



Universidade de Passo Fundo
Programa de Pós Graduação em Engenharia
Civil e Ambiental

Iziquiel Cecchin

**SORÇÃO E MIGRAÇÃO DE BIODIESEL EM UM
LATOSSOLO ARGILOSO**

Passo Fundo

2014

Iziquiel Cecchin

**SORÇÃO E MIGRAÇÃO DE BIODIESEL EM UM
LATOSSOLO ARGILOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, sob a orientação do Prof. Dr. Antônio Thomé e coorientação da Prof. Dr. Luciane Colla.

Passo Fundo

2014

IZIQUIEL CECCHIN

**SORÇÃO E MIGRAÇÃO DE BIODIESEL EM UM
LATOSSOLO ARGILOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Data de aprovação: Passo Fundo, 06 de março de 2014.

Os membros da Banca Examinadora abaixo aprovam a Dissertação.

Prof. Dr. Antônio Thomé
Orientador

Prof^a. Dr^a. Luciana Maria Colla
Coorientadora

Prof. Dr. Pedro Domingos Marques Prietto
Universidade de Passo Fundo (UPF)

Prof. Dr. Vilson Antônio Klein
Universidade de Passo Fundo (UPF)

Prof. Dr. Nilo Cesar Consoli
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Krishna R. Reddy
University of Illinois at Chicago (UIC)

Passo Fundo
2012

Aos meus pais, Nelson e Iracilda.

Por acreditarem que era possível.

AGRADECIMENTOS

- ✓ *A minha família pelo apoio incondicional durante todo o processo.*
- ✓ *A minha namorada, Marina, por ter conseguido me transformar em uma pessoa melhor nestes cinco anos que estivemos juntos. Mostrando sempre o lado bom de tudo e de onde podemos tirar forças para vencer.*
- ✓ *Aos meus Orientadores, Professor Thomé e Professora Lu, pela orientação confiança e desafios propostos no desenvolvimento deste trabalho.*
- ✓ *Aos meus escravos/estagiários/amigos Bique, Elo e Balão por tentarem a qualquer custo realizarem as atividades do laboratório, ocasionando muitas vezes confusões, erros e bagunças... mas sempre com um sorriso estampado no rosto*
- ✓ *Aos amigos do Mestrado e Laboratórios, Potcho, Isadora e Tonão, pelos momentos de descontração por entre a elaboração de gráficos e análise de dados, que tornaram a elaboração deste trabalho mais confortável.*
- ✓ *Aos colegas de AP e amigos, Kabelo, Pagode, Rafael Mariachi, Fill Chapeletta, que ajudaram muito em momentos difíceis passados ao longo do curso, me orientando e discutindo filosofia, política, economia e demais assuntos nas noites de sexta-feira.*
- ✓ *E a todos os demais amigos que não pude citar diretamente, mas que ficam guardados em minha memória.*

*“A ciência consiste em substituir o saber que parecia seguro
por uma teoria, ou seja, por algo problemático.”*

José Ortega y Gasset

RESUMO

Em virtude do acelerado crescimento industrial que vem se desencadeando no âmbito mundial, os impactos ambientais associados a estes acabam inevitavelmente aumentando na mesma escala. Nesse aspecto, acidentes envolvendo o derramamento de compostos oleosos tem sido alvo de inúmeras pesquisas, desafiando os profissionais que atuam na área. Objetivou-se avaliar como fatores físico-químicos e estruturais de um solo argiloso podem influenciar na sorção e migração de um derramamento de biodiesel de soja. O solo estudado foi coletado a 1,2 m de profundidade em uma trincheira no campus experimental da Universidade de Passo Fundo. Realizou-se os ensaios de classificação física e química do solo estudado, sendo este classificado pedologicamente como Latossolo Vermelho Distrófico Húmico com baixo teor de matéria orgânica. Realizou-se o procedimento experimental em três etapas. Para a determinação das curvas características, moldou-se corpos de prova de 100 g de solo seco em 15 umidades diferentes, variando de 15 a 36 e em índices de vazios de 1,14; 1,24 e 1,34, sendo realizado um bloco de experimentos sem a presença de nutrientes e outro com a presença destes. Para o isolamento da variável adsorção, moldou-se corpos de prova de 100 g de solo seco, em diferentes índices de vazios (1,14; 1,24 e; 1,34), diferentes umidades (15, 25 e 35 %) sendo realizado um bloco de experimentos sem a presença de nutrientes e outro com a presença destes. Em ambos os blocos experimentais, misturou-se com a massa de solo durante a moldagem uma quantidade de biodiesel equivalente a uma contaminação de 40g/kg de solo seco (4%). Após moldados, os corpos de prova foram armazenados e esterilizados sendo definidos 3 tempos de contato entre o solo e o contaminante: 0, 15 e 30 dias. Para a execução do projeto final, moldou-se corpos de prova de 400 gramas de solo seco, em diferentes índices de vazios e diferentes umidades com e sem a adição de nutrientes. Os corpos de prova foram submetidos a uma simulação de derramamento de combustíveis equivalente ao volume de vazios de cada corpo de prova, sendo deixado sob a percolação desta por um período de 15 dias. Após este período, os corpos de prova foram submetidos a três valores de simulação de precipitação (0, 30 e 60 mm) e deixados em repouso para a percolação desta por um período de 15 dias. As análises de teor residual foram realizadas quantitativamente através do método de ultrassom determinando a saturação residual do contaminante. As curvas características obtidas indicaram que com incremento de nutrientes nos corpos de prova, a curva característica teve seus resultados de sucção relativamente aumentados. Nos ensaios de isolamento da adsorção, as análises de teor residual foram realizadas quantitativamente através do método de ultrassom determinando a saturação residual do contaminante. Os resultados obtidos apresentaram que o teor de umidade teve uma grande influência no experimento, proporcionando em corpos de prova de 15% de umidade uma redução da contaminação até 54% maior do que o obtido em corpos de prova com umidade 35%. A presença de nutrientes proporcionou uma redução da capacidade de sorção em praticamente todas as configurações estruturais estudadas. No experimento final, observou-se que os maiores resultados de teor residual de contaminante se deu nos corpos de prova com umidade de 15% e sem precipitação. Os efeitos da simulação de precipitação apresentou-se como um dos fatores mais influentes para os corpos de prova com adição de nutrientes, promovendo reduções maiores do que nos corpos de prova sem a adição destes. A umidade também apresentou-se como um grande fator de influência no experimento, sendo que em corpos de prova com a menor umidade apresentaram maiores resultados de contaminante extraído. Conclui-se desta maneira que a aplicação de bioestimulação com nutrientes químicos promovem desorção de contaminante, aumentando a pluma de contaminação de biodiesel, sendo necessário considerar este fator antes da intervenção na área impactada.

