão de β_1 . O teste rejeita a hipótese nula quando F_0 exceder $F_{\alpha, r, n-p}$.

Dividindo as somas quadráticas pelos seus respectivos números de graus de liberdade, obtêm-se as chamadas médias quadráticas (MQ). A seguir é apresentada no Quadro 4, uma síntese de uma análise da variância ($ANOVA$) típica:

Quadro 4. Análise da Variância (ANOVA).

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | Nº de g.l. | Média Quadrática |
|-------------------|--|------------|-------------------------------------|
| Regressão | $SQ_R = \sum_i^M \sum_j^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$ | $p - 1$ | $MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$ |
| Resíduos | $SQ_E = \sum_i^M \sum_j^n (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$ | $n - p$ | $MQ_E = \frac{SQ_E}{n - p}$ |
| Falta de ajuste | $SQ_{faj} = \sum_i^M \sum_j^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$ | $m - p$ | $MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$ |
| Erro puro | $SQ_{EP} = \sum_i^M \sum_j^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$ | $n - m$ | $MQ_{EP} = \frac{SQ_{EP}}{n - m}$ |
| Total | $SQ_T = \sum_i^M \sum_j^n (y_{ij} - \bar{y})^2$ | $n - 1$ | |

Pode-se, ainda, aplicar um teste mais específico para avaliar a significância de cada termo do modelo. A hipótese $H_0 : \beta_j = 0$ versus $H_1 : \beta_j \neq 0$, para algum $j = 1, \dots, p$, pode ser testada pela estatística:

$$t_0 = \frac{\hat{\beta}_j}{\sqrt{\hat{\sigma}^2 c_{jj}}} \quad (23)$$

em que c_{jj} é o elemento da diagonal de $(X^T X)^{-1}$ correspondente ao elemento β_j e $\hat{\sigma}^2 = SQ_E / (n - p)$.

A hipótese nula é rejeitada quando t_0 exceder $t_{\alpha, n-p}$ onde α é o nível de significância adotado e $t_{\alpha, n-p}$ é a correspondente abscissa da distribuição t de Student com $(n - p)$ graus de liberdade.

O intervalo de confiança para os coeficientes de regressão é dado por:

$$P(\hat{\beta}_j - t_{\alpha/2, n-p} \sqrt{\hat{\sigma}^2 c_{jj}} \leq \beta_j \leq \hat{\beta}_j + t_{\alpha/2, n-p} \sqrt{\hat{\sigma}^2 c_{jj}}) = 1 - \alpha \quad (24)$$

Os testes estatísticos são procedimentos bastante formais e, por isto, são bastante influenciados quando as suposições do modelo são violadas. A presença de valores

discrepantes, por exemplo, pode alterar totalmente os resultados dos testes. Neste sentido, abordagens gráficas podem ser usadas como alternativas ou complementos dos testes.

Dado o ajuste de um modelo, é comum avaliar a sua capacidade preditiva. Tradicionalmente, isto é feito pelo coeficiente de determinação R^2 , que fornece a proporção da variabilidade da resposta que pode ser explicada pelos fatores incluídos no modelo, admitindo correta sua forma.

Associado a este coeficiente, encontra-se o R^2 ajustado (R_{aj}^2), que considera o fato de que R^2 tende a superestimar a quantidade atual de variação contabilizada para a população. Também é fato que a inclusão de muitos termos no modelo de regressão aumenta substancialmente o valor de R^2 , sem haver, necessariamente, melhoria de informação na resposta. É por este motivo que o valor de R^2 ajustado é mais apropriado para se comparar modelos com diferentes quantidades de termos.

O valor de R^2 pode ser calculado com a aplicação da equação (24), tal que:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = 1 - \frac{SQ_E}{SQ_T} \quad (25)$$

em que $SQ_T = y^T y - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2}{n}$, ou seja, a soma de quadrados total.

O coeficiente de determinação ajustado (R_{aj}^2) é uma modificação que considera o número p de parâmetros incluídos no modelo. Observando-se a equação (26), nota-se que o valor ajustado decresce à medida que p aumenta.

$$R_{aj}^2 = 1 - \left(\frac{n-1}{n-p}\right)(1 - R^2) \quad (26)$$

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 Eficiência na remoção do cobre total do solo

Os valores de eficiência para a remoção do cobre total obtidos nas diversas corridas experimentais, os quais foram calculados através da equação (2), apresentada no capítulo anterior, estão dispostos na Tabela 7. Optou-se por apresentar as corridas experimentais com as respectivas eficiências obtidas na forma não codificada de modo a permitir uma visualização das condições originais utilizadas nos experimentos.

Tabela 7. Eficiência de remoção do cobre total do solo após a lixiviação em coluna.

| Corrida Experimental | Concentração de Na_2EDTA ($mol\ L^{-1}$) | Volume da Solução Extratora (VP) | pH da Solução Extratora | Eficiência (R) (%) | | | Média |
|----------------------|--|----------------------------------|-------------------------|------------------------|--------|--------|-------|
| | | | | Rep. 1 | Rep. 2 | Rep. 3 | |
| 1 | 0,035 | 6,50 | 5,50 | 67,5 | 64,3 | 70,2 | 67,3 |
| 2 | 0,050 | 8,00 | 4,00 | 87,2 | 88,1 | 86,5 | 87,2 |
| 3 | 0,035 | 9,02 | 5,50 | 75,6 | 79,4 | 77,1 | 77,3 |
| 4 | 0,020 | 5,00 | 7,00 | 37,5 | 36,5 | 39,0 | 37,6 |
| 5 | 0,0602 | 6,50 | 5,50 | 68,8 | 65,2 | 66,8 | 66,9 |
| 6 | 0,020 | 8,00 | 4,00 | 72,6 | 71,4 | 69,9 | 71,3 |
| 7 | 0,035 | 6,50 | 8,02 | 48,9 | 46,4 | 47,6 | 47,7 |
| 8 | 0,035 | 3,98 | 5,50 | 54,0 | 54,8 | 56,9 | 55,2 |
| 9 | 0,050 | 5,00 | 4,00 | 78,7 | 77,3 | 81,3 | 79,1 |
| 10 | 0,0098 | 6,50 | 5,50 | 35,8 | 36,9 | 36,2 | 36,3 |
| 11 | 0,035 | 6,50 | 2,98 | 86,1 | 83,7 | 85,4 | 85,1 |
| 12 | 0,050 | 8,00 | 7,00 | 63,4 | 61,1 | 62,5 | 62,3 |
| 13 | 0,035 | 6,50 | 5,50 | 65,2 | 66,2 | 69,4 | 66,9 |
| 14 | 0,050 | 5,00 | 7,00 | 52,4 | 49,5 | 53,7 | 51,9 |
| 15 | 0,020 | 5,00 | 4,00 | 54,4 | 55,6 | 52,1 | 54,0 |
| 16 | 0,020 | 8,00 | 7,00 | 54,0 | 56,5 | 55,3 | 55,3 |

Os resultados médios obtidos para a eficiência da remoção de cobre total estão no intervalo de 36,3 e 87,2%, sendo, portanto, amplo o intervalo de eficiência abrangido pelas

corridas experimentais adotadas. As taxas de menor e maior remoção de cobre total foram de 35,8% para a primeira replicata da corrida experimental 10 e de 88,1% para a primeira replicata da corrida experimental 2, respectivamente.

Pode-se observar que a menor eficiência média encontra-se na corrida experimental 10, cuja concentração de Na_2EDTA utilizada foi a menor, ou seja, correspondente ao ensaio no ponto axial inferior (-1,68) para este fator. Em oposição, a maior eficiência média foi observada na corrida experimental 2, cujo padrão da combinação dos fatores utilizado foi +1, +1 e -1, para os níveis de concentração de Na_2EDTA , volume da solução extratora e pH da solução extratora.

A corrida experimental 4, cujo padrão de combinação experimental (-1, -1, +1) é oposto ao da corrida experimental 2, apresentou a segunda menor eficiência. Esta oposição denota que o aumento da concentração de Na_2EDTA e do volume da solução extratora conduz a maiores rendimentos na remoção do cobre, enquanto que o aumento no valor do pH da solução extratora conduz a menores rendimentos na remoção do cobre, o que corrobora os pressupostos discutidos na revisão de literatura.

4.2 Concentração total de cobre no solo

Os valores obtidos para concentração total de cobre no solo para as diversas corridas experimentais, os quais foram calculados através da equação (3), apresentada no capítulo anterior, estão dispostos na Tabela 8. Optou-se por apresentar as corridas experimentais com as respectivas concentrações de cobre total no solo na forma não codificada de modo a permitir uma visualização das condições originais utilizadas nos experimentos.

