

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

Rafael Henrique GONÇALVES ¹ & José Ricardo STURARO ²

- (1) *Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, UNESP/Campus de Rio Claro. Avenida 24-A, 1515 – Bela Vista. CEP 13506-900. Rio Claro, SP. Endereço eletrônico: lothar82@uol.com.br*
- (2) *Departamento de Geologia Aplicada, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, UNESP/Campus de Rio Claro. Avenida 24-A, 1515 – Bela Vista. CEP 13506-900. Rio Claro, SP. Endereço eletrônico: sturaro@rc.unesp.br*

- Introdução
- Material e Métodos
 - Caracterização Inicial do Solo
 - Procedimento de Contaminação Artificial
 - Ensaio de Lixiviação em Coluna
 - Concentração Total de Cobre no Solo
 - Planejamento Experimental
 - Planejamento Composto Central Rotacional
 - Metodologia de Superfície de Resposta
- Resultados
 - Modelo para Concentração Total de Cobre no Solo
 - Mapeamento da Superfície de Resposta
- Conclusões
- Agradecimentos
- Referências Bibliográficas

RESUMO – Uma das tecnologias alternativas para a remediação de solos contaminados com metais pesados é a lavagem de solos *in situ*, cujo principal processo de remoção do contaminante do solo consiste na percolação de uma solução extratora. Este trabalho objetivou aplicar a metodologia de superfície de resposta para apontar combinações entre os parâmetros da solução extratora (concentração de Na₂EDTA, volume e pH), tendo em vista a redução da 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 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. A um nível de 5% de significância, o modelo ajustado ($R^2 = 0,98$) apontou combinações de concentração de Na₂EDTA, volume e pH da solução extratora que permitem reduzir a concentração de cobre a valores inferiores aos dispostos pela agência ambiental paulista, para os cenários de exposição industrial, residencial, agrícola ou área proteção máxima.

Palavras-chave: planejamento composto central rotacional, cenários de exposição, lavagem de solos *in situ*.

ABSTRACT – *R.H. Gonçalves & J.R. Sturaro - Application of response surface methodology in the remediation of a sandy soil artificially contaminated with copper.* Soil flushing is an alternative remediation technology for soils contaminated with heavy metals, which the main contaminant removing process consists in percolating an extraction solution. This work aimed to use the response surface methodology to point out combinations among the parameters of the extraction solution (Na₂EDTA concentration, volume e pH) in order to reduce the concentration of copper in a sandy soil to risk levels lower than the intervention levels for exposure scenarios adopted by the Environmental Company of Sao Paulo State. Thus, a series of tests in leaching columns were carried out using a Fluvisol artificially contaminated (1257,3 mg kg⁻¹). The tests were conducted in triplicate and setup a central composite rotatable design with 15 different parameters combinations of the extraction solution and one replicate in the center point. Using 5% significance level, the adjusted model ($R^2 = 0,98$) indicated combinations of Na₂EDTA concentration, pH and volume of the extraction solution which allow reduction of copper concentration below levels reported by environmental agency of Sao Paulo State for industrial, residential, agricultural or maximum exposure scenarios.

Keywords: central composite rotatable design, exposure scenarios, soil flushing.

INTRODUÇÃO

O último inventário de áreas contaminadas realizado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, apontou os metais pesados entre os quatro grupos de contaminantes com maior incidência em áreas contaminadas no Estado de São Paulo (CETESB, 2009). Uma vez que esses elementos não

podem ser degradados por sistemas biológicos, eles persistem no ambiente e acumulam-se ao longo da cadeia alimentar. Assim, áreas contaminadas por metais pesados constituem em permanentes riscos à saúde humana e aos sistemas ecológicos.

Uma área é considerada contaminada se as concentrações de elementos ou substâncias de interesse ultrapassam um dado limite, denominado valor de intervenção, o qual indica risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana. Nesse caso, há necessidade de intervenção na área, seja para adotar medidas emergenciais, como a restrição do acesso de pessoas à área e a suspensão do consumo de água subterrânea, quanto para instalar obras de remediação para conter, reduzir ou eliminar a contaminação (CETESB, 2001).

Os métodos mais 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 elementos ou substâncias contaminantes em solo são definidos de acordo com o cenário de exposição – área de proteção máxima (APMax), agrícola, residencial e industrial – do entorno da área contaminada, ou seja, diferentes tipos de uso do solo. Para o elemento cobre, metal pesado de interesse dessa pesquisa, os valores de intervenção para os cenários APMax e agrícola, residencial e industrial são 200, 400 e 600 mg kg⁻¹, respectivamente.

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

Neste sentido, o referido manual permite recorrer ao princípio da “aptidão para um determinado uso”, o qual determina que a recuperação deva ser conduzida até que se restabeleça o nível de risco (concentração do elemento ou substância) aceitável para o atual cenário de exposição ou para um cenário futuro pretendido para a área.

Embora este princípio possibilite à otimização de recursos técnicos e econômicos na recuperação de áreas contaminadas, ainda é grande número delas que

permanece sem proposta de remediação, principalmente devido aos elevados custos envolvidos nos processos.