Palavras-chaves: Biodiesel, Pluma de Contaminação, Sorção

ABSTRACT

Because of accelerated industrial growth that has been unleashing on the world stage, the environmental impacts associated with these inevitably end up increasing at the same scale. In this respect, accidents involving spills of oily compounds has been the subject of numerous studies, challenging the professionals who work in the area. This study aimed to evaluate how physicochemical and structural factors of a clay soil can influence the sorption and migration of a spill of soybean biodiesel. The soil samples were collected at 1.2 m depth in a trench in the experimental campus of the University of Passo Fundo. Was realized tests of physical and chemical classification of the studied soil, which is classified as a Dystrophic Humic Red Latosol with low organic matter content. The experimental procedure was performed in three steps. For the determination of the characteristic curves, was molded up samples of 100 g of dry soil in 15 different moisture contents ranging from 15 to 36 and void ratios of 1.14, 1.24 and 1.34, being carried out one experimental block without addition of nutrients and another block with the presence of these. For the isolation of the adsorption variable, was molded up samples of 100 g of dry soil at different void ratios (1.14, 1.24 and, 1.34), different moisture content (15, 25 and 35%), being carried out one experimental block without addition of nutrients and another block with the presence of these. In both experimental blocks, it was mixed with the soil mass during the molding step an amount equivalent to a biodiesel contamination of 40 g/kg of dry soil (4%). After molded, the samples were stored and sterilized being defined 3 contact time between the soil and the contaminant: 0, 15 and 30 days. For the evaluation of the influence of the rainfall, the samples was molded using 400 grams of dry soil at different void ratios and different moisture content with and without the addition of nutrients. The samples were submitted to a simulated spill equivalent to the volume of voids of each specimen being left in the percolation of this for a period of 15 days. After this period, the samples were subjected to three simulated rainfall values (0, 30, 60 mm) and left to stand for this percolating for a period of 15 days. The residual content were performed quantitatively by the ultrasound method, determining the residual saturation of the contaminant. The characteristic suction curves obtained indicated that the addition of nutrients in the samples, increase significantly the suction in the soil. In the experiments of isolation of adsorption, the results showed that the moisture content had a large influence in the experiment, providing in the samples with 15% moisture a reduction of the contamination up to 54% greater than that obtained in specimens with 35% of moisture. The presence of nutrients provided a reduction in the sorption capacity in practically all structural configurations studied. Was observed that the greatest results of residual contaminant content occurred in the specimens with 15% of moisture and no rainfall simulation. The effects of simulated rainfall was presented one of the most influential factors for the specimens with the addition of nutrients, promoting greater reductions than in specimens without the addition of these. Moisture also presented itself as a great influencing factor in the experiment, being that the samples with lower moisture had higher contaminant extracted results. We conclude that the application of biostimulation with chemical nutrients promote the increase of the plume of contamination of biodiesel, being necessary to consider this factor before decide start and intervention in the impacted area.

