

BIOESTIMULAÇÃO AUMENTA A PROPAGAÇÃO DE CONTAMINANTES OLEOSOS EM SOLOS

BIOSTIMULATION INCREASES THE SPREAD OF OIL CONTAMINANTS IN SOILS

Iziquiel Cecchin¹, Cleomar Reginatto², Luciane Maria Colla³, Antonio Thomé⁴

^{1,2}Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS

¹E-mail: iziquielc@gmail.com

²E-mail: cleomarreginato@hotmail.com

^{3,4}Professores da Universidade de Passo Fundo, Rodovia BR 285 km 292, Passo Fundo, RS

³E-mail: lmcolla@upf.br

⁴E-mail: thome@upf.br

RESUMO

Este trabalho avaliou os processos de interação em uma simulação de derramamento de biodiesel em um solo argiloso sob diferentes configurações estruturais, visando observar os efeitos de sorção deste presente a aplicação de uma bioestimulação de NPK e diferentes precipitações. Foram moldados corpos de prova de 400 g de solo seco, em diferentes índices de vazios, diferentes umidades, sendo realizado um bloco de experimentos com e sem a presença de nutrientes e simulando diferentes precipitações. Os corpos de prova foram submetidos a uma simulação de derramamento de biodiesel e deixados sob a percolação por 15 dias. Após esse período, os corpos de prova foram submetidos a três valores de simulação de precipitação, deixados em repouso por 15 dias. As análises quantitativas foram realizadas por meio do método de ultrassom determinando o teor residual do contaminante. Quando os corpos de prova foram submetidos a simulação de precipitação percebeu-se uma maior lixiviação do contaminante nas amostras com adição de nutrientes, indicando que os efeitos de saturação dos campos reativos dos argilominerais puderam ser observados. Concluiu-se que a aplicação de bioestimulação proporciona uma maior lixiviação do biodiesel potencializando os efeitos nocivos da contaminação.

Palavras-chave: Contaminação, bioestimulação, sorção.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the processes of interaction in a biodiesel spill simulation in a clay soil under different structural configurations in order to observe the effects of sorption present applying a biostimulation of NPK and different rainfall simulation. It was molded samples of 400 g of dry soil at different void ratios, different moisture contents, in a block of experiments being carried out with and without the presence of nutrients and simulating different rainfall under the samples. They were subjected to a simulated spill biodiesel being left in the percolation for 15 days. After this period, the samples were subjected to three simulation values of precipitation, allowed to stand for 15 days. Quantitative analyzes were performed using the ultrasound method determining the residual amount of the contaminant. When the samples were subjected to simulated rainfall it was perceived a greater leaching of the contaminant in the samples with added nutrients, indicating that the effects of saturation of the reactive fields of clay minerals can be observed. It was concluded that the application of biostimulation provides greater leaching of biodiesel increasing the damaging effects of pollution.

Keywords: Contamination, biostimulation, sorption.

1 – INTRODUÇÃO

A crescente preocupação ambiental é uma realidade atual da sociedade mundial. O termo “meio ambiente” tornou-se tema principal em diversos âmbitos políticos, industriais e de saúde pública, fazendo com que as políticas e incentivos ambientais ganhem força e sejam dedicados grandes investimentos em novas tecnologias e processos alternativos (DABDOUB; BROZEL; RAMPIN, 2009; CIANELLA, 2010; VAZ, 2010; HUANG; ZHOU; LIN, 2012).

O aumento da demanda mundial de combustíveis líquidos, segurança energética e incentivos políticos para o desenvolvimento agrícola e ambiental acabaram forçando a abertura de novas áreas de interesse na academia e na indústria, incentivando a produção de

biocombustíveis e os estudos voltados a este fim (CIANELLA, 2010; DUTCHER *et al.*, 2011).

Sabe-se que os componentes dos combustíveis são altamente danosos ao meio ambiente (CARDOSO, 2006; GOUVEIA e NARDOCCI, 2007). Tal fato é comprovado na alta toxicidade apresentada e o grande número de ambientes que são afetados, tanto terrestres quanto aquáticos (LEIJ *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012).

O processo de migração de contaminantes orgânicos no solo é diretamente controlado pelas propriedades físico químicas da própria substância tóxica e pelas características do solo impactado (MESQUITA, 2004). Os principais destinos dos poluentes orgânicos no meio ambiente são: volatilização, interação com o solo (sorção), percolação, transformação biótica

(biodegradação) e abiótica (degradação físico química), permanência em fase livre (óleo remanescente na estrutura sem interações) dentre outros (MESQUITA, 2004; REID; JONES; SEMPLE, 2000; DOMINGUEZ, 2001).

Fica evidente o fato de que os processos pelo qual o contaminante está exposto variam de acordo com o tipo de composto, solo, natureza de contaminação e população microbiana (CHIOU *et al.*, 1986; WEISSENFELS; KLEWER; LANGHOFF, 1992). Os componentes inorgânicos do solo, como argilominerais, são negativamente carregados e possuidores de uma alta capacidade de troca catiônica com o meio (RIVETT *et al.*, 2011).

Todavia, quando compostos orgânicos estão presentes no solo, eles acabam entrando em competição com os demais elementos existentes no meio, inclusive a água (CUI; DELAGE; ALZOGHBI, 2003). No ambiente natural do solo, a água apresenta uma afinidade maior pelos processos de adsorção do meio mineral devido a sua afinidade polar, enquanto, por outro lado, o material orgânico do solo tem preferência pelo contaminante apolar em questão (WEISSENFELS; KLEWER; LANGHOFF, 1992). Assim, os contaminantes orgânicos (não-iônicos) acabam adsorvidos em menor escala pelo material mineral quando em um alto grau de saturação do meio e/ou presença de íons inorgânicos (ORTEGA-CALVO *et al.*, 1997; CHIOU, 2002).