Os resultados médios obtidos para a concentração total de cobre no solo estão compreendidos no intervalo de 160,5 a 801,1 mg kg⁻¹. O menor e o maior valor para concentração total de cobre foram de 149,9 mg kg⁻¹ para a segunda replicata da corrida experimental 2 e de 807,6 mg kg⁻¹ para a primeira replicata da corrida experimental 10, respectivamente.

O intervalo de concentração total de cobre no solo abrangeu uma região experimental, na qual os valores de intervenção dos cenários de exposição (área de proteção máxima, agrícola, residencial e industrial) para o elemento cobre foram compreendidos. Desta forma,

caso o modelo ajustado seja aprovado, pode-se garantir a mesma precisão na estimativa do valor da concentração total de cobre para todos os cenários de exposição.

Tabela 8. Concentração de cobre total no solo após a lixiviação em coluna.

| Corrida Experimental | Concentração de Na_2EDTA (mol L ⁻¹) | Volume da Solução Extratora (VP) | pH da Solução Extratora | Cu total (mg kg ⁻¹) | | | |
|----------------------|---|----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------|--------|-------|
| | | | | Rep. 1 | Rep. 2 | Rep. 3 | Média |
| 1 | 0,035 | 6,50 | 5,50 | 409,1 | 448,7 | 374,8 | 410,9 |
| 2 | 0,050 | 8,00 | 4,00 | 161,4 | 149,9 | 170,3 | 160,5 |
| 3 | 0,035 | 9,02 | 5,50 | 307,3 | 259,6 | 287,9 | 284,9 |
| 4 | 0,020 | 5,00 | 7,00 | 786,2 | 798,7 | 767,4 | 784,1 |
| 5 | 0,0602 | 6,50 | 5,50 | 392,3 | 437,8 | 417,4 | 415,8 |
| 6 | 0,020 | 8,00 | 4,00 | 344,4 | 359,3 | 378,1 | 360,6 |
| 7 | 0,035 | 6,50 | 8,02 | 642,1 | 673,7 | 658,6 | 658,1 |
| 8 | 0,035 | 3,98 | 5,50 | 578,8 | 568,1 | 541,5 | 562,8 |
| 9 | 0,050 | 5,00 | 4,00 | 267,6 | 285,1 | 234,5 | 262,4 |
| 10 | 0,0098 | 6,50 | 5,50 | 807,6 | 792,9 | 802,7 | 801,1 |
| 11 | 0,035 | 6,50 | 2,98 | 174,7 | 205,4 | 183,2 | 187,8 |
| 12 | 0,050 | 8,00 | 7,00 | 460,3 | 488,5 | 471,5 | 473,4 |
| 13 | 0,035 | 6,50 | 5,50 | 437,1 | 425,2 | 385,2 | 415,8 |
| 14 | 0,050 | 5,00 | 7,00 | 598,5 | 635,3 | 581,8 | 605,2 |
| 15 | 0,020 | 5,00 | 4,00 | 573,2 | 557,8 | 602,4 | 577,8 |
| 16 | 0,020 | 8,00 | 4,00 | 578,3 | 546,5 | 562,4 | 562,4 |

4.3 Modelo ajustado para concentração total de cobre no solo

Os coeficientes do modelo matemático ajustado para prever a concentração total de cobre no solo foram estimados pelo método dos mínimos quadrados descrito no item 3.4.1 do capítulo anterior. A equação de regressão linear múltipla delineada para a busca dos coeficientes do modelo configurou-se conforme se segue:

$$Cu_{total} = \beta_0 + \beta_1EDTA + \beta_2Vol + \beta_3pH + \beta_{12}EDTAVol + \beta_{13}EDTApH + \beta_{21}VolpH + \beta_{11}EDTA^2 + \beta_{22}Vol^2 + \beta_{33}pH^2 \quad (27)$$

em que $EDTA$ é a concentração de Na_2EDTA (mol L^{-1}), Vol é o volume da solução extratora (VP) e pH é o pH da solução extratora.

Os coeficientes β obtidos para a equação (27), bem como os respectivos desvios-padrão, testes t de *Student* e níveis de significância p encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9. Coeficientes estimados para a equação (27).

| Coeficiente | Valor estimado | Desvio padrão | t de <i>Student</i> ⁽¹⁾ | p |
|--------------|----------------|---------------|--------------------------------------|-----------|
| β_0 | 1327,3 | 160,31 | 8,23 | < 0,0001* |
| β_1 | -42284,6 | 2265,09 | -18,67 | < 0,0001* |
| β_{11} | 290246,3 | 19547,24 | 14,84 | < 0,0001* |
| β_2 | -84,5 | 28,97 | -2,92 | 0,0059* |
| β_{22} | -0,1 | 1,95 | -0,02 | 0,9831 |
| β_3 | 56,9 | 26,62 | 2,14 | 0,0390* |
| β_{33} | -0,2 | 1,95 | -0,09 | 0,9246 |
| β_{12} | 1140,4 | 210,09 | 5,43 | 0,0003* |
| β_{13} | 1375,6 | 210,09 | 6,55 | < 0,0001* |
| β_{23} | -1,9 | 2,10 | -0,91 | 0,3687 |

NOTAS:

⁽¹⁾ 38 graus de liberdade.

* Significativo a 5%.

Adotado um nível de 5% de significância, pôde-se observar que os coeficientes β_{22} , β_{33} e β_{23} apresentaram um nível de significância maior que 5%, ou seja, p -valor > 0,05.

Isto quer dizer que estes não apresentam valores estatisticamente significativos. Os coeficientes β somente serão considerados estaticamente significativos quando o nível de significância calculado for menor que o adotado. Portanto, estes coeficientes podem ser retirados da equação (27), pois não são importantes no ajuste. Desta forma, a nova equação delineada foi:

$$Cu_{total} = \beta_0 + \beta_1 EDTA + \beta_{11} EDTA^2 + \beta_2 Vol + \beta_3 pH + \beta_{12} EDTA Vol + \beta_{13} EDTA pH \quad (28)$$

Deste ponto em diante, todos os coeficientes apresentados na equação (28) possuem nível de significância inferior a 5% e devem ser mantidos no ajuste.

Assim, a equação derivada a partir dos dados, que relaciona a concentração total de cobre aos parâmetros da solução extratora estudados, possui a seguinte forma:

$$Cu_{total} = 1327,3 - 42284,6EDTA + 290246,3EDTA^2 - 84,5Vol + 56,9pH + 1140,4EDTAVol + 1375,6EDTA.pH \quad (29)$$

4.3.1 Análise da variância para o modelo ajustado

A análise da variância do modelo ajustado (equação 29) para concentração total de cobre no solo é apresentada na Tabela 10, a qual contém a soma quadrática, o número de graus de liberdade, a média quadrática e os valores do teste F calculado e tabelado, para o teste de significância do modelo.

Tabela 10. Análise da variância (ANOVA) para o ajuste da equação (29).

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | Nº de Graus de Liberdade | Média Quadrática | Teste F_o | F tabelado |
|-------------------|-----------------|--------------------------|------------------|-------------|--------------|
| Regressão | 1688380 | 9 | 187597 | 349,8* | 2,15 |
| Linear | 1491094 | 3 | 77345 | 144,2* | 2,86 |
| Quadrático | 158051 | 3 | 52683 | 98,2* | 2,86 |
| Interação | 39234 | 3 | 13078 | 24,4* | 2,86 |
| Resíduos | 20379 | 38 | 536 | - | |
| Falta de ajuste | 6057 | 5 | 1211 | 2,79* | 4,47 |
| Erro puro | 14323 | 33 | 434 | - | |
| Total | 1708759 | 47 | - | - | |

NOTAS:

* Significativo a 5%.

A comparação dos valores tabelados com os valores calculados da estatística F para a regressão ($F_{95\%,38,9}$), os termos lineares ($F_{95\%,38,3}$), os termos quadráticos ($F_{95\%,38,3}$) e os termos de interação ($F_{95\%,38,3}$) apontou significância estatística para todos os grupos de coeficientes, bem como para a regressão como um todo.

Com relação à falta de ajuste do modelo, o valor tabelado da estatística $F (F_{95\%,5,33})$ foi superior ao valor calculado. Assim, não há evidências de falta de ajuste do modelo.

O coeficiente de determinação R^2 obtido foi de 0,98 enquanto o coeficiente de determinação ajustado R_{aj}^2 foi de 0,97. Isto indica que o modelo ajustado explica 97% da variabilidade presente na variável resposta, enquanto os 3% restantes são atribuídos aos resíduos, o que demonstra um ajuste substancialmente alto ao nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

A validade da correlação encontrada pela análise estatística pode ser verificada na Figura 14, que aponta linearidade (linha vermelha contínua) e ausência de tendência nos dados, revelando, portanto, um modelo que não possui falta de ajuste significativo.