Key-words: Biodiesel, Contamination plume, Sorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.....	17
Figura 2: Cromatograma típico de biodiesel de soja puro.....	19
Figura 3: Estruturas químicas dos principais ésteres metílicos do óleo de soja.....	20
Figura 4: Interação de moléculas entre as interfaces de um argilomineral 2:1 expansível.....	23
Figura 5: Sistema de componentes de sucção do solo.....	26
Figura 6: Variação das forças de tensão ao longo da profundidade do solo.....	28
Figura 7: Efeito da textura na sucção do solo.....	29
Figura 8: Efeito da estrutura na sucção do solo.....	30
Figura 9: Curva característica de solo compactado.....	31
Figura 10: Efeito do índice de vazios na curva característica do solo.....	32
Figura 11: Faixas de classificação de partículas de solo.....	33
Figura 12: Interação de moléculas entre as interfaces de um argilomineral 2:1 expansível.....	34
Figura 13: Diferentes formas de contaminantes orgânicos no solo: (I) partículas sólidas; (II) filme líquido; (III) adsorvida no solo; (IV) absorvida no solo; (V) em macroporos do solo; (IV) em microporos no solo.....	40
Figura 14: Teor residual de Querosene (TRQ) em diferentes tipos de solo e capacidades de campo (a) e; o TRQ em solos com diferentes teores de argila e umidade.....	45
Figura 15: Número de áreas contaminadas por tipo de contaminante no estado de São Paulo.....	49
Figura 16: Esquema do destino de contaminantes orgânicos no ambiente.....	51
Figura 17: Processos de partição do contaminante no solo.....	53
Figura 18: Esquema representativo das fases presentes nas zonas saturada e insaturada.....	54
Figura 19: Modelo esquemático de interação água/LNAPL/ar.....	56
Figura 20: Esquema geral simplificado da biorremediação de contaminantes.....	58
Figura 21: Curva granulométrica do solo estudado.....	60
Figura 22: Delineamento experimental proposto.....	62
Figura 23: Procedimento de moldagem dos corpos de prova.....	64
Figura 24: Planejamento 3 ^k utilizado no experimento.....	66
Figura 25: Procedimento de moldagem dos corpos de prova.....	69
Figura 26: Planejamento Compósito Central utilizado no experimento.....	72
Figura 27: Procedimento de moldagem.....	74
Figura 28: Contaminação dos Corpos de Prova.....	75
Figura 29: Configuração conceitual do reator.....	76
Figura 30: Experimento montado.....	76
Figura 31: Curvas características em função da saturação sem (a) e com nutrientes (b).....	79
Figura 32: Curvas características em função da umidade.....	80
Figura 33: Óleo residual (g/kg) nos corpos de prova de com índice de vazios de 1,14, 1,24 e 1,34 em função do tempo.....	82
Figura 34: Superfícies de resposta obtidas para os corpos de prova com adição de nutrientes.....	88
Figura 35: Superfícies de resposta obtidas para os corpos de prova sem adição de nutrientes.....	90
Figura 36: Superfícies de resposta obtidas para os corpos de prova sem adição de nutrientes.....	99
Figura 37: Superfícies de resposta obtidas para os corpos de prova com adição de nutrientes.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teor de óleo e produtividade de algumas culturas produzidas no Brasil.....	18
Tabela 2: Composição química do óleo de soja	19
Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos ésteres metílicos do óleo de soja.....	22
Tabela 4: Comparativo entre áreas específicas e CTC de partículas minerais do solo.....	35
Tabela 5: Caracterização Geotécnica, física e química do solo de estudo.....	60
Tabela 6: Planejamento experimental utilizado.....	63
Tabela 7: Delineamento Experimental Compósito Central utilizado	67
Tabela 8: Volume de contaminante inserido sob os corpos de prova.....	71
Tabela 9: Delineamento Experimental Compósito Central utilizado	72
Tabela 10: Análise de variância da influência das variáveis do planejamento experimental sobre o teor de contaminante residual nos experimentos com nutrientes.....	85
Tabela 11: Análise de variância da influência das variáveis do planejamento experimental sobre o teor de contaminante residual nos experimentos sem nutrientes.....	86
Tabela 12: Validação do modelo obtido através da Análise de Variância (ANOVA) para os experimentos com adição de nutrientes	87
Tabela 13: Validação do modelo obtido através da Análise de Variância (ANOVA) para os experimentos sem adição de nutrientes	87
Tabela 14: Óleo retido nos corpos de prova após o tempo de contato de 15 dias	93
Tabela 15: Resultados dos valores de óleo residual extraídos dos corpos de prova.....	94
Tabela 16: Análise de variância da influência das variáveis do planejamento experimental sobre o teor de contaminante residual nos experimentos sem nutrientes.....	96
Tabela 17: Análise de variância da influência das variáveis do planejamento experimental sobre o teor de contaminante residual nos experimentos com nutrientes.....	97
Tabela 18: Validação do modelo obtido através da Análise de Variância (ANOVA) para os experimentos sem adição de nutrientes	98
Tabela 19: Validação do modelo obtido através da Análise de Variância (ANOVA) para os experimentos com adição de nutrientes	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Problema da Pesquisa	12
1.2	Justificativas.....	14
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivo Geral.....	16
2.2	Objetivos Específicos.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Definição e Caracterização do Biodiesel	17
3.2	Solos Não-Saturados	22
3.2.1	Textura do solo.....	24
3.2.2	Porosidade e Permeabilidade.....	25
3.3	Sucção do Solo.....	25
3.3.1	Curva Característica	27
3.3.2	Fatores que influenciam na sucção.....	28
3.4	Argilominerais	32
3.5	Interação Solo contaminante	34
3.5.1	As partículas do solo e a sorção	36
3.6	Influências estruturais, microbiológicas e climáticas nos processos de sorção.....	43
3.7	Contaminações ambientais.....	48
3.8	Distribuição dos Contaminantes no Solo	49
3.9	Remediação de áreas contaminadas	56
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.1	Caracterização do Solo	59
4.2	Delineamento Experimental.....	61
4.3	Determinação da Curva Característica de sucção	63
4.4	Isolamento da Sorção.....	65
4.4.1	Contaminante utilizado	65
4.4.2	Delineamento Experimental.....	65
4.4.3	Moldagem dos corpos de prova.....	68
4.5	Influência da precipitação e adição de nutrientes.....	70
4.5.1	Contaminante utilizado	70
4.5.2	Planejamento Experimental.....	71
4.5.3	Moldagem dos corpos de prova.....	73
4.5.4	Simulação de precipitação.....	77
4.6	Determinações analíticas.....	77
4.7	Tratamento dos dados e análises estatísticas.....	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1	Apresentação das curvas características.....	79
5.2	Isolamento da Sorção.....	81
5.2.1	Avaliação do teor de óleo residual	81
5.2.2	Análise estatística dos resultados	85
5.3	Influência da precipitação e adição de nutrientes.....	92
5.3.1	Teor de biodiesel retido nos corpos de prova antes da simulação de precipitação.....	92
5.3.2	Teor de óleo residual depois da simulação de precipitação.....	94
5.3.3	Análise estatística dos resultados	96
6	CONCLUSÃO.....	103
7	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