Assim, os componentes do solo, bem como sua estrutura, apresentam uma forte influência para com o destino do contaminante no meio (WEISSENFELS; KLEWER; LANGHOFF, 1992). Tem-se, ainda, que os processos de sorção exercidos pelos componentes do solo pode afetar o destino e os efeitos de um contaminante em diversas formas, aumentando ou retardando seu movimento no meio (HAIGH, 1996). Segundo o autor, além de afetar a mobilidade do contaminante, os processos de sorção são capazes de afetar a toxicidade e a biodegradação de compostos tóxicos, em vista que a biodisponibilidade destes acaba reduzida, não ficando portanto, passível de degradação, bem como à processos de lixiviação e movimentação entre fase líquida e gasosa no meio.

A adsorção de contaminantes em sorventes presentes no solo sofre influência das condições climáticas, tais como temperatura (próximo a superfície) e teor de umidade. Estudos apontam que a disponibilidade de compostos orgânicos modifica-se quando diante de alterações do teor de umidade no solo (WHITE *et al.*, 1997). Assim, devido a maior polaridade dos argilominerais, a seletividade dos sítios ativos pelas moléculas de água e íons minerais em relação aos contaminantes orgânicos é inevitável em altos teores de umidade, promovendo deste modo um maior percentual dos compostos orgânicos livres no meio e possibilitando uma maior dispersão destes no ambiente (CHENG; HU; HU, 2012). Entretanto, esse efeito acaba sendo reduzido quando o solo encontra-se em um baixo teor de umidade elevando, desse modo, a adsorção dos contaminantes orgânicos (CHENG; HU; HU, 2012).

Este artigo avalia os processos de interação em uma simulação de derramamento de biodiesel em um solo argiloso sob diferentes configurações estruturais, visando observar os efeitos de sorção deste presente a aplicação de uma bioestimulação de NPK e diferentes precipitações.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos foram desenvolvidos para caracterizar todos os passos e componentes utilizados para a condução do experimento realizado.

2.1 Local de estudo e solo

Para a realização do experimento foi utilizado um solo argiloso pertencente ao campus experimental de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo, região sul do Brasil, coletado a 1,2 m de profundidade (horizonte B) em uma trincheira aberta no local. O solo foi classificado pedologicamente como um Latossolo Vermelho Distrófico Húmico (STRECK, 2008). O solo é classificado como CH na Classificação Unificada dos Solos, ou argila de alta compressibilidade. Na Tabela 1 é apresentada a caracterização geotécnica e física do solo estudado.

Tabela 1 – Caracterização geotécnica e físico química do solo

Parâmetro	Valor
Agila (%)	68
Silte (%)	5
Areia (%)	27
Limite de Liquidez (%)	53
Limite de Plasticidade (%)	42
Peso específico real dos grãos (kN/m ³)	26,7
Umidade Natural (%)	34,0
Peso específico natural (kN/m ³)	16,3
Índice de Vazios	1,2
Grau de Saturação (%)	75,7
Porosidade (%)	54
pH	5,4
Matéria Orgânica (%)	< 0,8
Capacidade de Troca Catiônica (cmolc/dm ³)	8,6
Condutividade hidráulica (cm/s)	1,39·10 ⁻³

Fonte: Thomé *et al.* (2014)

Como pode ser observado na Tabela 1, o solo de estudo apresenta um pH relativamente ácido, um alto teor de argila e uma baixa CTC, sendo esta última, segundo Streck (2008), uma característica típica e predominante em solos com predominância do argilomineral caulinita, visto a conformação estrutural apresentada.

As amostras de solo foram coletadas em estado deformado, sendo estas utilizadas para a caracterização físico química do material, bem como a moldagem dos corpos de prova e acoplamento destes nos reatores de policloreto de vinila (PVC).

2.2 Contaminante

O contaminante utilizado foi o biodiesel de soja puro (B100) adquirido junto à empresa BSBIOS, localizada na BR 285, km 294, Distrito industrial de Passo Fundo, RS.

Em geral, o biodiesel de soja apresenta um número de cetano e uma viscosidade ligeiramente mais altos que o diesel de petróleo, apresentando um alto ponto de fulgor, baixas emissões de material particulado, assim como baixas emissões de dióxido de carbono. Também é possuidor de uma alta taxa de biodegradabilidade e, além disso, conta basicamente com a ausência de enxofre e compostos aromáticos em sua composição (PASSMAN; DOBRAIC, 2005; MENEGHETTI, 2007; REGINATTO *et al.*, 2013, SILVA *et al.*, 2012).

Em se tratando de solubilidade, os ésteres metílicos presentes no biodiesel apresentam uma alta hidrofobicidade devido a suas longas cadeias carbônicas, o que torna estas estruturas praticamente insolúveis em águas. No entanto, em decorrência do seu baixo peso molecular, a solubilidade destes compostos tende a aumentar graças a uma ligação de hidrogênio, resultante entre a água do meio e o oxigênio carboxílico presente nestes (CHIARANDA, 2011).

O volume de contaminante inserido no corpo de prova variou segundo a porosidade presente em cada unidade experimental, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização geotécnica e físico química do solo

Índice de vazios	Porosidade (%)	Volume do contaminante (cm ³)
1,14	53,27	170,8
1,24	55,35	185,8
1,34	57,27	200,8

2.3 Delineamento experimental

O ensaio experimental teve como variáveis fixas o tipo de solo, o contaminante e o tempo de contato das partículas no experimento. As variáveis de controle foram:

– a adição ou não de macronutrientes (Nitrogênio, Fósforo e Potássio). Quando adicionados, foi obedecida a relação de 100:10:10:1 (C:N:P:K); o teor de carbono presente no experimento foi considerado inteiramente como o proveniente na estrutura química do biodiesel, uma vez que o teor de carbono existente no solo foi determinado como inferior a 0,8%, sendo o valor real insignificante e não passível de ser mensurado com a metodologia utilizada.

– A umidade de moldagem do solo (15%, 25%, 35%);
 – O índice de vazios (1,14; 1,24; 1,34);
 – O volume simulado de precipitação (0, 30 e 60 mm).