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, recomendada para solos com condutividade hidráulica superior a 10⁻⁵ cm s⁻¹, para a remoção de metais pesados (Diane & Roote, 1997).

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 surfactantes ou agentes quelantes (Diane & Roote, 1997; Mulligan et al., 2001), 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 etilenodiaminotetracético dissódico (Na₂EDTA) é um agente quelante amplamente proposto e estudado para aumentar a eficiência da remoção de metais em solos, devido a sua elevada capacidade de extrair metais, fraca adsorção em solos e, efetiva recuperação e reuso (Di Palma et al., 2003; Lo & Zhang, 2005; Tsang et al., 2007).

Uma estratégia que pode ser utilizada em conjunto com a adição desse agente quelante, em busca de maiores rendimentos na remoção do metal pesado, é a redução do pH da solução extratora (Yu & Klarup, 1994; Cline & Reed, 1995; Reed et al., 1996; Di Palma et al., 2007).

Um recurso utilizado em estudos que envolvem variáveis possíveis de ser controladas no processo é a técnica de planejamento fatorial. O planejamento fatorial fornece suporte empírico para que a metodologia de superfície de resposta possa correlacionar as variáveis independentes com as dependentes por meio de um número mínimo de ensaios. Associado a análise de superfície de resposta, o planejamento fatorial permite fornecer informações confiáveis do processo e ao mesmo tempo minimiza o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (Box et al., 1978).

O presente trabalho teve como objetivo aplicar a metodologia de superfície de resposta para apontar concentrações de Na₂EDTA, volumes e pHs da solução extratora, tendo em vista a redução da concentração de cobre de um solo arenoso a níveis de risco aceitáveis para os cenários de exposição industrial, residencial, agrícola ou de proteção máxima.

MATERIAL E MÉTODOS

CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO SOLO

Para a realização do presente trabalho foi coletado

cerca de 50 kg de um Neossolo Flúvico (EMBRAPA, 2006), 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.

As análises físicas consistiram em determinar a classe textural, a densidade aparente, a densidade de partículas e a porosidade total, as quais foram realizadas seguindo métodos descritos em EMBRAPA (1997).

As análises químicas conduzidas tiveram como objetivo avaliar os principais parâmetros que influenciam na retenção dos metais pelos solos, conforme se verifica em Reed et al. (1996) e Di Palma & Ferrantelli (2005).

Para análise de pH, foi utilizada solução de CaCl_2 0,01 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 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 foi realizada a partir da determinação do teor de carbono orgânico 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 mol L^{-1} + trietanolamina (TEA) 0,1 mol L^{-1} + CaCl_2 0,01 mol L^{-1} a pH 7,3, conforme metodologia desenvolvida por Lindsay & Norvell (1978).

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.

PROCEDIMENTO DE CONTAMINAÇÃO ARTIFICIAL

A contaminação artificial do solo com Cu foi conduzida com a inoculação de 2300 mL de água destilada deionizada contendo 41,6 g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 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 bateadeira industrial ajustada a 120 rpm, conforme proposto por Di Palma & Ferrantelli (2005). Dessa forma, procurou-se obter um solo com a concentração

aproximadamente de 1200 mg Cu 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.

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 ± 0,01
Densidade de partículas (g cm^{-3})	2,56 ± 0,03
Porosidade total (%)	40,6

TABELA 2. Propriedades químicas do solo.

Propriedades analisadas	Valores
pH (CaCl_2)	5,3 ± 0,06
Matéria orgânica (g kg^{-1})	3,29 ± 0,66
Carbono orgânico (g kg^{-1})	1,91 ± 0,38
P (g kg^{-1})	21,06 ± 1,32
S (g kg^{-1})	2,63 ± 0,72
Ca ($\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$)	5,92 ± 1,97
Mg ($\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$)	1,65 ± 0,33
K ($\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$)	2,37 ± 1,30
Al ($\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$)	1,10 ± 0,38
H + Al ($\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$)	7,46 ± 0,38
CTC ($\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$)	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

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

Propriedades analisadas	Valores
pH (CaCl_2)	4,40±0,01
Cu (mg kg^{-1})	1257,3±19,88
Umidade (g kg^{-1})	3,34±0,58

O teor total de cobre foi determinado por extração com ácido nítrico (HNO₃ – H₂O₂), conforme metodologia da USEPA (1986), Método 3050. A determinação foi em espectrofotômetro de absorção atômica por atomização em chama de ar-acetileno Perkin Elmer. O pH foi determinado em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, na relação 1:2,5 (solo: solução) e a umidade pelo método da estufa descrito em Stancati et al. (1981).

ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO EM COLUNA

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 reduzir a turbidez do lixiviado, fixou-se sobre o fundo de PVC um papel filtro com poros de diâmetro médio de 12,5 μm.