1 INTRODUÇÃO

O 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 et al., 2009; CIANELLA, 2010; VAZ, 2010; HUANG et al., 2012).

Da mesma maneira, 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).

Além da preocupação gerada pelo alto consumo de combustíveis líquidos, e necessidade de obtenção de outra forma de geração, o biodiesel teve importantes incentivos, pelo fato de este gerar um menor percentual de gases de enxofre e, teoricamente, ser mais biodegradável que o diesel comum, fazendo com que este possa sofrer transformações metabólicas mais rapidamente, reduzindo os efeitos de toxicidade em casos de derramamentos (DUTCHER et al., 2011; HOEKMAN et al. 2012; HUANG et al., 2012; REGINATTO, 2012).

Levando-se em consideração o alto impacto gerado e a toxicidade apresentada pelos compostos constituídes dos combustíveis líquidos, a contaminação do solo gerada por estes representam uma ameaça não somente a qualidade deste meio, mas também a toda uma cadeia hídrica envolvida, uma vez que estes estão intimamente interligados (CARDOSO, 2006; GOUVEIA e NARDOCCI, 2007). Tal fato é comprovado baseando-se na alta toxicidade apresentada pelos combustíveis oleosos e o grande número de ambientes que são afetados, tanto terrestres quanto aquáticos (LEIJ et al., 2011; ZANG et al., 2012).

Desta maneira tem-se que a eventual contaminação dos lençóis freáticos por este tipo de contaminante aumenta exponencialmente a extensão da área contaminada, e põe em risco o abastecimento de possíveis residências que utilizem poços de captação no entorno (SILVA e CORSEUIL, 2012).

1.1 Problema da Pesquisa

A constante evolução do setor de biodiesel no Brasil tem se apresentado não apenas como um provável mercado futuro, mas sim, como uma realidade já presente no dia a dia do

brasileiro. Tal evolução tem como princípio a popularidade que os biocombustíveis vêm ganhando no cenário mundial, tanto por órgãos públicos como pela mídia em si. No Brasil, a produção de biodiesel acaba gerando milhares de empregos diretos e indiretos, sejam eles nas plantas industriais de processamento ou no campo, produzindo as matérias primas essenciais (DERMIRBAS, 2007, DERMIRBAS, 2009, HUANG et al., 2012).

Embora o biodiesel tenha sido considerado um excelente substituto total ou parcial do diesel derivado do petróleo, pouco é sabido sobre seu comportamento no solo quando na ocorrência de derramamentos acidentais, tanto durante seu transporte quanto em tanques de armazenamento subterrâneo. Tem-se hoje que seu comportamento no meio poroso saturado e não saturado é definido através de estudos gerados com outros óleos combustíveis, como no caso do diesel de petróleo.

Na ocorrência de vazamentos ou derramamentos destes compostos, o contaminante acaba movendo-se pelo meio poroso, inicialmente na zona vadosa, ficando retido em parte nos poros devido aos efeitos de sucção, sorção e capilaridade do meio. Nesse sentido existem vários fatores físicos e químicos no solo que podem aumentar a retenção, mobilidade e lixiviação do contaminante oleoso no solo, fazendo com que este passe a contaminar o recurso hídrico subterrâneo (JUNIOR et al., 2009; CORSEUIL et al., 2011; SILVA et al., 2012).

Tendo em vista 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 et al, 2012). Entretanto, este efeito acaba sendo reduzido quando o solo encontra-se em um baixo teor de umidade, elevando, deste modo, a adsorção dos contaminantes orgânicos (CHENG et al, 2012). Tem-se que a eventual contaminação dos lençóis freáticos por este tipo de contaminante aumenta exponencialmente a extensão da área contaminada, e põe em risco o abastecimento de possíveis residências que utilizem poços de captação no entorno (SILVA e CORSEUIL, 2012).

Desta maneira, buscam-se respostas para as seguintes questões: Como a o volume de vazios do solo e seu teor de umidade podem afetar no retardamento de uma pluma de contaminação de biodiesel? Os processos de bioestimulação com nutrientes afetam a retenção e migração do contaminante? Na ocorrência de chuvas sob as áreas contaminadas, como comporta-se a lixiviação de biodiesel em solos contaminados?

A hipótese deste estudo situa-se no fato de que a bioestimulação pode ser danosa ao meio ambiente, promovendo uma maior dispersão dos contaminantes no meio. Caso a

hipótese esteja correta, as unidades experimentais com a adição de nutrientes apresentarão uma menor retenção do contaminante e conseqüentemente aumentará a periculosidade da contaminação.