A variação atribuída aos macronutrientes foi baseada no teor de carbono existente no experimento. Foi considerado que teor de carbono presente no experimento foi inteiramente como o proveniente na estrutura química do biodiesel, uma vez que o teor de

carbono existente no solo foi determinado como inferior a 0,8% sendo o valor real insignificante e não passível de ser mensurado com a metodologia utilizada.

Como variáveis de resposta foram considerados: os valores de saturação residual do contaminante no corpo de prova em função das interações físico químicas entre as diferentes fases do meio poroso, a capacidade de sorção exercida pelos sólidos e os efeitos de lixiviação gerados pela simulação da chuva. Na Tabela 3 são apresentados os níveis codificados e reais das variáveis do planejamento compósito central utilizado.

Tabela 3 – Valores reais e codificados do delineamento compósito central

Exp.	Índice de vazios	Umidade (%)	Volume de precipitação (mm)
1	1,14 (-1)	25 (0)	30 (0)
2	1,24 (0)	35 (+1)	30 (0)
3	1,34 (+1)	25 (0)	30 (0)
4	1,24 (0)	15 (-1)	30 (0)
5	1,14 (-1)	15 (-1)	0 (-1)
6	1,14 (-1)	15 (-1)	60 (+1)
7	1,14 (-1)	35 (+1)	0 (-1)
8	1,14 (-1)	35 (+1)	60 (+1)
9	1,34 (+1)	15 (-1)	0 (-1)
10	1,34 (+1)	15 (-1)	60 (+1)
11	1,34 (+1)	35 (+1)	0 (-1)
12	1,34 (+1)	35 (+1)	60 (+1)
13	1,24 (0)	25 (0)	30 (0)
14	1,24 (0)	25 (0)	30 (0)
15	1,24 (0)	25 (0)	30 (0)
16	1,24 (0)	25 (0)	30 (0)
17	1,24 (0)	25 (0)	30 (0)
18	1,24 (0)	25 (0)	30 (0)
19	1,24 (0)	25 (0)	30 (0)
20	1,24 (0)	25 (0)	30 (0)

2.4 Análises estatísticas

Com a inserção de pontos centrais no experimento foi possível estimar a variabilidade dos experimentos. Considerando que os experimentos foram configurados em condições de contorno idênticas, a variabilidade encontrada entre as unidades experimentais do ponto central é denominada erro puro, podendo este ser considerado como as inseguranças de proximidade real da variável de resposta.

Para a análise dos resultados forma determinadas as interações e influências significativas de cada variável, utilizando os dados obtidos para a confecção de uma Superfície de Resposta para a visualização de seus efeitos por meio das curvaturas e isolinhas de contorno obtidas. Para a determinação de tais análises foi utilizado o *software Statistica 6.0*.

2.5 Moldagem dos corpos de prova e contaminação

Após a coleta e classificação físico química do solo, o mesmo foi passado em uma peneira n. 8 (1,70 mm) para evitar a presença de torrões no meio, tornando o solo o mais homogêneo possível e evitando áreas com conformação variável.

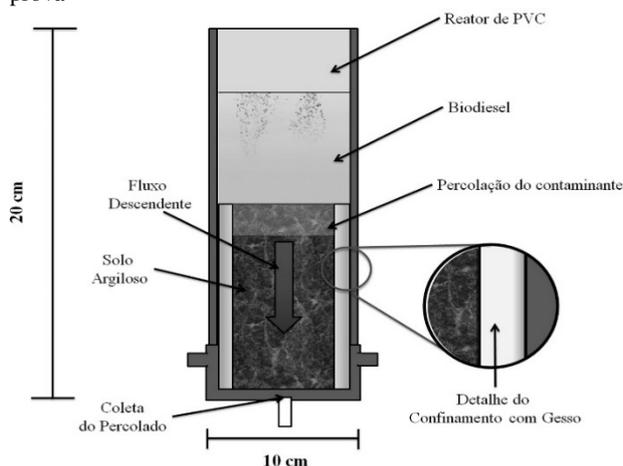
O solo foi posteriormente seco ao ar até atingir a umidade de 8%. O experimento realizado visou unicamente a avaliação das reações existentes entre o solo e seus componentes. Desta maneira, o solo, a solução salina, a água para correção de umidade e o biodiesel utilizado foram esterilizados durante 20 min a 121 °C e 110 kN/m² de pressão em autoclave, reduzindo ao máximo a influência microbiana.

Na moldagem dos corpos de prova foram utilizados os valores de índice de vazios e umidade que contemplassem as configurações estabelecidas no planejamento experimental. Visando proporcionar uma melhor homogeneidade dos corpos de prova, optou-se por manter o valor de massa de solo seco utilizado (400 g) constante para todos os corpos de prova, variando a altura dos mesmos e atender os índices de vazios estipulados no planejamento experimental. Como a massa de solo seca utilizada foi a mesma em todos os corpos de prova e foi eliminada a presença de torrões no solo utilizado, o solo foi considerado homogêneo quanto à quantidade de superfície específica para as reações físico químicas, tornando o experimento mais representativo.

Após a moldagem dos corpos de prova, estes foram inseridos em reatores de PVC com 100 mm de diâmetro, sendo o espaço sobressalente preenchido com gesso, fazendo com que o corpo de prova ficasse confinado dentro do reator. Durante o confinamento dos corpos de prova visou-se proporcionar que as extremidades superiores e inferiores dos corpos de prova tivessem livre fluxo de ar e líquidos permitindo a percolação do biodiesel por entre os poros do corpo de prova.

A contaminação dos corpos de prova foi realizada após a secagem do gesso utilizado no confinamento. A quantidade de biodiesel adicionada aos corpos de prova foi equivalente ao volume de vazios máximo adotado no planejamento experimental, fazendo com que ocorra a saturação total de todos os corpos de prova. A metodologia de aplicação consistiu na simulação de um derramamento sob a superfície dos corpos de prova onde parte do contaminante ficaria no meio poroso e o restante percolasse através do corpo de prova até o sistema de coleta a ser inserido ao fundo do *cap* de fechamento perfurado. Na Figura 1 é apresentado o modelo esquemático da moldagem do contaminante.