O acondicionamento do solo nas colunas foi realizado por meio de pequenos incrementos até o total de 140,39 g. Essa massa de solo foi compactada utilizando-se o mesmo procedimento adotado pela EMBRAPA (1997), para determinar densidade aparente de solos. A compactação foi conduzida de forma obter a mesma densidade aparente do solo (1,52 g cm⁻³) apresentada na Tabela 1. Após a compactação do solo, fixou-se sobre a superfície do solo um papel filtro com diâmetro médio de poros 12,5 μm, para evitar turbilhamento e desestruturação do solo durante a percolação da solução extratora. A Figura 1 mostra um esquema do aparato utilizado na realização dos ensaios.

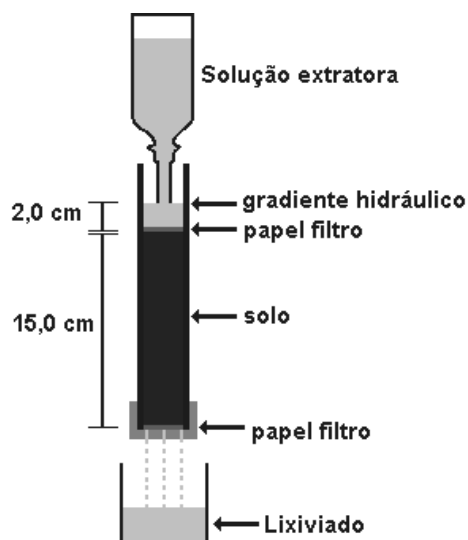


FIGURA 1. Esquema do ensaio de lixiviação em coluna.

O volume de poros, V_p , na coluna foi estimado de acordo com Wasay (1998):

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

onde: f é a porosidade total, r , o raio interno da coluna e h , a altura de solo na coluna.

Os ensaios com as soluções extratoras 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 Millipore 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.

A condutividade hidráulica do solo foi determinada utilizando-se a equação de Darcy-Buckingham para solos com estrutura deformada apresentada em Libardi (2005). 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 $3,94 \cdot 10^{-4}$.

CONCENTRAÇÃO TOTAL DE COBRE NO SOLO

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

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

onde: Q_i é a massa inicial de Cu total no solo da coluna, para todos os ensaios considerada 1257,3 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 a massa de solo na coluna de ensaio (kg).

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Planejamento Composto Central Rotacional

O planejamento rotável é uma configuração bastante útil para situações em que não se conhece a localização do ponto ótimo dentro da região experimental de interesse antes do experimento ser conduzido (Box & 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 & Montgomery, 1995).

A classe de planejamento rotável mais usada para ajustar modelos que compreendam efeitos lineares, de interação e quadráticos é o planejamento composto

central. Este planejamento para k fatores possui uma configuração do tipo estrela, que consiste em um experimento fatorial clássico de dois níveis (2^k) a uma distância ± 1 do ponto central, mais $2k$ pontos axiais (ou estrelas) a uma distância $\pm a$ do ponto central e n_c ensaios realizados no ponto central, em que o valor de a é definido de acordo com o número de fatores (Box & Hunter, 1957).

Neste trabalho foi utilizado o planejamento composto central rotacional aplicável à metodologia de

superfície de resposta com a finalidade de estudar o efeito combinado das variáveis independentes, concentração de Na_2EDTA , volume e pH da solução extratora, sobre a resposta concentração total de Cu no solo.

A Tabela 4 apresenta os níveis das variáveis independentes estudadas para o ponto fatorial inferior (-1), superior (+1), central (0) e axiais ($-\alpha$ e $+\alpha$). As corridas experimentais correspondentes aos pontos centrais (0, 0, 0) foram conduzidas em duplicata.

TABELA 4. Valores originais escolhidos para os parâmetros da solução extratora.

Parâmetros da Solução Extratora	Níveis Estudados				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Na_2EDTA (mol L^{-1})	0,0098	0,02	0,035	0,05	0,0602
Volume (V_p)	3,98	5,00	6,50	8,00	9,02
pH	2,98	4,00	5,50	7,00	8,02

$\alpha = 1,68$ para $k = 3$ (três variáveis independentes); V_p = volume de poros.

METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A metodologia de superfície de resposta, MSR, é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas úteis para a modelagem e análise de um processo ou sistema no qual a resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis (Myers & Montgomery, 1995).

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.

Em geral, assume-se, inicialmente, um modelo de regressão polinomial de baixa ordem (primeira ordem), em que a relação entre a(s) variável(eis) x_i e a resposta y pode ser escrita como:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (3)$$

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

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4)$$

o qual introduzirá curvatura a superfície de resposta.

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 (quadrático):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5)$$

onde β_0 , β_i , β_{ii} , e β_{ij} são parâmetros dos polinômios estimados pelo método dos mínimos quadrados.

RESULTADOS

MODELO PARA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE COBRE NO SOLO

A matriz do planejamento experimental aplicado é apresentada na Tabela 5 junto aos valores médios para concentração total de Cu no solo e seus respectivos desvios-padrão. As corridas experimentais dispostas nesta tabela foram conduzidas em triplicata e totalizaram 48 ensaios de lixiviação em colunas. A execução dos ensaios obedeceu a uma ordem aleatória, conforme procedimento sugerido em Barros Neto et al. (2007).