1.2 Justificativas

A busca incessante dos estudiosos por medidas de tratamento e contenção de fontes poluidoras vem ganhando grande destaque no cenário nacional. Com a introdução do óleo combustível de oleaginosas no mercado mundial como um potencial substituto para os compostos derivados do petróleo, diversos estudos vêm sendo realizados para a identificação dos reais benefícios gerados por este elemento, desde suas vantagens econômicas de produção até os benefícios ambientais obtidos.

Neste contexto, estudos relacionados a efeitos gerados pela presença do denominado biodiesel no ambiente natural em decorrência de vazamentos e/ou derramamentos acidentais, vêm sendo desenvolvidos. Têm sido apresentados diversos resultados de biodegradação dos compostos, bem como as técnicas mais recomendadas para tal. Todavia, tem-se que, em sua maioria, os estudos desenvolvidos neste meio são realizados em ambientes estáveis, considerando-se os processos biológicos de degradação como fatores de atenuação do contaminante, excluindo as interações físico-químicas presentes no sistema.

De maneira geral, a ocorrência de uma contaminação por óleos combustíveis acaba se tornando um grave problema geoambiental, sendo influenciado diretamente pelas características do local contaminado. Na ocorrência de vazamentos ou derramamentos destes compostos, o contaminante acaba movendo-se pelo meio poroso, inicialmente na zona vadosa, ficando retido em parte nos poros devido aos efeitos de sucção, sorção e capilaridade do meio.

Independentemente das propriedades moleculares dos contaminantes presentes no meio, a formação dos componentes existentes na superfície da fase sólida acaba sendo um dos principais fatores de controle dos processos de sorção. Tem-se também que os compostos orgânicos e minerais acabam interagindo de maneira diferente em poluentes iônicos e não iônicos (YARON et al., 2012).

As propriedades estruturais dos argilominerais presentes no meio acabam sendo fatores de controle na taxa e extensão do processo de troca iônica. No caso de caulinita, por exemplo, as camadas tetraédricas de folhas de argila adjacentes estão presas por ligações de

H, e apenas sítios ativos presentes na superfície externa plana estão disponíveis para a troca (YARON et al., 2012).

Tem-se que as características físicas do solo como granulometria, índice de vazios, grau de saturação, distribuição dos poros, dentre outros, bem como, a influência climática externa (precipitação e temperatura) acabam influenciando no comportamento do contaminante no meio, fazendo com que a pluma de contaminação existente seja mais ou menos móvel (JUNIOR et al., 2009; CORSEUIL et al., 2011; SILVA et al., 2012).

Desta maneira, fica evidente a necessidade de estudos específicos avaliando as interações físico-químicas do solo com o contaminante, perante diferentes configurações estruturais e químicas do meio, para que através disto, seja possível adotar de maneira eficiente qual a metodologia de contenção e remediação necessárias para proporcionar o menor impacto possível nas áreas atingidas

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral é avaliar como fatores físico-químicos e estruturais do solo podem influenciar na sorção e/ou movimentação de uma pluma de contaminação de biodiesel

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos da pesquisa são:

- a) Avaliar a influência da presença de nutrientes na curva de sucção característica do solo;
- b) Analisar a influência de diferentes configurações estruturais e químicas na sorção de biodiesel em um solo argiloso em ambiente estéril;
- c) Avaliar a influência do teor de umidade do solo na capacidade de retenção de contaminante;
- d) Avaliar a influência da presença de nutrientes no meio, na mobilidade do contaminante;
- e) Avaliar a influência do índice de vazios do solo na retenção do contaminante;
- f) Avaliar os efeitos de diferentes intensidades de precipitação na lixiviação do contaminante no meio.

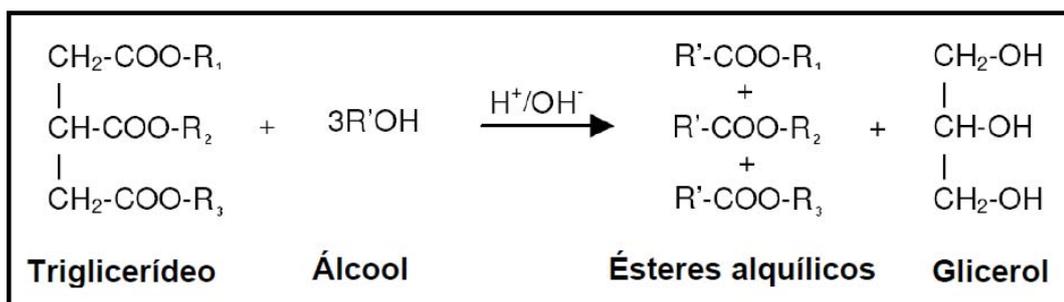
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Definição e Caracterização do Biodiesel

O biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis de energia, composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas (C16- C18) provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais (ANP, 2012). Salienta-se que os óleos vegetais são predominantemente compostos por triglicerídios resultantes da combinação de glicerol (álcool trivalente) com os ácidos graxos, possuindo, este último, uma cadeia hidrocarbônica alifática (hidrofóbica) e um grupamento carboxila terminal (-COOH) em sua composição (SCHULTZ, 2010; MEYER, 2011).