Figura 1 – Modelo conceitual da montagem dos corpos de prova



2.6 Simulação de precipitação

A aplicação da chuva simulada foi realizada seguindo a mesma metodologia utilizada para a contaminação dos Corpos de prova. O volume de água foi calculado para a adição de 30 mm e 60 mm de chuva sob a superfície, correspondendo a 106 g e 212 g de água adicionada, a qual percolou por entre os poros do corpo de prova, sendo coletado o material excedente por meio do sistema instalado ao fundo.

2.7 Tempo de duração do experimento

O tempo de contato solo/contaminante foi de 15 dias. Após esse tempo foi realizada a simulação da precipitação. Durante os primeiros quinze dias houve a livre percolação do contaminante pela estrutura dos corpos de prova, bem como a interações entre este e as partículas minerais existentes. Em 30 dias de experimento foi realizada a exumação dos corpos de prova, sendo coletadas amostras de cada unidade experimental e realizadas as análises quantitativas de teor residual de óleo contaminante.

2.8 Determinações analíticas

Para a determinação do ensaio de óleos e graxas, o solo foi homogeneizado e foram coletadas amostras de 10 g, cujas análises foram realizadas em duplicata para cada corpo de prova. Foi utilizado o equipamento de ultrassom de sonda da marca UNIQUE®, em que o ensaio de extração foi realizado seguindo a metodologia da EPA 3550B (1996). O cálculo de quantificação do teor residual foi calculado a partir da Equação 1.

$$TR (g/kg) = \left(\frac{PB+C - PB}{PS} \right) \times 1000 \quad (1)$$

Em que:

TR: Teor residual em fase livre de contaminante presente no corpo de prova (g/kg);

PS: Quantidade de solo em peso seco utilizada na análise (g);

PB: Peso do béquer (g);

PB+C: Peso do béquer mais o peso do contaminante extraído do solo (g).

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados quantitativos e qualitativos da retenção e migração do contaminante no solo são discutidos nas seções a seguir e são complementares entre si.

3.1 Avaliação do teor de óleo residual

Segundo dados que constam na Tabela 1, o teor de matéria orgânica presente no solo é inferior a 0,8% e o resultado se deve à profundidade de coleta de solo adotada, que é uma característica de solos de maior profundidade (MOREIRA; SIQUEIRA, 2002). De posse do resultado, os efeitos de sorção existentes na amostra

de solo coletada estiveram associados unicamente aos óxidos e aos argilominerais presentes no sistema (WEISSENFELS; KLEWER; LANGHOFF, 1992).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de teor de óleo residual obtidos para os experimentos dos Planejamentos Compósitos Centrais realizados com e sem a adição de NPK.

Tabela 4 – Resultados dos valores de óleo residual extraídos dos corpos de prova

Unidade Experimental		Teor de Biodiesel (g/kg)	
		Ausência de Nutrientes	Presença de Nutrientes
1	1,14/25/30	14,36 ± 1,07	2,45 ± 0,29
2	1,24/35/30	17,75 ± 0,20	5,53 ± 0,30
3	1,34/25/30	9,32 ± 0,94	3,95 ± 0,22
4	1,24/15/30	20,68 ± 0,21	3,10 ± 1,18
5	1,14/15/0	22,40 ± 0,86	32,55 ± 0,55
6	1,14/15/60	18,62 ± 0,85	6,17 ± 0,39
7	1,14/35/0	26,50 ± 0,78	27,03 ± 0,54
8	1,14/35/60	24,46 ± 1,85	10,32 ± 0,28
9	1,34/15/0	25,85 ± 0,31	34,56 ± 1,33
10	1,34/15/60	28,02 ± 0,38	21,72 ± 0,70
11	1,34/35/0	34,84 ± 0,42	33,78 ± 1,57
12	1,34/35/60	22,08 ± 0,53	4,28 ± 0,28
13	1,24/25/30	17,77 ± 2,06	7,23 ± 0,66
14	1,24/25/30	15,95 ± 0,04	5,53 ± 0,52
15	1,24/25/30	16,51 ± 0,88	5,82 ± 0,19
16	1,24/25/30	16,39 ± 0,81	6,72 ± 0,39
17	1,24/25/30	17,40 ± 1,73	8,58 ± 0,18
18	1,24/25/30	15,19 ± 1,49	6,24 ± 0,93
19	1,24/25/30	17,71 ± 1,42	6,02 ± 0,83
20	1,24/25/30	17,17 ± 1,74	6,68 ± 1,33

Como pode ser observado na Tabela 4 a adição de nutrientes ocasionou uma grande variabilidade no teor residual de contaminante presente na solução percolada dos corpos de prova. Avaliando-se essa diferença nos experimentos dos pontos centrais do planejamento experimental (experimentos 13 a 20, realizados com índice de vazios de 1,24, 25% de umidade e 30 mm de precipitação), observou-se que sem a presença de nutrientes o teor residual médio foi de 16,76 ± 0,91 g/kg de solo, resultando em um coeficiente de variação de 5,45%. As unidades experimentais com a presença de nutrientes apresentaram teor residual de 6,6 ± 0,96 g/kg de solo, resultando em coeficiente de variação de 14,67%.

Analisando os resultados de teor residual nos experimentos realizados sem a simulação de precipitação observou-se que a houve uma maior retenção de óleo residual em sua estrutura. Entretanto, verificou-se que nas unidades experimentais 7 e 11 (ambos possuindo 35% de umidade e sem precipitação) não houve praticamente diferença entre os corpos de prova com e sem a presença de nutrientes. Tal efeito pode ser associado a fatores de hidrofobicidade existentes entre o contaminante (biodiesel) e a água existente no corpo de prova, haja vista que para estes, o grau de saturação existente era maior que os demais (CUI; DELAGE; ALZOGHBI, 2003), fazendo com que a interação das partículas de solo e o composto orgânico apresentem uma relação menos intensa (ORTEGA-CALVO *et al.*, 1997; CHIOU, 2002).