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} . Este intervalo abrange uma região experimental, na qual os valores de intervenção para o elemento cobre nos cenários de exposição (área de proteção máxima, agrícola, residencial e industrial) são compreendidos. Assim, se o modelo ajustado for aprovado, pode-se garantir que a concentração total de cobre no solo pode obter valores iguais ou inferiores a todos os cenários de exposição.

TABELA 5. Matriz do planejamento experimental e resultados para concentração total de cobre no solo.

Corrida Experimental	Na ₂ EDTA (mol L ⁻¹)	Volume (V _p)	pH	Cu total (mg kg ⁻¹)
1	0	0	0	410,9 ±37,0
2	+1	+1	-1	160,5 ±10,2
3	0	+1,68	0	284,9 ±24,0
4	-1	-1	+1	784,1 ±15,8
5	+1,68	0	0	415,8 ±22,8
6	-1	+1	-1	360,6 ±16,9
7	0	0	+1,68	658,1 ±15,8
8	0	-1,68	0	562,8 ±19,2
9	+1	-1	-1	262,4 ±25,7
10	-1,68	0	0	801,1 ±7,5
11	0	0	-1,68	187,8 ±15,9
12	+1	+1	+1	473,4 ±14,2
13	0	0	0	415,8 ±27,2
14	+1	-1	+1	605,2 ±27,4
15	-1	-1	-1	577,8 ±22,7
16	-1	+1	-1	562,4 ±15,9

Os resultados da variável resposta, concentração total de Cu no solo, de cada uma das corridas experimentais foram tratados por análise de regressão múltipla, para verificar a possibilidade de descrever os efeitos das variáveis independentes com um modelo matemático de segunda ordem.

A equação de regressão polinomial delineada para a busca dos coeficientes do modelo configurou-se conforme se segue:

$$Cu_{total} = \beta_0 + \beta_1 Na_2EDTA + \beta_2 Vp + \beta_3 pH + \beta_{12} Na_2EDTA.Vp + \beta_{13} Na_2EDTA.pH + \beta_{21} Vp.pH + \beta_{11} Na_2EDTA^2 + \beta_{22} Vp^2 + \beta_{33} pH^2 \quad (6)$$

onde: Na₂EDTA é a concentração de Na₂EDTA (mol L⁻¹), V_p é o volume da solução extratora em volume de poros e pH é o pH da solução extratora.

Os coeficientes de regressão, β , encontrados por meio do método dos mínimos quadrados, foram submetidos ao teste t de Student a 5% e aqueles que se mostraram significativos ($p < 0,05$) são apresentados na equação 7. Os efeitos padronizados produzidos pelos parâmetros da solução extratora sobre a concentração total de Cu foram quantificados conforme mostra a Figura 2.

$$Cu_{total} = 1327,3 - 42284,6 Na_2EDTA + 290246,3 Na_2EDTA - 84,5 Vp + 56,9 pH + 1140,4 Na_2EDTA.Vp + 1375,6 Na_2EDTA.pH \quad (7)$$

De acordo com o diagrama de Pareto, todos os parâmetros da solução possuem efeitos lineares sobre a concentração total de cobre no solo. Quanto aos efeitos quadráticos, apenas a concentração de Na₂EDTA apresentou significância estatística. Com relação aos efeitos de interação, somente não existe uma interação significativa entre os parâmetros pH e volume.

O diagrama de Pareto indica também que o aumento do pH produz efeito aumentativo no valor da resposta, ou seja, uma tendência de menor remoção da concentração total de Cu no solo. Por outro lado, o aumento do volume e da concentração de Na₂EDTA produzem efeitos redutivos no valor da resposta, ou seja, uma tendência de maior remoção da concentração total de Cu no solo.

Com o auxílio do programa computacional Statistica®, realizou-se uma análise da variância (ANOVA) para a resposta estudada, cujos resultados são apresentados na Tabela 6.

A comparação dos valores tabelados com os 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.

Verifica-se que o coeficiente de determinação obtido ($R = 0,98$) e o teste F (1,6 vezes maior que o valor tabelado), para falta de ajuste do modelo, validaram estatisticamente o modelo e, portanto, permitem a construção da superfície de resposta.

MAPEAMENTO DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Tendo em vista a impossibilidade de representar mais do que duas variáveis para se traçar as superfícies, fez-se necessário à utilização de um critério metódico para obtê-las.

O critério adotado para obtenção das superfícies considerou a escolha de dois parâmetros da solução extratora dentre os estudados ao passo que o terceiro foi mantido constante em um dos seus cinco níveis experimentais.