Segundo Knothe (2005), para que o óleo vegetal ou animal seja transformado no biodiesel, é necessária a aplicação de um processo denominado transesterificação, no qual são utilizados álcoois de cadeias curtas (metanol ou etanol) e catalizadores (ácidos ou básicos) para auxiliar na reação, sendo esta apresentada na Figura 1 (CHIARANDA, 2011). No processo, as moléculas de álcool auxiliadas pelos catalizadores rompem as ligações covalentes dos triglicerídeos através da transferência de hidrogênio, formando, então, os ésteres alquílicos de ácidos graxos (compostos formadores do biodiesel) e um subproduto denominado glicerol, deixando, desta maneira, o óleo transesterificado com uma viscosidade menor que o óleo cru (MATTIUIZI, 2012).

Figura 1: Reação de transesterificação para a produção de biodiesel



Fonte: Chiaranda (2011)

A composição do biodiesel é dada por diversos ésteres alquílicos, dentre eles o caproato, caprilato, caprato, laurato, miristato, palmitato, oleato, esterato, araquidato, behenato, linoleato, ricinoleato e eicosanoato, sendo estes elementos facilmente passíveis de degradação por microrganismos (GOMES, 2008; MOSER, 2009; REGINATTO, 2012). Estes

compostos apresentam uma baixa complexidade estrutural e baixa solubilidade quando comparados a derivados de petróleo, tendo suas concentrações de saturação de 7 mg/L para água salina e de 14 mg/L para água doce, quando a uma temperatura de 17°C (VON WEDEL, 1999).

O início da utilização de biodiesel na matriz energética brasileira deu-se através da introdução da Lei Federal 11.097/2005, que impôs utilização de um percentual mínimo obrigatório de mistura de 5% de biodiesel na composição do óleo diesel nacional comercializado, fixando o prazo de 8 anos para adequação à Lei. No mesmo ato, ficou estabelecido que de 2005 a 2007 a utilização de 2% de biodiesel na mistura do diesel seria autorizada; de 2008 a 2012 este percentual seria obrigatório; e em 2013 a utilização do valor mínimo de 5% seria obrigatório (BRASIL, 2005).

No entanto, as plantas industriais produtoras de biodiesel superaram as expectativas da Associação Nacional do Petróleo, atendendo às perspectivas criadas pela nova demanda de mercado brasileiro. Desta maneira, foi ampliada a produção e a capacidade industrial instalada, o que incentivou o governo a antecipar a obrigatoriedade das misturas através da Resolução CNPE nº 6 de 2009, tornando a utilização da mistura mínima de 5% de biodiesel (B5) a partir de 1º de janeiro de 2010 (CNPE, 2009; MATTIUIZI, 2012).

Na produção de biodiesel é possível a utilização uma vasta gama de matérias primas para extração do óleo base, tendo em vista que cada cultura apresenta seus aspectos característicos de rendimento e necessidades para cultivo. Dentre as principais matérias primas, destacam-se as originárias de gordura animal (sebo), as plantas oleaginosas (soja, algodão, palma, mamona, canola, girassol, coco) e ainda óleos de descarte. Na escolha da matéria-prima a ser utilizada, os fatores geográficos e econômicos são considerados determinantes (KNOTHE, 2005). A Tabela 1 apresenta as principais culturas utilizadas no Brasil para produção de biodiesel.

Tabela 1: Teor de óleo e produtividade de algumas culturas produzidas no Brasil.

Espécie	Região Produtora	Ciclo	Teor de óleo	Produtividade média
		Dias		kg ha ⁻¹ ano ⁻¹
Canola	S	130/140	38 %	1800
Girassol	S, SE, CO	90/ 140	42 %	1600
Mamona	S, SE, CO	100/ 300	44 %	1500
Soja	S, SE, CO	120	19 %	2200

Fonte: Tedesco (2012).

Embora os dados demonstrados na Tabela 1 apresentem a soja como detentor da menor percentual de óleo em sua composição, a produção brasileira ainda depende, cerca de

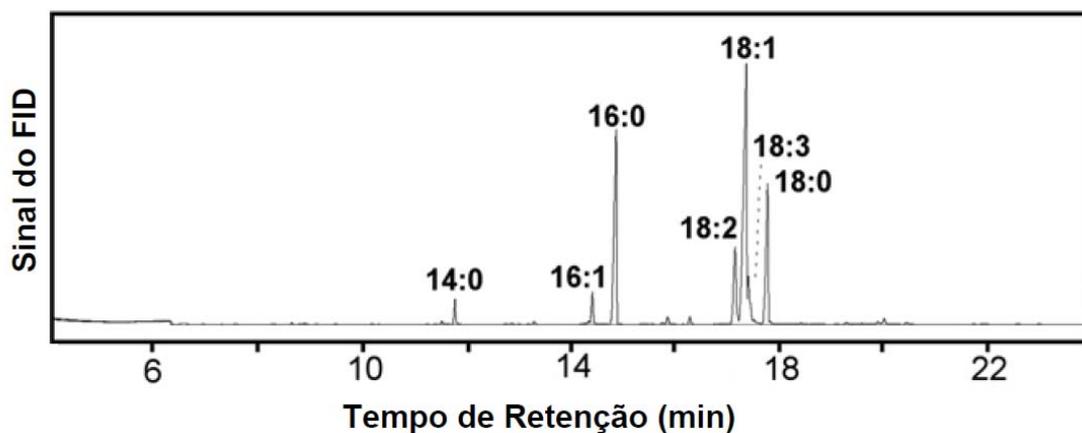
81%, de sua produção de biodiesel através da utilização do óleo de soja (ABDALLA et al., 2008; TEDESCO et al., 2012). Estes resultados elevados de utilização tem como principal fator a existência de vastas áreas de soja plantadas no país e o baixo custo de produção desta espécie (FERRARI, et al., 2005; KNOTHE, 2005). A composição química do óleo de soja é representada na Tabela 2, sendo sua concentração de ésteres apresentado através de um cromatograma típico (Figura 2).