Quando analisado as unidades experimentais submetidas à simulação de precipitação de 30 mm (1, 2, 3, 4, 12-20), verifica-se que houve diferença do teor residual de contaminante existente nos corpos de prova com e sem a adição de nutrientes. Dessa forma, o efeito faz com que para os corpos de prova com adição de nutrientes o biodiesel presente fosse mais facilmente lixiviado do que em corpos de prova sem a adição destes (CHIOU, 2002). Tal constatação corrobora com a hipótese de que quando aplicado uma bioestimulação com nutrientes em solos impactados com compostos oleosos, proporciona-se uma saturação do campo ativo dos argilominerais e/ou partículas minerais capazes de realizar trocas catiônicas, fazendo com que desta forma seja reduzida a capacidade de atenuação natural dos solos, visto sua seletividade por compostos inorgânicos para equilíbrio de cargas (HAIG, 1996).

3.2 Análise estatística dos resultados

Os testes de Anova foram aplicados ao modelo de regressão proposto e os resultados de significância de cada fator e as interações são apresentadas na Tabela 5 para os experimentos sem adição de nutrientes e na Tabela 6 para os com a adição de nutrientes.

Tabela 5 – Análise de variância da influência das variáveis do planejamento experimental sobre o teor de contaminante residual nos experimentos sem NPK

	R ² = 0,85	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
IV (L) (X1)		18,85	1	18,85	26,68	0,00
IV (Q)		37,71	1	37,71	53,55	0,00
U (L) (X2)		9,84	1	9,84	13,97	0,01
U (Q)		9,76	1	9,76	13,80	0,01
P (L) (X3)		33,66	1	33,66	47,78	0,00
P (Q)		97,79	1	97,79	138,88	0,00
X1 · X2		5,93	1	5,93	8,40	0,02
X1 · X3		2,84	1	2,84	4,05	0,08
X2 · X3		21,75	1	21,75	30,89	0,00
Falta de ajuste		88,98	3	29,66	42,08	0,00
Erro puro		4,92	7			
Soma dos Quadrados		638,98	19			
Totais						

Legenda: IV = Índice de Vazios; U = Umidade; P = Precipitação.

Tabela 6 – Análise de variância da influência das variáveis do planejamento experimental sobre o teor de contaminante residual nos experimentos com NPK

	R ² = 0,98	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
IV (L) (X1)		9,55	1	9,55	5,51	0,05
IV (Q)		15,14	1	15,14	8,73	0,02
U (L) (X2)		5,13	1	5,13	2,97	0,13
U (Q)		6,15	1	6,15	3,55	0,10
P (L) (X3)		1.138,84	1	1.138,84	656,95	0,00
P (Q)		363,46	1	363,46	209,69	0,00
X1 · X2		90,25	1	90,25	52,03	0,00
X1 · X3		14,45	1	14,45	8,34	0,02
X2 · X3		36,08	1	36,08	20,81	0,00
Falta de ajuste		42,70	3	14,23	8,22	0,01
Erro puro		12,13	7	1,73		
Soma dos Quadrados		2.773,66	19			
Totais						

Legenda: IV = Índice de Vazios; U = Umidade; P = Precipitação.

Observou-se nas análises realizadas aspectos singulares em cada um dos planejamentos experimentais.

Para o experimento sem a presença de nutrientes, apenas a interação entre o índice de vazios e a precipitação não mostrou-se significativa sobre a resposta, apresentando um valor p de 0,084. O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o modelo foi de 0,85.

Observou-se, também, que os efeitos dos coeficientes quadráticos apresentaram um maior valor de F do que os coeficientes lineares de seus respectivos fatores. Entretanto, cabe ressaltar que para o fator umidade, tanto os coeficientes lineares quanto quadráticos apresentaram resultados de valor F , p , e soma dos quadrados similares mostrando que, para este fator não houve diferenças entre os modelos.

Segundo os resultados do teste de ANOVA, o fator precipitação apresentou efeitos interferentes para a variável de resposta obtida. A variável que apresentou menor influência individual significativa para o experimento foi a variação de umidade, apresentando um fator F de 13,96 e 13,80 para os coeficientes lineares e quadráticos, respectivamente. Quando observadas as interações das variáveis foi obtida, como menores fatores influentes, a interação do índice de vazios com a umidade.

Para o modelo proposto com a presença de nutrientes observou-se em um intervalo de confiança de 95%, que o fator umidade, tanto em seu coeficiente linear, quanto quadrático, não resultaram significativos para o experimento, apresentando um valor p de 0,129 e 0,1015 para o experimento com adição de nutrientes. O valor do coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,98.

Segundo os resultados do teste de ANOVA, o fator precipitação em seu coeficiente quadrático, apresentou feitos significantes para a variável de resposta, sendo o coeficiente linear do mesmo fator, o segundo mais significativo.

A variável que apresentou menor influência individual significativa para o experimento foi a variação do índice de vazios, apresentando um fator F de 5,5 e 15,14 para os coeficientes lineares e quadráticos, respectivamente. Quando observado as interações das variáveis, obteve-se como menores fatores influentes, a interação do índice de vazios com a precipitação. Nas Tabelas 7 e 8 são apresentadas as validações do modelo para os dois experimentos obtido por meio do teste de ANOVA.