O comportamento da concentração total de cobre no solo (Cu_{total}) em função do volume da solução extratora e da concentração de Na₂EDTA é apresentado na Figura 3. Em 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

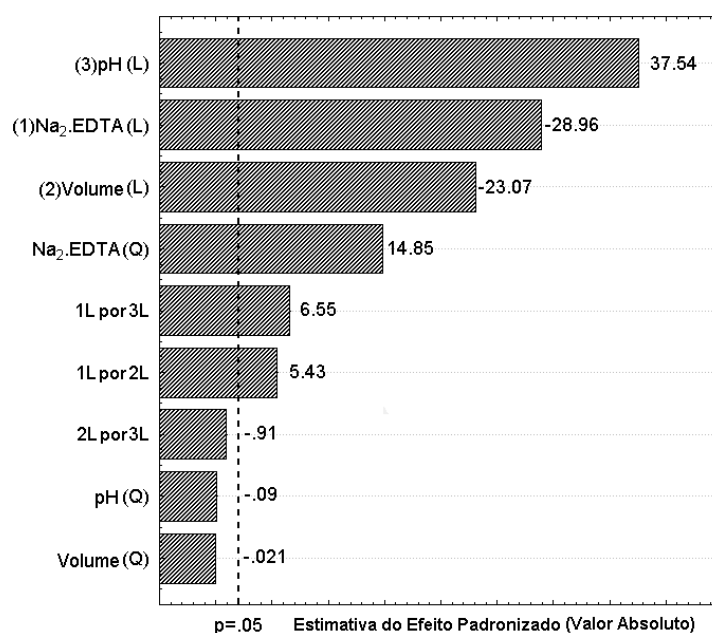


FIGURA 2. Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros da solução sobre a concentração total de Cu no solo.

TABELA 6. Análise da variância (ANOVA) para o modelo ajustado, equação 7.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F _{calc}	F _{tab}
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	-	-	-
% variância explicada = 98,4			R ² =	0,98	
% máxima variância explicável = 97,1			R _{aj} ² =	0,97	

* Significativo a 5%.

cenários de exposição apresentados. Já para os níveis de pH 0 (pH = 5,5) e +1,0 (pH = 7,00), as superfícies mostram combinações que conduzem a valores iguais ou inferiores aos de intervenção para os cenários de exposição residencial e industrial. No entanto, 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 4. Em relação ao intervalo de concentração total de cobre no solo, apenas para o nível de concentração de Na₂EDTA -1,68 (Na₂EDTA = 0,0098 mol L⁻¹) não se observam

combinações que conduzem a valores iguais ou inferiores aos de intervenção para todos os cenários de exposição apresentados. Para este nível de concentração de Na₂EDTA, podem ser obtidas concentrações totais de Cu iguais ou inferiores aos valores de intervenção para os cenários de exposição industrial e residencial.

O comportamento da concentração total de cobre no solo (Cu_{total}) em função da concentração de Na₂EDTA e do pH da solução extratora é apresentado na Figura 5. Observa-se que para todos os níveis experimentais da variável volume da solução extratora é possível obter combinações entre as outras duas variáveis que conduzem a valores iguais ou inferiores aos de intervenção para todos os cenários de exposição.