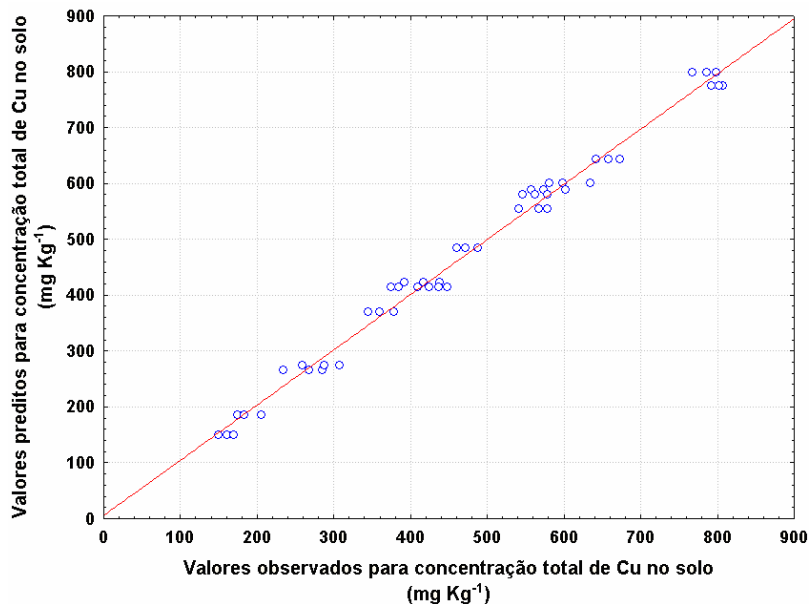


Figura 14. Valores observados contra preditos da concentração total de cobre no solo.

A aprovação do modelo pode ser também confirmada através da análise do gráfico de valores de resíduos versus valores preditos, onde os pontos distribuídos ao longo da reta central estão aleatoriamente dispersos, em ambos os lados da reta central, o que comprova a validade do modelo (Figura 15).

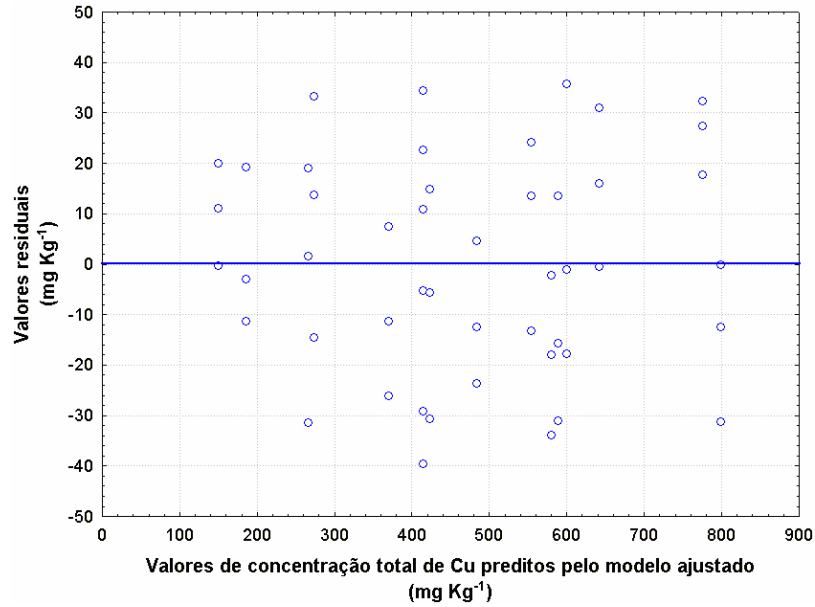


Figura 15. Valores residuais contra preditos da concentração de concentração total de cobre no solo.

A construção de um gráfico de probabilidade normal dos resíduos pode revelar uma normalidade ou não dos resultados. Uma distribuição não normal dos dados indica tendência nestes. Para os dados deste trabalho, a Figura 16 mostra que os resíduos estão razoavelmente próximos a linha de normalidade (azul). Desta forma, a suposição de normalidade é satisfeita.

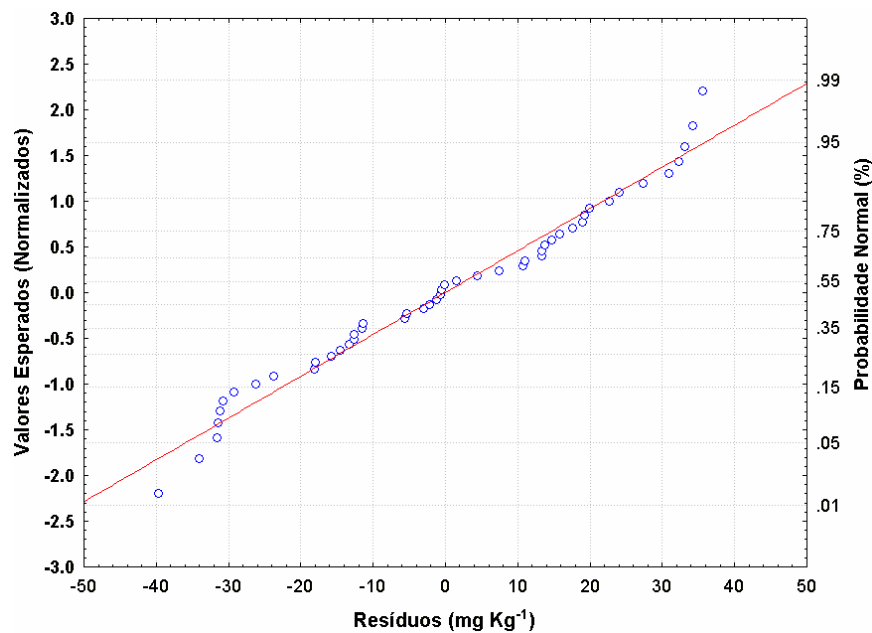


Figura 16. Probabilidade normal percentual contra resíduos obtidos entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo matemático empírico.

4.4 Mapeamento e análise da superfície de resposta

Para uma melhor compreensão do comportamento da resposta concentração total de cobre no solo (Cu_{total}) em função das variáveis estudadas, foram traçados gráficos de superfícies baseadas na equação (29).

A estratégia adotada para obtenção das superfícies considerou a escolha de duas variáveis dentre as estudadas (concentração de Na_2EDTA , volume e pH da solução extratora), ao passo que a terceira variável foi mantida constante em seus cinco níveis experimentais.

Este procedimento foi realizado para todas as possíveis combinações de duas variáveis, ou seja, volume da solução extratora em função da concentração de Na_2EDTA , pH da solução extratora em função da concentração de Na_2EDTA e pH da solução extratora em função do volume da solução extratora. Desta forma, as superfícies geradas demonstram a influência das variáveis frente à concentração total de cobre no solo.

O comportamento da concentração total de cobre no solo (Cu_{total}) em função do volume da solução extratora e da concentração de Na_2EDTA é apresentado na Figura 17 (a, b, c, d, e). De maneira geral, nota-se que a influência na remoção de cobre foi substancial em relação aos cinco níveis de pH adotados. Com relação ao intervalo de concentração total de cobre no solo, apenas para os níveis de pH -1,68 (pH = 2,98) e -1,0 (pH = 4,00) observam-se combinações que conduzem a valores iguais ou inferiores aos de intervenção para todos os cenários de exposição apresentados. Já para os níveis de pH 0 (pH = 5,5) e +1,0 (pH = 7,00), os gráficos mostram combinações que conduzem a valores iguais ou inferiores aos de intervenção para os cenários de exposição residencial e industrial. Enquanto que para o nível de pH +1,68 (pH = 8,02) observam-se combinações que conduzem a valores iguais ou inferiores aos de intervenção apenas para o cenário de exposição industrial.

O comportamento da concentração total de cobre no solo (Cu_{total}) em função do volume e do pH da solução extratora é apresentado na Figura 18 (a, b, c, d, e). De maneira geral, nota-se que a concentração total de cobre diminui com o aumento da concentração de Na_2EDTA . Com relação ao intervalo de concentração total de cobre no solo, apenas para o nível de concentração de Na_2EDTA -1,68 ($Na_2EDTA = 0,0098 \text{ mol L}^{-1}$) não se observam combinações que conduzem a valores iguais ou inferiores aos de intervenção para todos os cenários de exposição apresentados. Já para os demais níveis de concentração de Na_2EDTA são observadas combinações que conduzem a valores iguais ou inferiores aos de intervenção para todos os cenários de exposição apresentados.

O comportamento da concentração total de cobre no solo (Cu_{total}) em função da concentração de Na_2EDTA e do pH da solução extratora é apresentado na Figura 19 (a, b, c, d, e). De maneira geral, nota-se que a concentração total de cobre diminui com o aumento da do volume da solução extratora. Para todos os níveis experimentais da variável volume da solução extratora é possível observar combinações entre as outras duas variáveis que conduzam a valores iguais ou inferiores aos de intervenção para todos os cenários de exposição apresentados.