Tabela 7 – Validação do modelo obtido por meio da Análise de Variância (ANOVA) para os experimentos sem adição de NPK

$R^2= 0,85$	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	Fcrit
Regressão	634,07	12	52,84	75,23	3,57
Erro puro	4,92	7	0,70		
Soma dos Quadrados Totais	638,98	19			

Verifica-se, na Tabela 7, a análise de regressão obtida por meio da avaliação do Soma dos Quadrados de todas os fatores e suas interações e a Soma dos Quadrados do Erro Puro, obtido por meio dos pontos centrais, bem como os graus de liberdades envolvendo estes. Assim, o valor de F calculado apresentou-se muito

superior ao F crítico mostrando uma alta representatividade exposta pelo modelo.

Os resultados observados apresentaram relativa conformação com os dados modelados pela equação, em vista o valor de correlação R^2 (0,85) obtido por meio da análise de variância. As variações existentes podem ser associadas ao grande número de variáveis envolvidas no processo, número limitado de ensaios envolvidos ou ainda erros experimentais não considerados (CRONJE *et al.*, 2011; BAJPAI *et al.*, 2012).

O valor de F calculado, Tabela 8, apresentou um resultado muito superior ao F crítico mostrando, também, uma alta representatividade exposta pelo modelo com a presença de nutrientes.

Tabela 8 – Validação do modelo obtido por meio da Análise de Variância (ANOVA) para os experimentos com adição de NPK

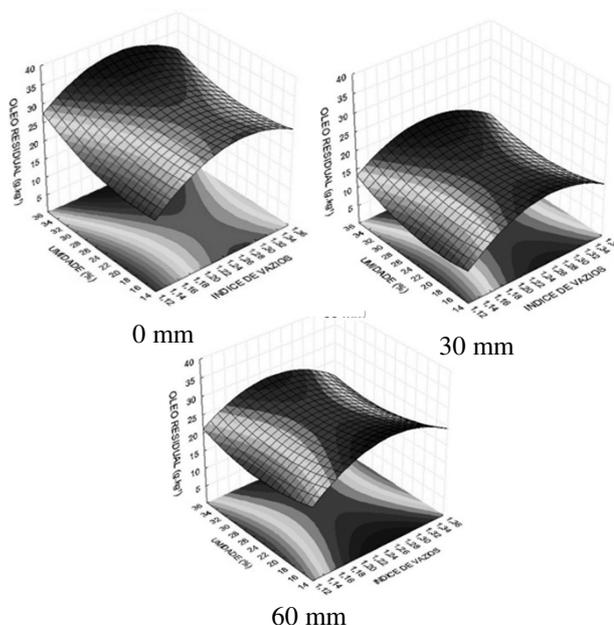
Os resultados observados apresentam relativa

$R^2= 0,98$	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	Fcrit
Regressão	2.761,52	12	230,13	132,78	3,57
Erro puro	12,13	7	1,73		
Soma dos Quadrados Totais	2.773,66	19			

conformação com os dados modelados pela equação, em vista do valor de correlação R^2 (0,98) obtido por meio da análise de variância.

A aplicação da metodologia de superfície de resposta é baseada nos efeitos estimados dos parâmetros e uma relação empírica por meio de testes matemáticos promovidos pelo modelo obtido. Nas Figuras 2 e 3 são apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o comportamento estimado para os corpos de prova com e sem a presença de NPK.

Figura 2 – Superfícies de resposta obtidas para os corpos de prova sem adição de NPK em diferentes precipitações



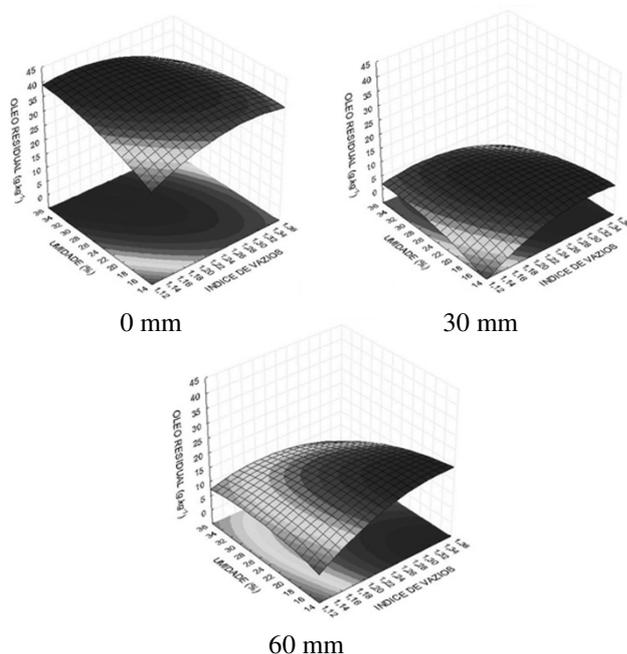
Ao analisar as superfícies de resposta geradas por meio do modelo matemático observou-se que sem a

simulação de precipitação, os maiores valores de retenção residual ($37 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} > x$) deram-se nos valores máximos de umidade (35%) para quase toda a abrangência dos índices de vazios. Tal efeito pode ser associado novamente aos fatores de hidrofobicidade, fazendo com que devido ao alto teor de umidade disponível nas unidades experimentais, a interação solo/contaminante acabou sendo reduzida, tornando o óleo presente no corpo de prova mais suscetível a extração pelo método de ultrassom.

Para as superfícies de resposta submetidas à simulação de precipitação (30 e 60 mm), observa-se um comportamento similar, nos quais percebe-se uma redução do óleo residual existente nos corpos de prova quando comparada à superfície de resposta produzida sem a simulação de precipitação.

A percolação da água por entre os vazios do solo afeta as reações de superfície das partículas, bem como as forças de atração existente entre a água ou fluidos já existentes na matriz do solo, fazendo com que ocorra uma drenagem ou lixiviação dos compostos em fase livre em sua estrutura (HYUN *et al.*, 2008, ORTEGA-CALVO *et al.*, 2013). Os efeitos observados na Figura 2 são associados ao efeito de lixiviação gerado pela percolação de água por entre os vazios do solo, fazendo com que o contaminante presente em fase livre seja carregado para fora da estrutura do solo.