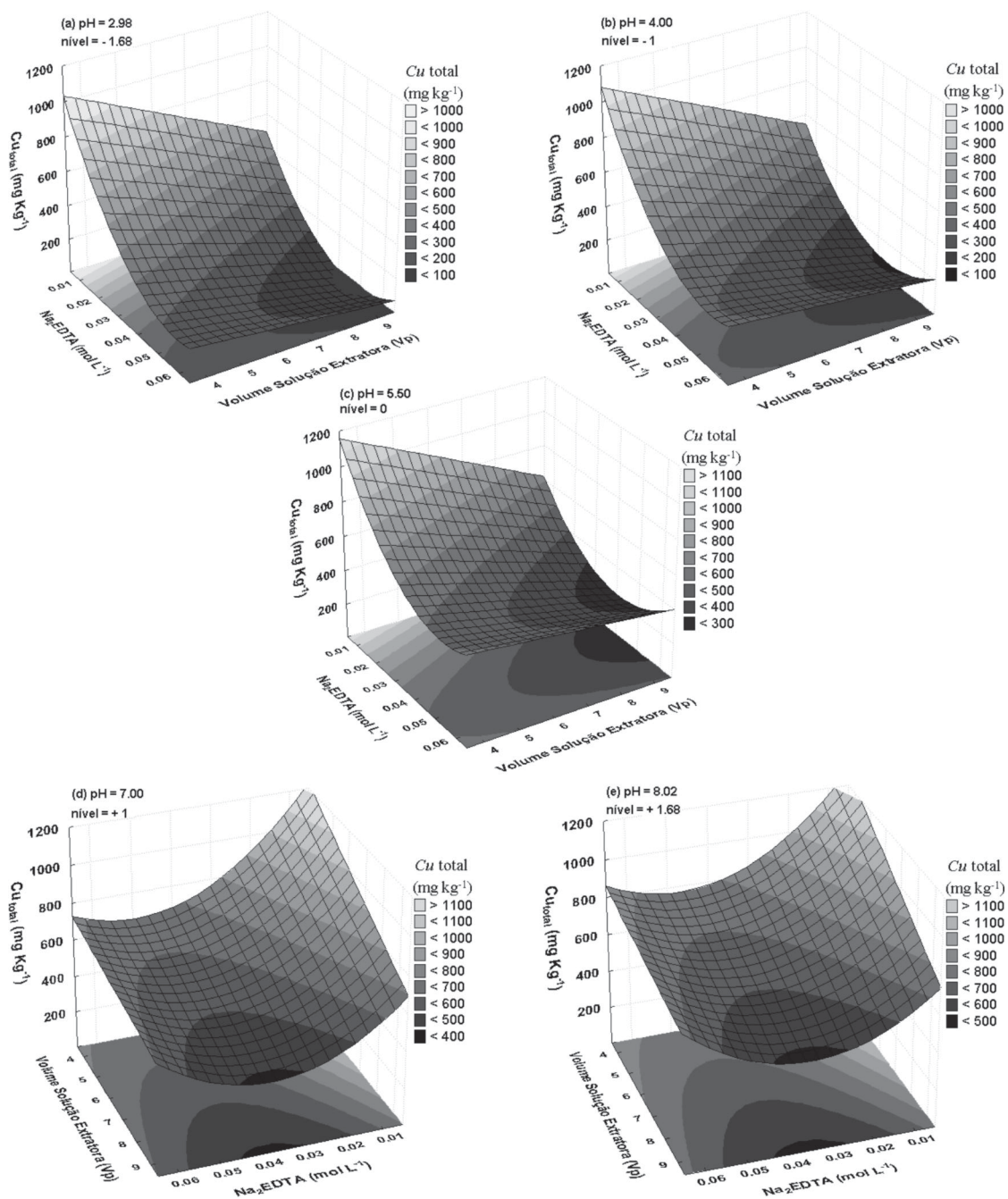


FIGURA 3. Concentração total de cobre no solo em função do volume da solução extratora (Vp) e da concentração de Na_2EDTA (mol L^{-1}) para diferentes níveis de pH: (a) nível -1.68, (b) nível -1, (c) nível 0, (d) nível +1, (e) nível +1.68.