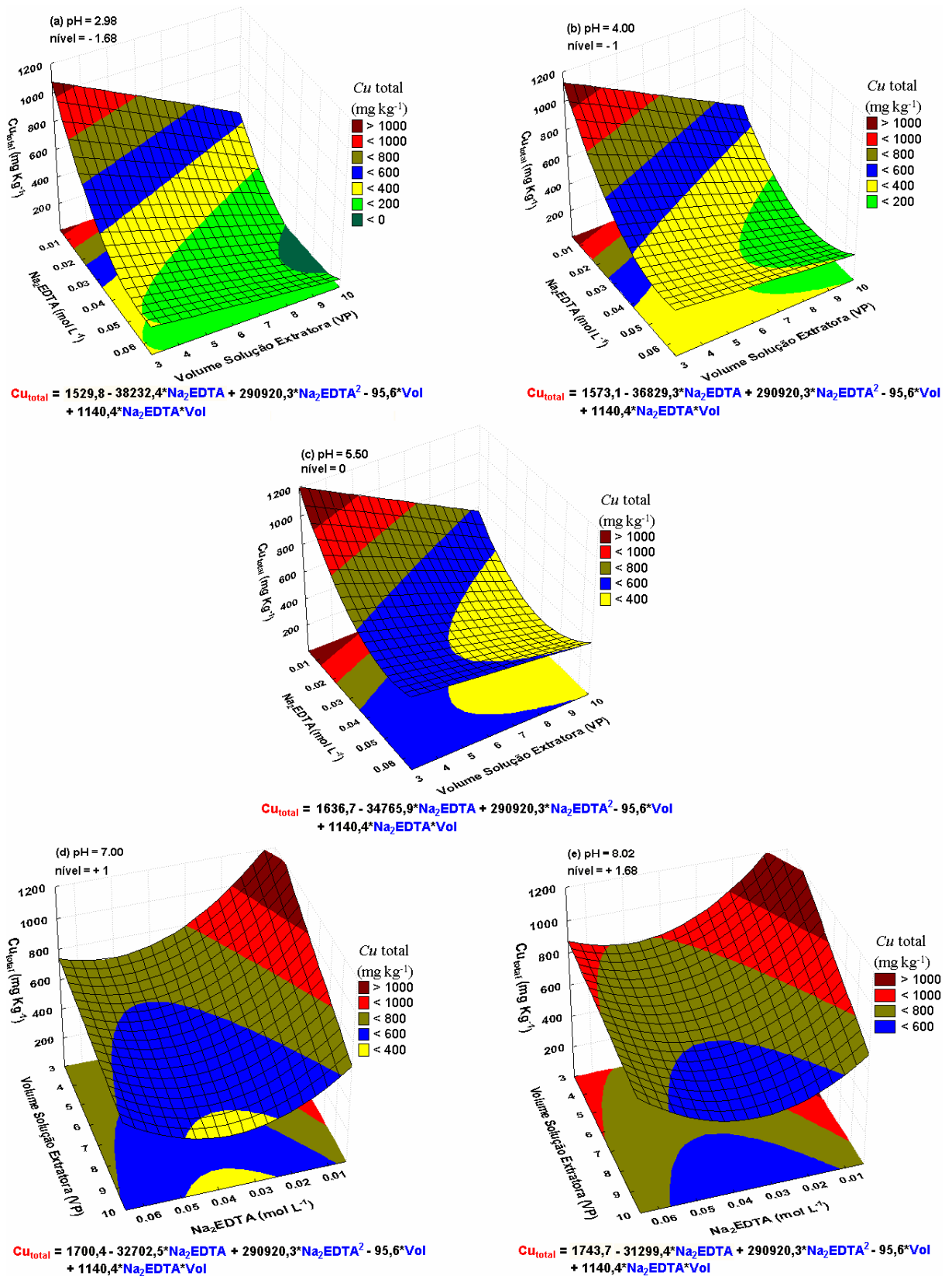


Figura 17. Concentração total de cobre no solo em função do volume da solução extratora (VP) e da concentração de Na₂EDTA (mol L⁻¹) para diferentes níveis de pH: (a) nível -1.68, (b) nível -1, (c) nível 0, (d) nível +1, (e) nível +1.68.

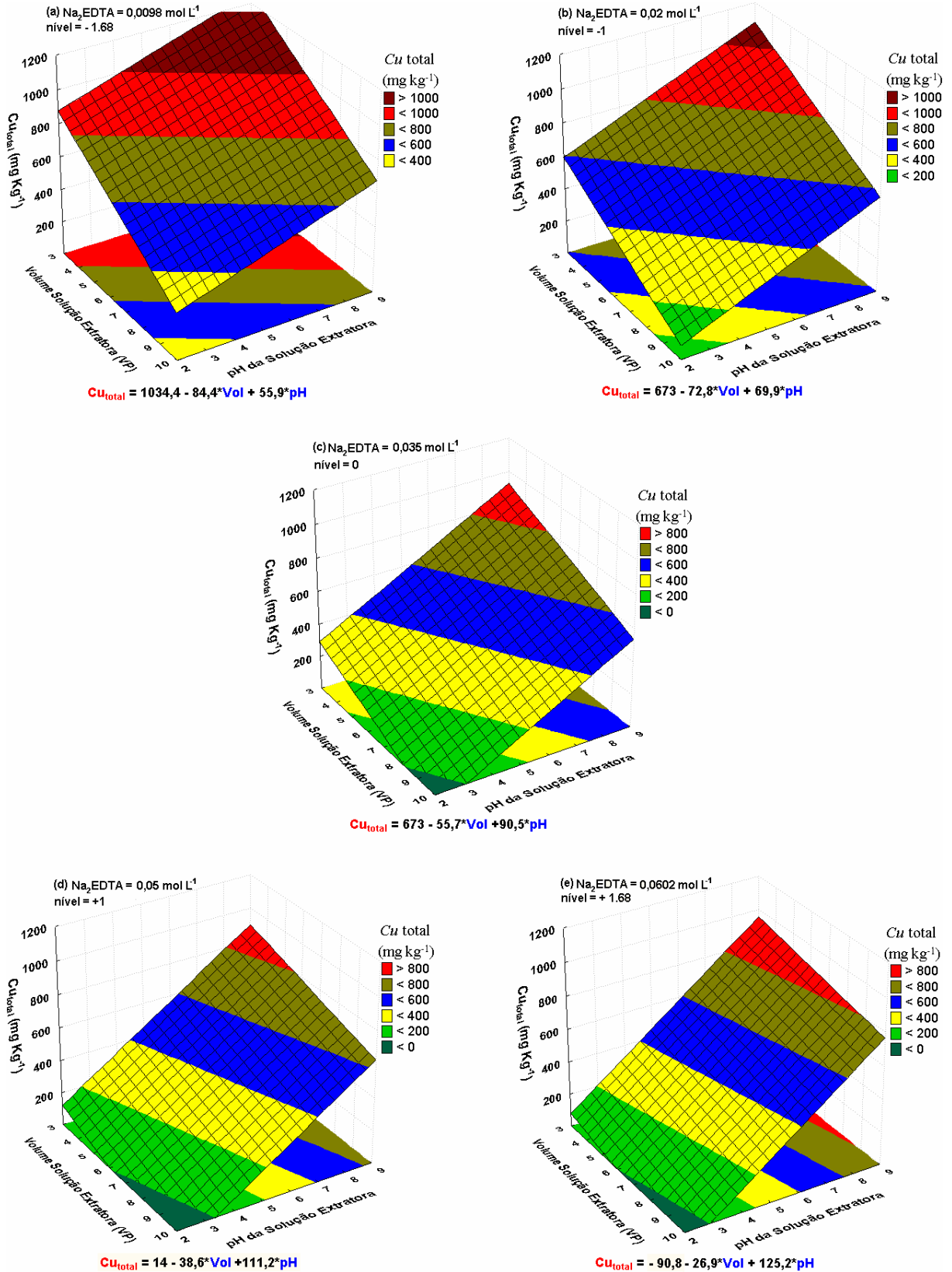


Figura 18. Concentração total de cobre no solo em função do volume da solução extratora (VP) e do pH da solução extratora para diferentes níveis de concentração de Na_2EDTA : (a) nível -1.68, (b) nível -1, (c) nível 0, (d) nível +1, (e) nível +1.68.