Tabela 2: Composição química do óleo de soja

Ácido Graxo	Percentual no óleo de soja
Palmítico	11,3 ± 0,1
Estearico	3,5 ± 0,1
Oleico	23,6 ± 0,1
Linoleico	54,7 ± 0,1
Linolenico	6,9 ± 0,1

Fonte: Ndiaye et al. (2006)

Figura 2: Cromatograma típico de biodiesel de soja puro

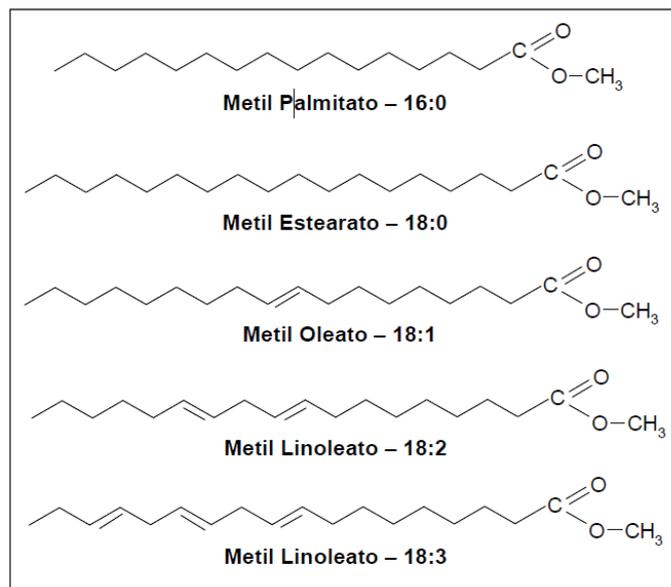


Fonte: Demello et al.(2007)

Em geral, o biodiesel 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, 2005; MENEGHETTI, 2007; REGINATTO, 2012, SILVA, et al., 2012). No entanto, estudos demonstram que a utilização do biodiesel aumenta as emissões de óxido de nitrogênio (N₂O) no meio ambiente (VON WEDEL, 1999; ALTIPARMAK et al., 2007; HOEKMAN, et al., 2012; MATTIUZI et al., 2012).

A Figura 3 apresenta a estruturação molecular de alguns dos ésteres metílicos pertencentes à composição do biodiesel de soja. O conhecimento da estrutura química dos compostos do biodiesel se faz importante devido ao fato de que esta configuração irá determinar as propriedades físico-químicas destes compostos, definindo, desta maneira, o seu comportamento e distribuição no ambiente.

Figura 3: Estruturas químicas dos principais ésteres metílicos do óleo de soja



Fonte: Chiaranda (2011)

Segundo Schwarzenbach et al. (2003), pode-se dizer que os fatores de maior impacto na mobilidade dos compostos orgânicos são: a massa molecular, a solubilidade em água, a pressão de vapor e os coeficientes de partição entre os meios (constante de Henry, coeficiente de partição octanol/água e o coeficiente de partição carbono orgânico/água). Relaciona-se à massa molecular de um composto orgânico com sua densidade e sua solubilidade em meio aquoso, ou seja, quanto maior a massa molecular de um composto orgânico, maior é sua densidade relativa quando comparado a densidade da água e, quanto maior o comprimento de suas cadeias carbônicas, menor é a solubilidade do composto orgânico na água (CHIARANDA, 2011).

Neste contexto, apesar dos ésteres metílicos presentes na composição do biodiesel, assim como alguns componentes do diesel de petróleo, apresentam cadeias carbônicas longas, suas densidades relativas permanecem menores que a densidade da água, fazendo, desta forma, com que estes compostos acabem permanecendo na superfície quando em contato com

interfaces líquidas, como lençóis freáticos e corpos hídricos, tendendo a permanecer no topo destes, ou na franja capilar quando se tratando de lençóis freáticos (CHIARANDA, 2011).

Em se tratando de solubilidade, os ésteres metílicos 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 nos ésteres metílicos (CHIARANDA, 2011).

Os coeficientes de partição octanol/água e carbono orgânico/água são os principais indicativos da potencialidade de um composto orgânico estar adsorvido ao solo ou dissociado em água. O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) descreve a tendência da solubilidade de um composto orgânico entre a fase orgânica e uma fase aquosa, sendo que, quanto maior for esta relação, maior a hidrofobicidade do composto (CHIOU, 2002).

O coeficiente de partição carbono orgânico/água define a relação entre a quantidade de composto sorvido no carbono natural presente no solo (mg/kg) e a quantidade deste composto diluído na água, quando ambas as fases estão em equilíbrio. Os coeficientes de partição são importantes para que seja possível estabelecer tendências de mobilidade de compostos orgânicos na matriz do solo, seja em ambientes saturados ou insaturados, pois, quanto menor os valores destes coeficientes, maior é o potencial de lixiviação destes compostos do solo para a água (BEDIENT et al., 1994; CHIOU, 2002; CHIARANDA, 2011).