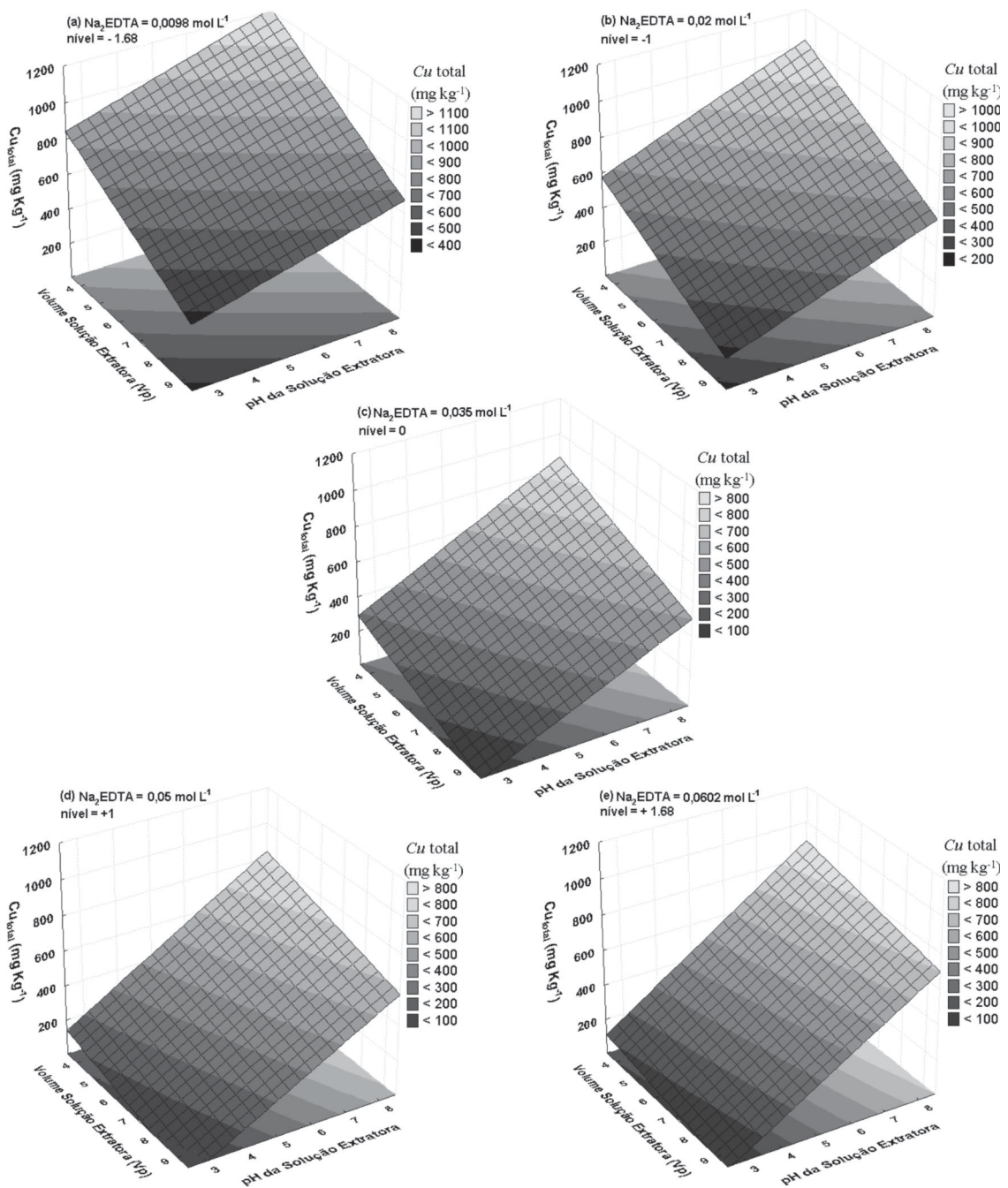


FIGURA 4. Concentração total de cobre no solo em função do volume da solução extratora (V_p) e do pH da solução extratora para diferentes níveis de concentração de Na_2EDTA : (a) nível -1.68, (b) nível -1, (c) nível 0, (d) nível +1, (e) nível +1.68.

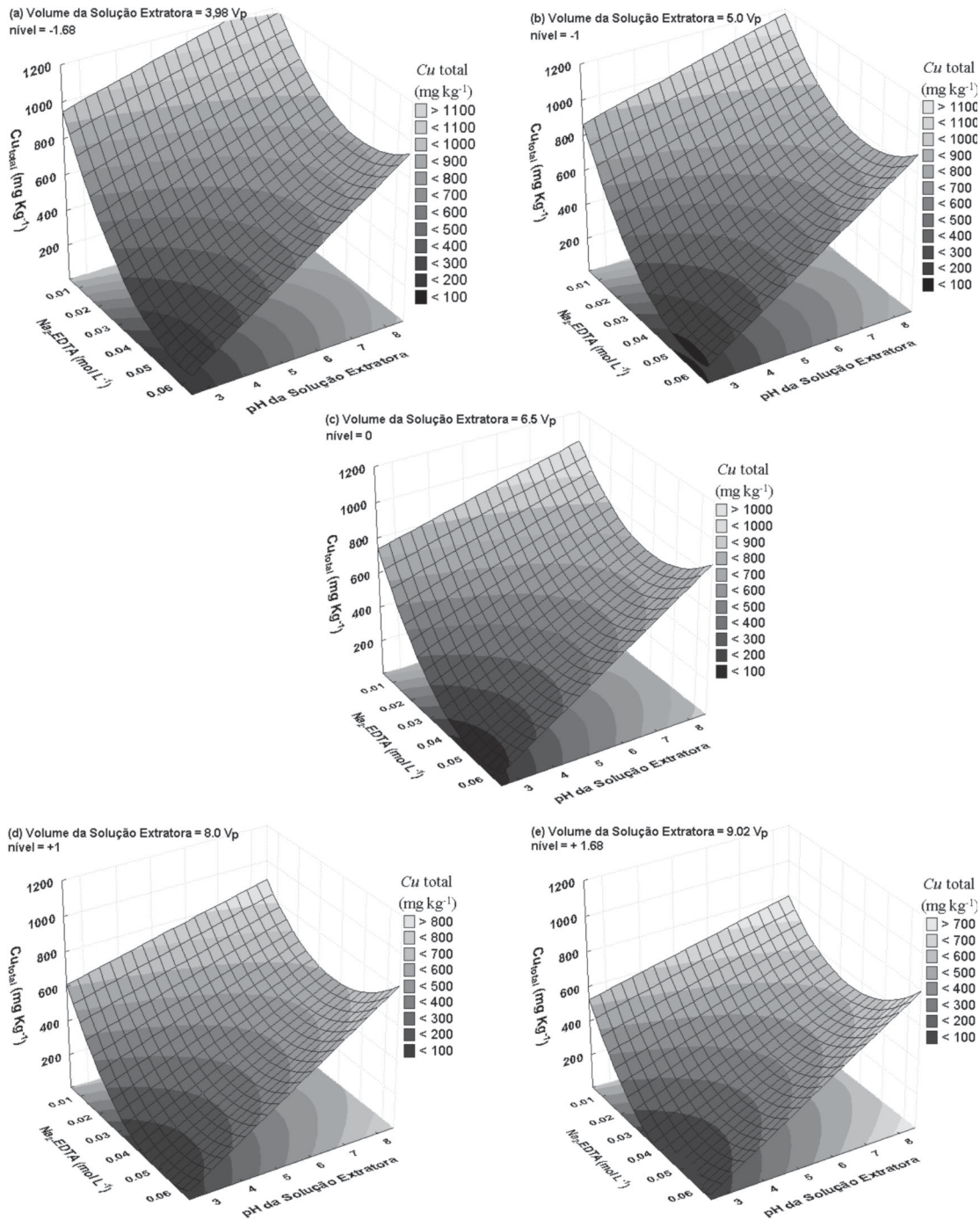


FIGURA 5. Concentração total de cobre no solo em função da concentração de Na_2EDTA e do pH da solução extratora para diferentes níveis de volume da solução extratora (VP): (a) nível -1,68, (b) nível -1, (c) nível 0, (d) nível +1, (e) nível +1,68.