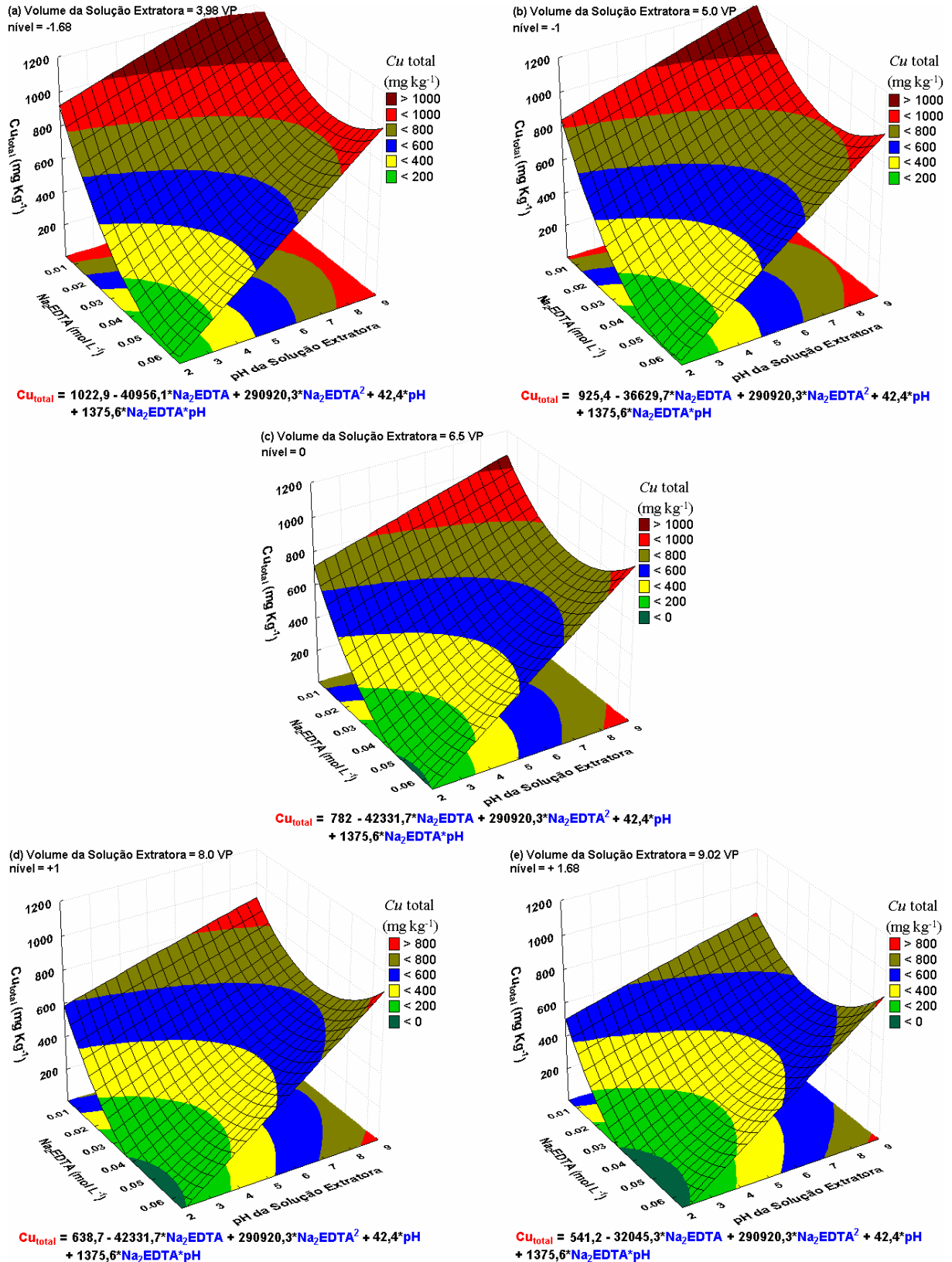


Figura 19. Concentração total de cobre no solo em função da concentração de Na_2EDTA e do pH da solução extratora para diferentes níveis de volume da solução extratora (VP): (a) nível -1,68, (b) nível -1, (c) nível 0, (d) nível +1, (e) nível +1,68.

5. CONCLUSÕES

5.1 Conclusões gerais

A partir do desenvolvimento da pesquisa buscou-se representar a remediação de um solo arenoso, artificialmente contaminado com cobre (Cu), por meio de ensaios em colunas, cuja conduta teve por finalidade a representação da aplicação da tecnologia de remediação lavagem de solos *in situ*.

Com base nos resultados obtidos ao longo do desenvolvimento da pesquisa, as seguintes conclusões podem ser tecidas:

- O procedimento de contaminação artificial produziu uma concentração total de cobre que supera os valores de intervenção para os cenários de exposição – área de proteção máxima, agrícola, residencial e industrial – estabelecidos pela Cetesb.

- A revisão bibliográfica acerca do tema foi de suma importância para a fundamentação teórica necessária para o desenvolvimento da pesquisa e por apresentar tópicos relevantes sobre a dinâmica no solo e remediação de metais pesados, sobretudo o cobre.

- Com relação ao planejamento experimental adotado para a presente pesquisa, pôde-se constatar que a metodologia de superfície de resposta possibilitou o ajuste de um modelo que aponta combinações de concentração de Na_2EDTA , volume e pH da solução extratora que conduzem à redução da concentração de cobre de um solo arenoso a níveis de risco aceitáveis para cenários de exposição industrial, residencial, agrícola ou de proteção máxima. É importante ressaltar que o modelo proposto é um modelo particular, válido apenas para o solo e a concentração de contaminante que foi investigada.

- O modelo quadrático encontrado para descrever a variação da concentração total de cobre no solo em função das variáveis estudadas, é bastante representativo, o que demonstra não ser necessário o ajuste de um modelo de ordem superior.

- Os parâmetros da solução extratora mostraram-se eficientes na remoção de cobre do solo estudado para o planejamento experimental adotado e relevaram uma ampla faixa de eficiência.

Com base nas informações apresentadas na presente dissertação, tornou-se possível ajustar um modelo que permite subsidiar o planejamento da remediação de um solo arenoso contaminado com cobre utilizando-se conceitos da tecnologia lavagem de solo *in situ*. Dessa

forma, pode-se dizer que a opção por esta estratégia conduzirá a uma remediação planejada, racional e que, na medida do possível, apresentará redução de custos e de tempo na sua execução.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho foi conduzido com o propósito de desenvolver uma nova abordagem metodológica para remediação de solos com elevada permeabilidade contaminados com metais pesados. Os ensaios conduzidos em escala de coluna produziram resultados bem-sucedidos para os objetivos propostos e sugerem algumas investigações futuras tais como:

- A utilização de diferentes gradientes hidráulicos nos ensaios em coluna;
- A aplicação da solução extratora por pulso;
- A utilização de agentes quelantes biodegradáveis, tais como etilenodiamino dissuccínico (EDDS) e
- A realização de análise de viabilidade econômica do processo: eficiência x custos x benefícios.

6. REFERÊNCIAS

ABREU, C. A. de; ABREU, M.F. de; ANDRADE, J.C. de. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A., (Ed.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, SP, Instituto Agrônômico, 2001. p. 240-250.

ACHCAR, J. A. **Planejamento de experimentos em engenharia e indústria**. São Carlos: ICMSC – USP, 1995. 221p.

ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 533p.

AHNSTROM, Z. S.; PARKER, D. R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of American Journal**, v. 63, 1999. p. 1650-1658.

ALLEN, J. P.; TORRES, I. G. **Physical separation techniques for contaminated sediment**, in Recent Developments in Separation Science, N.N. Li, Ed., CRC Press, West Palm Beach, FL, Vol V., 1991.

ALLOWAY, R. J. **Heavy metals in soils**. London, Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2ed. London: Chapman & Hall, 1997. 395p.

AMORIM, W. B. **Estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de biossorção**. 2000. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2000.

ATLAS, R. M.; BARTHA, R. **Microbial ecology: fundamentals and applications**. 4ed., Menlo Park, California: Addison Wesley Longman, 1997. 640p.

BARCELOUX, D. G. Copper. **Clinical Toxicology**, New York, v. 37, n. 2, 1999. p.217-239.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3ª ed., Unicamp: Campinas, 2007. 480p.

BENJAMIN, M. M.; LECKIE, J. O. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 79, 1981, p. 209-221.

BINGHAM, F. T.; PAGE, A. L.; MAHLER, R. J.; GANGE, T. J. Yield and cadmium accumulation of forage species in relation to cadmium content of sludge-amended soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.5, 1976. p.57-59.

BOHN, H. C.; McNEAL, B. C.; O'CONNOR, G. A. **Soil chemistry**. 2ed., New York: John Wiley, 1985, 341p.

BOLAN, N. S.; NAIDU, R. ; SYERS, J. K. ; TILLMAN, R. W. Surface charge and solute interactions in soils. **Advances in Agronomy**, v. 67, 1999. p. 87-140.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical model-building and response surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1987, 669p.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. Experimental design for the exploration and exploitation of response surfaces. In: CHEW, V. **Experimental design in industry**, New York: John & Wiley Sons, 1957. p. 138-190.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: An introduction to design, data analysis and model building**. New York: John Wiley & Sons, 1978. 653p.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions. **Journal of the Royal Statistical Society**. Série B, v.13, 1951. p. 1-45.