Figura 3 –Superfícies de resposta obtidas para os corpos de prova com adição de NPK em diferentes precipitações



Ao analisar as superfícies de resposta geradas na Figura 3 por meio do modelo matemático observou-se que sem a simulação de precipitação, os maiores valores de retenção residual ($40 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} > x$) estendeu-se por praticamente toda a extensão da superfície de resposta obtida. Comprovando os baixos efeitos gerados pelo

índice de vazios e a não significância da umidade no experimento.

Quando comparado tais resultados com os obtidos nas mesmas condições com as unidades experimentais com ausência de nutrientes, percebe-se uma forte influência do teor de nutrientes para com a sorção do óleo percolado para com as partículas minerais existentes no solo. Desta maneira, tem-se que as cargas disponíveis nos argilominerais e óxidos de ferro presentes nos corpos de prova, acabam sendo mais suscetíveis a ligações com os íons de NPK disponibilizados na estrutura do solo. Sendo assim, diminui-se drasticamente os possíveis efeitos de interação com o contaminante no meio, fazendo com que este apresente uma maior fração em fase residual livre, ficando passível de lixiviação em caso da ocorrência de precipitação no ambiente em que se decorreu a possível contaminação.

Para as superfícies de resposta submetidas à simulação de precipitação (30 e 60 mm), observa-se um comportamento similar, nos quais percebe-se uma redução do óleo residual existente nos corpos de prova quando comparada à superfície de resposta produzida sem a simulação de precipitação. Todavia, quando comparados com as unidades experimentais de mesma configuração e sem a adição de NPK, observa-se que a simulação de precipitação promove um processo de lixiviação ainda maior quando existe o incremento de nutrientes no meio.

Os efeitos de sorção exercida pelo solo acabaram sofrendo reduções, passando de $35 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o solo sem a adição de nutrientes e $45 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ quando não realizado a simulação de precipitação no experimento, fazendo desta forma que o contaminante permanecesse em maior quantidade em fase livre quando na ausência da bioestimulação com NPK.

A simulação de precipitação no experimento apresentou diferenças significativas entre os experimentos, promovendo que para as unidades experimentais sem a adição de nutrientes houvesse uma redução do teor de óleo residual de até 45%, enquanto que para unidades experimentais nas mesmas condições e com a adição de nutrientes, obtiveram-se reduções de até 88% do teor residual após a simulação de precipitação, demonstrando uma efetiva influência do teor de nutrientes na lixiviação do contaminante.

Assim, em uma contaminação hipotética o uso da técnica de bioestimulação com NPK pode promover, não unicamente uma maior biodegradação do contaminante, mas, também, um aumento significativo da pluma de contaminação existe.

CONCLUSÕES

Concluiu-se que a umidade afeta os processos de interação solo/contaminante, reduzindo desta maneira os efeitos de retardamento da pluma de contaminação.

Os efeitos da precipitação simulada demonstrou que o carregamento do contaminante é influenciado pela presença de nutrientes, aumentando a dissipação da

pluma de contaminação e, conseqüentemente, a pluma de contaminação.

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que a utilização da técnica de bioestimulação com adição de nutrientes, visando acelerar os processos de biodegradação compostos orgânicos tóxicos acaba ocasionando uma menor interação entre o solo e o contaminante.

Assim, quando utilizado a técnica de bioestimulação *in situ* com sais de Nitrogênio, Fósforo e Potássio, proporciona-se uma maior lixiviação do contaminante em questão e ampliando a pluma de contaminação apresentando uma falsa impressão de redução do composto orgânico no solo, potencializando os efeitos nocivos da contaminação.

REFERÊNCIAS

- BAJPAI, S.; GUPTA, S. K.; DEY, A.; JHA, M. K.; BAJPAI, V.; GUPTA, A. Application of central composite design approach for removal of chromium (VI) from aqueous solution using weakly anionic resin: Modeling, optimization, and study of interactive variables. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227-228, p. 436-444, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.016>.
- CARDOSO, L. S. P. N. **Desenvolvimento de um equipamento para o estudo do transporte de poluentes automotivos em solos não saturados**. (2006). Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana). Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2006.
- CHENG, H.; HU, E.; HU, Y. Impact of mineral micropores on transport and fate of organic contaminants: A review. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 129-130, p. 80-90. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.09.008>.
- CHIARANDA, H. S. **Alterações biogeoquímicas em águas subterrâneas impactadas por biodiesel de soja e misturas de Diesel/Biodiesel (B20)**. 2011. 221 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.
- CHIOU, C. T. **Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems**. Publish by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2002. <http://dx.doi.org/10.1002/0471264326>.
- CHIOU, C. T.; MALCOLM, R. L.; BRINTON, T. I.; KILE, D. E. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. **Environmental Science and Technology**, v. 20, p. 502-508, 1986. <http://dx.doi.org/10.1021/es00147a010>.
- CIANELLA, R. C. **Avaliação de diferentes estratégias de biorremediação no tratamento de solo contaminado por Diesel B5**. 2010. 182 f. Dissertação (Mestrado em Química Ambiental). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2010.
- CRONJE, K. J.; CHETTY, K.; CARSKY, M.; SAHU, J. N.; MEIKAP, B. C. Optimization of chromium (VI) sorption potential using developed activated carbon from sugar-cane bagasse with chemical activation by zinc chloride. **Desalination**. v. 275, p. 276-284. 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.019>.
- CUI, Y. J.; DELAGE, P.; ALZOGHBI, P. Retention and transport of a hydrocarbon in a silt. **Geotechnique**, v. 53, n. 1, p. 83-91, 2003. <http://dx.doi.org/10.1680/geot.2003.53.1.83>.
- DABDOUB, M. J.; BROZEL, J. L.; RAMPIN, M. Biodiesel: Visão crítica do *status* atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.
- DOMINGUEZ, L. A. E. **Determinação de focos secundários de contaminação por hexaclorociclohexano no solo da cidade de Meninos, Duque de Caxias, RJ**. 2001. 118 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública), Escola Nacional de Saúde Pública, Duque de Caxias, RJ, 2001.
- DUTCHER, D. D.; PAGELS, J.; BIKA, A.; FRANKLIN, L.; KSTOLZENBURG, M.; THOMPSON, S.; MEDRANO, J.; BROWN, N.; GROSS, D. S.; KITTELSON, D.; MCMURRY, P. H. Emissions from soy biodiesel blends: A single particle perspective, **Atmospheric Environment**. v. 45, p. 3406-3413, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.03.047>.
- EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, UNITED STATES. **Method3550B: Ultrasonic extraction**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3550c.pdf>>. Acesso em: 07 jan. 2013.
- GOUVEIA, J. L. N.; NARDOCCI, A. C. Acidentes em postos e sistemas retalhistas de combustíveis: Subsídios para a vigilância em saúde ambiental. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 317-324, jul./set., 2007.
- HAIGH, S. D. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. **The Science of the Total Environment**. n. 186, p. 161-170. 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)05049-3](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(95)05049-3).
- HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. Biodiesel: An alternative to conventional fuel. **Energy Procedia**, v. 16, p. 1874-1885, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.287>.
- HYUN, S.; AHN, M.; ZIMMERMAN, A. R.; KIM, M.; KIM, J. Implication of hydraulic properties of bioremediated diesel-contaminated soil. **Chemosphere**, v. 71, n. 9, p. 1646-1653, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.026>.
- LEIJ, F. J.; SCIORTINO, A.; DANE, J. D.; NAYLOR, M. Hydraulic properties of soils subjected to aqueous solutions with diesel or ethanol-blended diesel. **Geoderma**. v. 162, n. 3-4, p. 288-295, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.02.012>.
- MENEGHETTI, L. **Biorremediação na descontaminação de um solo residual de basalto contaminado com óleo diesel e biodiesel**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Infraestrutura e Meio Ambiente). Faculdade de Engenharia e Arquitetura. Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, RS, 2007.
- MESQUITA, A. C. **Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns**