CONCLUSÕES

Este trabalho buscou a remediação de um solo arenoso, artificialmente contaminado com cobre, por meio de ensaios em colunas, cuja finalidade foi representar a aplicação da tecnologia de remediação lavagem de solos *in situ*.

O planejamento experimental adotado forneceu suporte empírico eficiente à metodologia de superfície de resposta, que por sua vez possibilitou ajustar um modelo, no qual as combinações da concentração de Na₂EDTA, volume e pH da solução extratora, conduzem às concentrações de cobre de um solo arenoso a níveis de risco (concentrações) aceitáveis para os

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.

As superfícies de respostas mostram várias combinações válidas dos parâmetros da solução extratora, para se obter diferentes níveis de descontaminação desejados. A partir delas, pode-se planejar uma remediação com vistas à redução do volume a ser aplicado e tratado e do tempo de operação da obra o que, conseqüentemente, reduz os custos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por meio da concessão de bolsa de estudos, a partir do programa de Pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente do Instituto de Geociência e Ciências Exatas (IGCE) da Universidade Estadual Paulista (UNESP).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3ª ed., Unicamp: Campinas, 480 p., 2007.
2. BOX, G.E.P. & HUNTER, J.S. Experimental design for the exploration and exploitation of response surfaces. In: CHEW, V. (Ed.), **Experimental design in industry**. New York: John Wiley & Sons, p. 138-190, 1957.
3. 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, 537 p., 1978.
4. CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Áreas contaminadas no Estado de São Paulo, 2008**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_08.pdf> Acessado em: 10set2009.
5. CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. Projeto de Cooperação Técnica Brasil-Alemanha/CETESB-GTZ. 2ed., São Paulo: Cetesb, 389 p., 2001.
6. CLINE, S.R. & REED, B.E. Lead removal from soils via bench-scale washing techniques. **Journal of Environmental Engineering**, v. 121, p. 700-705, 1995.
7. DI PALMA, L. & FERRANTELLI, P. Copper leaching from a sandy soil: mechanism and parameters affecting EDTA extraction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, p. 85-90, 2005.
8. DI PALMA, L.; FERRANTELLI, P.; MERLI, C.; BIANCIFIORI, F. Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 103, p. 153-168, 2003.
9. DI PALMA, L.; FERRANTELLI, P.; MERLI, C.; PETRUCCI, E.; PIZZOLI, I. Influence of soil organic matter on copper extraction from contaminated soil. **Soil and Sediment Contamination**, v. 16, p. 323-335, 2007.
10. DIANE, S. & ROOTE, P.G. **In situ flushing: technology overview report**. TO-97-02. Pittsburgh: Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 1997.
11. EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ed.. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 212 p., 1997.
12. EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2ed.. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 306 p., 2006.
13. LIBARDI, P.L. **Dinâmica da água no solo**. São Paulo: EDUSP, 335 p., 2005.
14. LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron manganese and copper. **Soil Science Society American Journal**, v. 42, p. 421-428, 1978.
15. LO, I.M.C. & ZHANG, W. Study on the optimal conditions for recovery of EDTA from soil washing effluents. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, p. 1507-1513, 2005.
16. MYERS, R.H. & MONTGOMERY, D.C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. Canada: John Wiley & Sons, 741 p., 1995.
17. MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N.; GIBBS, B.F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, v. 60, p. 193-207, 2001.
18. RAIJ, B. Van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H. **Análise química de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargil, 170 p., 1987.
19. REED, B.E.; CARRIERE, P.C.; MOORE, R. Flushing of Pb (II) contaminated soil using HCl, EDTA and CaCl₂. **Journal of Environmental Engineering**, v. 122, n. 1, p. 48-50, 1996.
20. STANCATI, G.; NOGUEIRA, J.B.; VILAR, O.M. (Eds.) Determinação dos índices físicos. **Ensaio de laboratório em Mecânica dos Solos**. São Carlos: Departamento de Geotecnia, USP, p. 23-30, 1981.
21. 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, p. 234-243, 2007.

22. USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluating solid wastes. Physical/Chemical methods – SW846.** Washington, DC, 3500 p., 1986.
23. VISSER, W.J.F. **Contaminated land policies in some industrialized countries.** 2ed. The Hague, Technical Soil Protection Committee, 149 p., 1994.
24. VITTI, G.C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta.** Jaboticabal: FUNEP, 37 p., 1989.
25. YU, J. & KLARUP, D. Extraction kinetics of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetracetate. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 75, p. 205-225, 1994.
26. WASAY, S.A. **Bioremediation of soils polluted by heavy metal using organic acids.** Quebec, 1998. 160 f. Tese (Ph.D) – Department of Agricultural and Biosystems Engineering, Macdonald, McGill University.

*Manuscrito Recebido em: 20 de outubro de 2009
Revisado e Aceito em: 25 de março de 2010*