BRANDL, H. Microbial leaching of metals. In: REHM, H. J.; REED, G. **Biotechnology: a multi-volume comprehensive treatise**. 2ed., New York: VCH, v. 10, 2001. p. 191-224.

BRANDL, H.; BOSSHARD, R.; WEGMANN, M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 59, 2001, p. 319-326.

BRÜMMER, G.; TILLER, K. G.; HERMS, V.; CLAYTON, P. M. Adsorption/desorption and/or precipitation-dissolution process of zinc in soils. **Geoderma**, v. 31, 1983, p.337-357.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001, p. 89-124.

CARBONELL, G.; TARAZONA, J. V. Toxicokinetics of copper in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Aquat. Toxicol.**, v. 29, 1994. p. 213-221.

[CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Áreas contaminadas no Estado de São Paulo, 2007**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_07.pdf> Acesso em: 01 de setembro de 2008.

[CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO; [GTZ] DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR TECHNISCHE ZUSAMMENARBEIT. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. 2 ed., São Paulo: CETESB, 2001, 389p.

[CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001, 247p.

CHANG, T. W.; WANG, M. K.; LIN, C. Adsorption of copper in the different sorbent/water ratios of soil systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 138, 2002, p. 199-209.

CLINE, S. R.; REED, B. E. Lead removal from soils via bench-scale washing techniques. **Journal of Environmental Engineering**, v. 121, 1995, p.700-705.

COLEMAN, D. E.; MONTGOMERY, D. C. A systematic approach to planning for a designed industrial experiment. **Technometrics**, v. 35, n. 1, 1993. p. 1-12.

CONNER, J. R. **Chemical fixation and solidification of hazardous wastes**. New York, Van Nostrand Reinhold, 1990. 692p.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures, designs, models and the analysis of mixture data**. 2 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1990, 632p.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. Weinheim: VHC Publ., 1996. 573p.

COX, D. P. The distribution of copper in common rocks and ore deposits. Part I: Ecological cycling. In: NRIQU, J. O. (Ed.) **Copper in the environment**. New York: John Wiley, 1979, p. 19-41.

DI PALMA, L.; FERRANTELLI, P. Copper leaching from a sandy soil: mechanism and parameters affecting EDTA extraction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, 2005, p. 85-90.

DI PALMA, L.; FERRANTELLI, P.; MERLI, C.; PETRUCCI, E.; PITZOLU, I. Influence of soil organic matter on copper extraction from contaminated soil. **Soil & Sediment Contamination**, v. 16, p.323-335, 2007.

[DNPM] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Informe mineral**. Brasília: Departamento de Desenvolvimento e Economia Mineral e Divisão Economia Mineral, 1999.

ELLIOT, H. A.; BROWN, G. A. Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 45, p. 361-369, 1989.

ELLIS, W. D.; FOGG, T. **Interim report**: treatment of soils contaminated by heavy metals. Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Office of Research and Development, USEPA, Cincinnati, OH, 1985.

[EMBRAPA] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2 ed., Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro, 1997. 212p.

[EMBRAPA] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2 ed., Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro, 2006. 306p.

EVANGELOU, V. P. **Environmental soil and water chemistry**: principles and applications. New York: Wiley, 1998, 564p.

EVANKO, C. R.; DZOMBAK, D. A. **Remediation of metals-contaminated soils and groundwater**. Technology Evaluation Report. TE-97-01. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA, 1997.

FILEP, G. **Soil chemistry**: processes and constituents. Budapeste: Akadémiai Kiadó, 1999, 330p.

FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, v. 74, 2001, p. 41-62.

FREEMAN, H. M.; HARRIS, E. F. **Hazardous waste remediation**: innovative treatment technologies. Lancaster: Technomic, 1995, 342p.

GALDAMÉZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2002.

121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

GAO, X.; LOW, T. S.; CHEN, S.; LIU, Z. 2001. Structural robust design for torque optimization of BLDC spindle motor using response surface methodology. **Transactions on Magnetics**, v. 37, n. 4, 2001, p. 2814-2817.

GIBSON, M. J.; FARMER, J. G. Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. **Environmental Pollution (Series B)**, v. 11, p. 117-135, 1986.

GRAY, C. W.; McLEAN, R. G.; ROBERTS, A. H. C.; CONDON, L. M. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand. **Eur. J. Soil Sci**, v. 50, 1999, p. 127-137.

GUARACHO, V. V. Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinaria. 135f. 2005. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2005.

GUEDES, T. A. **Procedimentos de otimização no planejamento e controle da qualidade de produtos e processos**. 215f. 1996. Tese (Doutorado), Universidade de Santa Catarina, 1996.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Soc. Bras. de Ciência do Solo, v.5, p.345-390, 2005.

HAALAND, P. D. **Experimental design in Biotechnology**. New York: Marcel Dekker, 1989.

HONG, J.; PINTAURO, P. N. Desorption-complexation-dissolution characteristics of adsorbed cadmium from kaoline by chelators. **Water Air Soil Pollution**, v. 86, p. 35-50, 1995.

HOUAISS, A.; VILLAR, M. S. **Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa**, 1ªed., Editora Objetiva, Rio de Janeiro, 2001.

[HSDB] HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. Copper. In: TOMES CPS SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

ISLAM, R.; LAHERMO, P.; SALMINEN, R.; ROJSTACZER, S.; PEURANIOEMI, V. Lake and reservoir water quality affected by metals leaching from tropical soils. Bangladesh. **Environmental Geology**, v. 39, n.10, 2000, p. 1083-1089.

JI, G. L.; LI, H. Y. Eletrostatic adsorption of cátions. In: YU, T. R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997, p. 65-79

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. A. **Trace elements in soils and plants**. 2ed, Boca Raton, CRC Press, 1992, 365p.

KAMINARI, N. M. S. **Estudo de parâmetros de um projeto de reator de leito particulado para recuperação de chumbo de efluentes industriais**. 2002. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

KENNEDY, V. H.; SANCHEZ, A. L.; OUGHTON, D. H.; ROWLAND, A. P. Use of single and sequential chemical extractants to asses radionuclide and heavy metal availability from soils from soils for root uptake. **Analyst**, v. 122, 1997, p. 89-100.

KIEKENS, L. Behaviour of heavy metals in soils. In: BERGLUND, S.; DAVIS, R. D.; L'HERMITE, P. **Utilization of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals**. Dordrecht: D. Reidel Publ., 1983, p. 126-134.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. **Response surfaces: design and analysis**. New York, Marcel Dekker Inc, ASQC Quality press, 1987.

KRAUSKOPF, K. B. Geochemistry of micronutrients. In: MORVEDT, J. J. (Ed.) **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1972, p.7-40.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L. EVANS, J. C. **Hazardous waste management and environmental resources management**. 2ed., 1157p., 2001.

LAKE, D. J. Sludge disposal to land. In: LESTER, J. N. **Heavy metals in wastewater and sludge treatment process**. CRC Press Inc., Florida. John N. Lester (eds), v.2, Treatment and disposal, 1987, p. 92-124.

LAL, R.; STEWART, B. A. **Soil processes and water quality**: advances in soil science. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1994, 398p.

LEE, S. Z.; ALLEN, H. E.; HUANG, C. P.; SPARKS, D. L.; SANDERS, P. F.; PEIJNENBURG, W. J. G. M. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. **Environmental Science and Technology**, v. 30, 1996, p. 3418-3424.

LOPES, K. S. **Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação de melhoria energética no processamento da soja**. 2008. 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos), Engenharias, Universidade Federal do Paraná, 2008.

LIBARDI, P. L. **Dinâmica da água no solo**. São Paulo: EDUSP, 2005, 335p.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. John Wiley & Sons, New York, 449p., 1979.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron manganese and copper. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 42, p.421-428, 1978.

LOPES, A. S.; GUIDOLIN, J. A. **Interpretação de análise de solo**: conceitos e aplicações. 2ed., São Paulo, ANDA, 1989, 50p. (Boletim técnico, 2).

LUNDSTEDT, T., SEIFERT, E., ABRAMO, L., THELIN, B., NYSTROM, A., PETTERSEN, J. & BERGMAN, R. Experimental design and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 42, p. 3-40, 1998.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo: ProdoQuímica, 1994, 153p.

MASSUMI, A.; NAJAFI, N. M.; BARZEGARI, H. Speciation of Cr(VI) e Cr(III) in environmental waters by fluorimetric method using central composite, full and fractional factorial design. **Microchemical Journal**, v. 72, p. 93-101, 2002.