- compostos orgânicos recalcitrantes**. 2004. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2004.
- MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: Ed. UFLA, 2002.
- ORTEGA-CALVO, J. J.; LAHLOU, M.; SAIZ-JIMENEZ, C. Effect of organic matter and clays on the biodegradation of phenanthrene in soils. **International Biodegradation and Biodeterioration**, v. 40, p. 101-106, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305\(97\)00045-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(97)00045-0).
- ORTEGA-CALVO, J. J.; TEJEDA-AGREDANO, M. C.; JIMENEZ-SANCHES, C.; CONGIU, E.; SUNGTHONG, R.; NIQUI-ARROYO, J. L.; CANTOS, M. Is it possible to increase bioavailability but not environmental risk of PAHs in bioremediation? **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, n. 15, p. 733-745, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.042>.
- PASSMAN, F.; DOBRANIC, J. Relative biodegradability of B-100 biodiesel and conventional low sulfur diesel fuels. In: **IASH 2005 9th International Conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels**, Spain. 2005.
- REGINATTO, C.; THOMÉ, A.; COLLA, L. M.; MENEGHETTI, L. R. R.; CECCHIN, I. Biorremediação de um solo Argiloso Contaminado com uma Mistura de Diesel e Biodiesel Através da Bioventilação. **Ciências Exatas e Naturais**, v. 14, p. 43-57, 2013. <http://dx.doi.org/10.5777/RECEN.2012.01.03>.
- REID, B. J.; JONES, K. C.; SEMPLE, K. T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments—a perspective on mechanisms, consequences and assessment. **Environmental Pollution**. v. 108, p. 103-112. 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00206-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00206-7).
- RIVETT, M. O.; WEALTHALL, G. P.; RACHEL, A. D.; McALARY, T. A. Review of unsaturated-zone transport and attenuation of volatile organic compound (VOC) plumes leached from shallow source zones. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 123, p. 130-156, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.12.013>.
- SILVA, G. S.; MARQUES, E. L. S.; DIAS, J. C. T.; LOBO, I. P.; GROSS, E.; BRENDEL, M.; DA CRUZ, R. S.; REZENDE, R. P. Biodegradability of soy biodiesel in microcosm experiments using soil from the Atlantic Rain Forest. **Applied Soil Ecology**, v. 55, p. 27-35, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsoil.2012.01.001>.
- STRECK, E. V. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2. ed. Porto Alegre: EMATER, RS, Brasil, 2008, 222 p.
- TEDESCO, M.; ANGHINONI, I.; VOLKWEISS, S. J.; MIELNICZUK, J.; BOHNEN, H.; GIANELLO, C.; STANNL, J. G.; BIASSANI, C. A. e MEURER, E. **Apostila da disciplina de Princípios de Fertilidade de Solos**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1992. 230 p.
- THOMÉ, A.; REGINATTO, C.; CECCHIN, I.; COLLA, L. M. Bioventing in a residual clayey soil contaminated with a blend of biodiesel and Diesel oil. **Journal of Environmental Engineering**, v. 140, n. 11, 6 p., 2014. [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000863](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000863).
- VAZ, F. S. **Identificação de bactérias degradadoras de biodiesel, Diesel e misturas em tanques de armazenamento**. 2010. 56 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia), Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, 2010.
- WEISSENFELS, W. D.; KLEWER, H.; LANGHOFF, J. Adsorption of Polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAHs) by soils particles: Influence on biodegradability and biotoxicity. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 36, p. 689-696, 1992. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00183251>.
- WHITE, J. C.; KELSEY, J. W.; HATZINGER, P. B.; ALEXANDER, M. Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 16, p. 2040-2045. 1997. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620161008>.
- ZHANG, Z. F.; ZHONG, L.; WHITE, M. D.; SZECZODY, J. E. Experimental investigation of the effective foam viscosity in unsaturated porous media. **Vadose Zone Journal**, v. 11, n. 4, 2012. doi:10.2136/vzj2011.0190.