MATTIGOD, S. V.; SPOSITO, G.; PAGE, A. L. Factors affecting the solubility of trace metals in soils. In: DOWDY, R. H.; RYAN, I. A.; VOLT, V. V.; BAKER, D. E. **Chemistry in the soil environment**. Madison: ASA, 1981, p. 203-221.

McBRIDE, M. B. Forms and distribution of Cu in solid and solution phases of soil. In: LONERAGAN, J. F. (Ed.) **Copper in soils and plants**. Sidney: Academic Press, 1981, p. 25-45.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soil**. New York, Oxford: University press, 1994. 406p.

McLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. **Behavior of metals in soils**. EPA/540/S-92/018, USEPA, 24p., 1992.

MEANS, J. L.; HINCHEE, R. E. **Emerging Technology for Bioremediation of Metals**, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1994.

MESTRINHO, S. S. P. Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos da região estuarina do Rio Paraguaçu – Bahia. 1998. 158f. Mestrado (Recursos Minerais e Hidrogeologia), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1998.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Gênese, 2000. 173p.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 50, p. 598-601, 1996.

MOEN, R. D.; NOLAN, T. W.; PROVOST, L. P. **Quality improvement through planned experimentation**, 2 ed., McGraw-Hill Inc., New York, 1999, 475p.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4ed, New York: John Wiley & Sons, Inc, 1997.

MOORE, R. E.; MATSUMOTO, M. R. Investigation of the use of in situ soil flushing to remediate a Lead contaminated site. **Hazardous and Industrial Waste: Proceedings, Mid-Atlantic Industrial Waste Conference**. Technical Publishing Company, Inc. Lancaster, PA, 1993.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Eng. Geol.**, v.60, 2001, p. 193-207.

MUNE, M. A. M.; MINKA, S. R.; MBOME, I. L. Response surface methodology for optimisation of protein concentrate preparation from cowpea [*Vigna unguiculata* (L.) Walp]. **Food Chemistry**. v. 110, n. 3, 2008, 735-741.

MYERS, R. H.; KHURI, A. I.; CARTER JUNIOR, W. H. Response surface methodology: 1966-1988. **Technometrics**, v. 31, n. 2, 1988, p. 137-157.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. Canada, John Wiley & Sons, Inc., 1995, 741p.

[RIVM] NATIONAL INSTITUTE FOR PUBLIC HEALTH AND THE ENVIRONMENT. **Ecotoxicological serious risk concentrations for soil, sediment and (ground) water: updated proposals for first series of compounds**. Disponível em: <<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701020.pdf>>, Acesso em: 12 dez. 2008.

[NRC] NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Alternatives for ground water cleanup**, National Academy Press, Washington, D.C., 1994.

NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M. & JORDÃO, E. Técnica para seleção de variáveis. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 327-329, 2002.

NEALE, C. N.; BRICKA, R. M.; CHAO, A. C. Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminantes soil. **Environmental Progress**, v. 16, p. 274-279, 1997.

NILSSON, J.; GRENNFELT, P. **Critical loads for sulphur and nitrogen**: report from a Workshop held at Skokloster, Sweden, 19-25 March, 1988. Nordic Council of Ministers: Copenhagen, 1988.

NRIAGU, J. O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. **Nature**, n. 338, 1989, p. 47-49.

NRIAGU, J. O. Global metal pollution, poisoning the biosphere?. **Environment**, v. 32, n.7, p. 7-11, 1990.

OHLWEILER, O. A. **Química Inorgânica**, Editora Edgar Blücher, São Paulo, 1971.

PETERS, R. W.; SHEM, L. Adsorption/desorption characteristics of lead on various types of soil. **Environmental Progress**, v. 11, n. 3, p. 234-240, 1992.

PICARELLI, S. Avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais pesados em diques de contenção. 2003. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2003.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H. **Análise química de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargil, 1987. 170 p.

REED, B. E.; CARRIERE, P. C.; MOORE, R. Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂. **Journal of Environmental Engineering**, American Society Civil Engineers, v. 122, n. 1, p. 48-50, 1996.

REDDY, P. B. S.; NISHINA, K.; BABU, S. A. Taguchi's methodology for multi-response optimization; a case study in the Indian plastics industry. **International Journal of Quality & Reliability Management**, v. 15, n.6, 1998, p. 646-668.

RIVETT, M. O.; PETTS, J.; BUTLER, B.; MARTIN, I. Remediation of contaminated soil and ground water: experience in England and Wales. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 65, p. 251-268, 2002.

RODRIGUES JÚNIOR, J. J. **Proposta metodológica para gerenciamento de áreas contaminadas: uma aplicação no estado do Rio de Janeiro**. 284f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

ROOTE, D. S. **In situ flushing**: technology overview report TO-92-02. Pittsburgh: Ground-water remediation technologies analysis center, 1997.

ROSETTI, P. K. Possible methods of washing fine soil particles contaminated with heavy metals and radionuclides. 124f. 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade de Carnegie Mellon, 1993.

ROSS, S. M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soil-plant systems. In: ROSS, S. M. **Toxic metals in soil-plant system**. Chichester: John Wiley, 1994, p. 63-152.

RUMER, R. R.; RYAN, M. E. **Barrier containment technologies for environmental remediation applications**, John Wiley & Sons, New York, 1995.

SANCHES, A. *et al.* Ponto de sela e níveis ótimos em experimentos de adubação. In: Simpósio de estatística aplicada à experimentação agrônômica, 2, Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria, 32, 1987, Londrina, 1987. **Anais...** Londrina: UEL, 1987, p. 132-146.

SANTAMARÍA-FERNANDEZ, R.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; HILL, S. J. Optimization of a multielement sequential extraction method employing an experimental design approach for metal partitioning in soils and sediments. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, 2002, p. 330-336.

SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H. E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Environmental Science Technology**, v. 34, 2000, p. 1125-1131.

SCHNOOR, J. L.; DEE, P. E. **Technology evaluation report: phytoremediation**. TE-97-01, Pittsburgh: Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 1997. 37 p. (E Series: GWRTAC TE-98-01).

SCHROEDER, H. A.; NASON, A. P.; TIPTON, I. H.; BALASSA, J. J. Essential trace metals in man: copper. **Jour. Chronic. Dis.**, v. 19, 1966, p.1007-1034.

SCHULTZ, D. R. **Recuperação de metais pesados (Pb, Cu e Ni) de efluentes industriais utilizando reator eletroquímico de leito particulado**. 146f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

SHUMAM, L. M. Fractionation method for soil micronutrients. **Soil Science**, v. 140, p. 11-16, 1985.

SILVEIRA FILHO, N. C. Cartografia geológica do Brasil. Situação atual da cartografia geológica do Brasil. Bens materiais. Rio de Janeiro, 2000. Disponível em: <<http://www.geocities.com/Eureka/Boardroom/7474>>. Acesso em: 14 de outubro, 2009.

SIMÃO, J. B. P.; SIQUEIRA, J. O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 22, n. 210, p.18-26, 2001.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of South-Western Australia. **Journal of Soil Science**, v. 43, 1992, p. 77-98.

SMITH, L. A.; MEANS, J. L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C. C.; TIXER, J. S.; BRAUNING, S. E.; GAVASKAR, A. R.; ROYER, M. D. **Remedial options for metals-contaminated sites**, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1995.

SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo. 2004. 202f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ESALQ, Universidade de São Paulo, USP, 2004.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1984, 234p.

STANCATI, G.; NOGUEIRA, J. B.; VILAR, O. M. Determinação dos índices físicos. In: _____. **Ensaio de laboratório em Mecânica dos Solos**. São Paulo: Departamento de Geotecnia, USP, São Carlos, 1981. p.23-30.

STATSOFT, Inc. (2004). **STATISTICA** (data analysis software system), version 8 www.statsoft.com.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural system**. New York: Wiley, 1992, 428p.

SUTHERSAN, S. S. **Remediation Engineering: Design Concepts**. CRC Press Inc. Lewis Publishers. 362p. 1999.

ŠVÁB, M.; ŽILKA, M.; MÜLLEROVÁ, M.; KOCÍ, V.; MÜLLER, V. Semi-empirical approach to modeling of soil flushing: model development, application to soil polluted by zinc and copper. **Science of the Total Environment**, v. 392, p. 187-197, 2008.

TAN, K. H. **Principles of Soil Chemistry**. 2ed. Marcel Dekker: New York, 1993, 132p.

TAY, K. M.; BUTLER, C. Methodologies for experimental design: a survey, comparison, and future predictions. **Quality Engineering**, v. 11, n. 3, p. 343-356, 1999.

TSANG, D. C. W.; ZHANG, W.; LO, I. M. C. Copper extraction effectiveness and soil dissolution issues of EDTA-flushing of artificially contaminated soils. **Chemosphere**, v. 68, 2007, p. 234-243.

TUIN, B. J. W.; TELS, M. Extraction kinetics of six heavy metals from contaminated clay soils. **Environmental Technology**, v. 11, p. 541-554, 1990.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Design and construction of RCRA/CERCLA final covers**, Report EPA/625/4-91/025, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 1991.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Soil screening guidance: user's guide** – EPA 450/R-96/018. Washington, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Handbook: remedial action at waste disposal sites**. Report EPA/625/6-85/006, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C, 1985.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Report: recent developments for in situ treatment of metals contaminated soils**, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Draft, 1996.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluating solid wastes**. Washington, DC, 1986.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Solidification/Stabilization use at superfund sites**. Technology Innovation Office, EPA 542-R-00-002, 23p., 2000.

VALADARES, J. M. A. S. Cobre em solos do Estado de São Paulo. I. Cobre total. **Bragantia**, Campinas, v. 34, n. 4, p. 125-132, 1975.

VAN BENSCHOTEN, J. E.; MATSUMOTO, M. R.; YOUNG, W. H. Evaluation and análisis of soil washing for seven lead contaminated soils. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, p. 217-224, 1997.

VEGLIÒ, F.; VOLPE, I.; TRIFONI, M.; TORO, L. Surface response methodology and preliminary process analysis in the study of manganiferous ore leaching by using whey or lactose in sulfuric acid solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, n.8, p. 2947-2953, 2000.

VIDIC, R. D.; POHLAND, F. G. **Treatment Walls**. Technology Evaluation Report TE-96-01, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA, 1996.

VISSER, W. J. F. **Contaminated land policies in some industrialized countries**. 2 ed. The Hague, Technical Soil Protection Committee, 1994, 149p.

VITTI, G. C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta**. Jaboticabal, FUNEP, 1989. 37p.

[VROM]. **Intervention values and target values: soil quality standards**. The Hague, 1994, 19p.

WASAY, S. A. **Bioremediation of soils polluted by heavy metal using organic acids**. 160f. Tese (Ph.D). Department of Agricultural and Biosystems Engineering, Macdonald, McGill University, Quebec, 1998.

WATTS, R. J. **Hazardous wastes: sources, pathways, receptors**. New York: Wiley, 1997, 764p.

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Copper**. Geneva: WHO, 1998. (Environmental Health Criteria 200).

WINGE, M. *et al.* **Glossário Geológico Ilustrado**. Brasília: Universidade de Brasília. Disponível em: <<http://www.unb.br/ig/glossario>>. Acesso em: 22 de maio de 2009.

[WMRC] WASTE MANAGEMENT RESEARCH CENTER. **Lust Remediation Technologies. Part II: Soil Corrective Action Descriptions.** Perino Technical Services, Inc. 1993. 100p.

ANEXO 1



BOLETIM DE ANÁLISE Nº 0441/09
24-abr-09

IDENTIFICAÇÃO DO LABORATÓRIO

| | |
|---------------|--|
| Nome: | NL Laboratórios de Análises Ambientais Ltda. |
| CNPJ/IE: | CNPJ: 03.257.692/001-46 IE: 456.137.992.111 |
| Registro CRQ: | Nº 13540-F - Processo 89795 - 4ª Região |
| Endereço: | Av. Juscelino K. Oliveira, 501 - Galeria América - Salas 1, 3, 4, 6 e 7. Bairro - Inocoop - CEP: 13806-090 - Mogi Mirim - SP. Fone/Fax: (19) 3806.6476 - 3552.1006 - 3552.1007 - 3352.1008 - e-mail: newlabor@uol.com.br |

DADOS REFERENTES AO CLIENTE

| | |
|--------------|---------------------|
| Solicitante: | RAFAEL H. GONÇALVES |
|--------------|---------------------|

DADOS REFERENTES A AMOSTRA

| | |
|----------------|----------------------|
| Identificação: | Árcia |
| Tipo Amostra: | Sólida |
| Coletor: | Cliente dia 17/04/09 |

RESULTADOS ANALÍTICOS DA AMOSTRA

| Parâmetros | Unidade | LQ | Análise Nº 01 | Análise Nº 02 | Análise Nº 03 | Média |
|------------|---------|----|---------------|---------------|---------------|--------|
| Cobre | mg/kg | 2 | 1238,5 | 1255,2 | 1278,1 | 1257,3 |

Notas

LQ = Limite de Quantificação

Abrangência

O(s) resultado(s) referem-se somente à(s) amostra(s) analisada(s).

Este resultado de análises só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

Controle de Qualidade

Em processo de implementação Sistemas de Gestão ISO 9001:2000 e ISO/IEC 17025:2005.

Referências Metodológicas:

USEPA. Test methods for evaluating solid wastes. Washington, DC, 1986.


Marcelino Ap. Machado

Responsável Técnico

CRQ Nº 04406695 - 4ª Região

CRQ - ART Nº 4614/09 - 4ª Região

ANEXO 2

UNIPINHAL

UNIPINHAL—CENTRO REGIONAL UNIVERSITÁRIO DE ESPÍRITO SANTO DO PINHAL
Av. Hélio Vergueiro Leite, s/n - Espírito Santo do Pinhal - SP Cep. 13990-000 fone: 019 3651-9644

CURSO DE ENGENHARIA AGRÔNOMICA

“ LABORATÓRIO DE SOLOS ”

ANÁLISE FÍSICA


Proprietário: RAFAEL HENRIQUE GONÇALVES

FINALIDADE: PESQUISA

| Nº Arquivo | Argila g/Kg | Silte g/Kg | Areia g/Kg | | |
|------------|----------------|---------------|---------------|--------|------|
| | | | Total | Grossa | Fina |
| 0037 | 50 | 97 | 853 | 719 | 134 |

0001 – AM.1 – ==> Classificação: **Textura Arenosa**

E. S. PINHAL, 27 de MARÇO de 2009.



Carlos Antônio Centurion Maciel
Eng. Agr. Resp. Crea 0600269174

ANEXO 3 – Análise Química

Os valores foram convertidos de acordo com a densidade aparente do solo.

| | |
|---|---|
|  | UNIPINHAL - CENTRO REGIONAL UNIVERSITÁRIO DE ESPÍRITO SANTO DO PINHAL |
| | CURSO DE ENGENHARIA AGRONOMICA |
| | LABORATÓRIO DE SOLOS |
| Av: Hélio Vergueiro Leite, s/n Espírito Santo do Pinhal - SP Cep. 139990-000 Tel. (19) 3651 9644 | |

IDENTIFICAÇÃO

| | | | |
|----------------|--------------|----------------|----------|
| Proprietário : | RAFAEL | Data Entrada : | 30/03/09 |
| Propriedade : | | Data Saída : | 03/04/09 |
| Endereço : | | | |
| Cidade : | E. S. PINHAL | UF: | SP |
| | | Cep: | |
| | | Tel. ou Fax: | |

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE SOLOS

| Análise | M.O. g/dm ³ | pH CaCl ₂ | P mg/dm ³ | S mg/dm ³ | mmolc / dm ³ | | | | | | CTC | V (%) |
|---------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----|----|----|------|------|------|----------|
| | | | | | K | Ca | Mg | Al | SB | H+Al | | |
| 0171 | 4 | 5,2 | 30 | 2 | 1,1 | 12 | 3 | 1 | 16,1 | 11 | 27,1 | 59 |

IDENTIFICAÇÃO DAS ANÁLISES

0171 ==> AM 1




 Carlos Antonio Centurion Maciel
 Eng. Agr. Rep. CREA 0600269174



UNIPINHAL - CENTRO REGIONAL UNIVERSITÁRIO DE ESPÍRITO SANTO DO PINHAL

CURSO DE ENGENHARIA AGRONOMICA

LABORATÓRIO DE SOLOS

Av: Hélio Vergueiro Leite, s/n Espírito Santo do Pinhal - SP
Cep. 139990-000 Tel. (19) 3651 9644

IDENTIFICAÇÃO

Proprietário : RAFAEL
Propriedade :
Endereço :
Cidade : E.S. PINHAL UF: SP Cep: Tel. ou Fax:
Data Entrada : 30/03/09
Data Saída : 03/04/09

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE SOLOS - MICRONUTRIENTES

| Análise | Boro | Cobre | Ferro | Manganês | Zinco | Obs. |
|---------|------------|-----------|----------------------|-----------|-----------|------|
| | ← | | mg / dm ³ | → | | |
| MI0171 | 0,06 Baixo | 0,7 Medio | 33 Alto | 11,8 Alto | 1,0 Medio | |

IDENTIFICAÇÃO DAS ANÁLISES

0171 ==> AM.1

Carlos Antonio Centurion Maciel
Carlos Antonio Centurion Maciel
Eng. Agr. Resp. CREA 0608269174

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)