A Tabela 3 apresenta os valores de K_{ow} e K_{oc} de alguns compostos do biodiesel de soja. Os dados apresentados demonstram que estes elementos apresentam uma baixa capacidade de dissolução em água e alta capacidade de adsorção nas fases orgânicas do solo, conferindo a estes uma baixa mobilidade.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos ésteres metílicos do óleo de soja.

Propriedades \ Composto	Metil Palminato	Metil Estreato	Metil Oleato	Metil Linoleato	Metil Linolenato
Formula Molecular	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	C ₁₉ H ₃₂ O ₂
Massa Molecular (g mol⁻¹)	270,46	298,51	296,49	294,49	291,46
PF (°C)	30,5 ⁽²⁾	39,0 ⁽²⁾	-20,0 ⁽²⁾	-35,0 ⁽²⁾	-52,0 ⁽³⁾
PE (°C)	415-418 ⁷⁴⁷⁽²⁾	442-443 ⁷⁴⁷⁽²⁾	218,5 ²⁰⁽²⁾	215,0 ²⁰⁽²⁾	182,0 ³⁽⁴⁾
Densidade Relativa	0,852 ⁽⁵⁾	0,850 ⁽⁵⁾	0,874	0,889	0,895 ⁽⁵⁾
Solubilidade W (25°C) (mg L⁻¹)	Insolúvel ⁽⁶⁾	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel ⁽⁶⁾	Insolúvel ⁽⁶⁾
Pressão de Vapor (atm)	4,99×10 ⁻⁸	5,85×10 ⁻⁹	9,72×10 ⁻⁹	1,15×10 ⁻⁸ ⁽⁷⁾	1,14×10 ⁻⁸ ⁽⁷⁾
Constante de Henry	1,37×10 ⁻¹	2,34×10 ⁻¹	3,23×10 ⁻²	6,54×10 ⁻³ ⁽⁷⁾	1,39×10 ⁻³ ⁽⁷⁾
Log Kow (25 °C)	7,38	8,35	7,45	6,82 ⁽⁷⁾	6,29 ⁽⁷⁾
Log Koc (25 °C)	4,26	4,79	4,79	-	-

Nota: PF: Ponto de Fusão; PE: Ponto de ebulição
 Fonte: TOXNET (2012);⁽¹⁾ NIST (2012); ⁽²⁾ Knothe (2005); ⁽³⁾ Foon et al. (2006); ⁽⁴⁾ SCIENCE LAB.COM (2012); ⁽⁵⁾ SIGMA-ALDRICH (2012); ⁽⁶⁾ TGSC (2008); ⁽⁷⁾ Krop et al. (1997).

3.2 Solos Não-Saturados

É de conhecimento comum o fato de que a mecânica dos solos clássica teve seu maior desenvolvimento na condição de solo saturado, tendo em vista que, nestes solos, as relações teóricas e seus parâmetros (compressibilidade, resistência ao cisalhamento e permeabilidade) possuem uma maior estabilidade e, conseqüentemente, mais trabalhos desenvolvidos na área. Neste sentido, tem-se que o meio poroso saturado é um sistema bifásico (solo-água), o que o torna um ambiente mais suscetível de ter seu comportamento modelado. Observa-se, desta forma, um contraste quando avaliada a zona não saturada (zona vadosa), que possui em sua composição, a fase gasosa e a camada contráctil ar-água, constituindo desta maneira um sistema multifásico (FREDLUND e MORGENSTERN, 1977).

O interesse sobre o comportamento desta camada do solo se deve, hoje, a uma problemática estabelecida na área ambiental, isto é, trata-se de saber de que forma a interatividade de contaminantes neste ambiente e como as propriedades do solo podem afetar

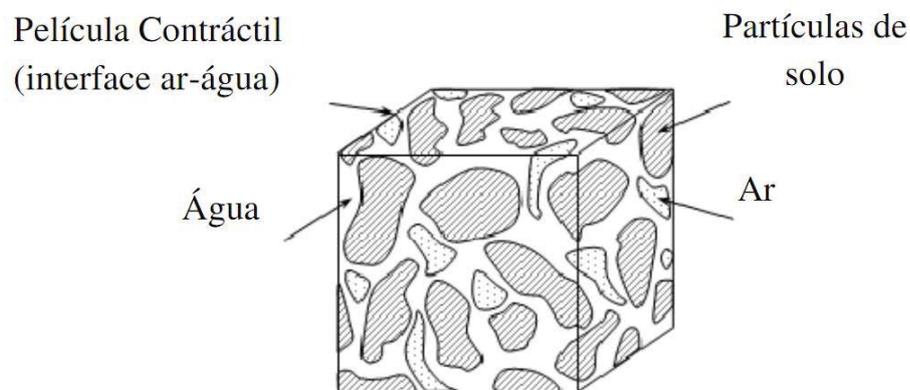
o transporte destes para a zona saturada, aumentando gradativamente a pluma de contaminação.

As propriedades de um solo, independentemente de sua saturação, provém, em grande parte, de seu material de origem e das condições climáticas envolvidas (FEUERHARMEL, 2003). Quando o solo é avaliado abaixo do nível do lençol freático, tem-se uma poro-pressão positiva e o solo está em uma condição dita “saturada”, e quando o mesmo se encontra acima, tem-se uma poro-pressão negativa e um solo classificado como “não saturado”.

Considerando-se os solos não saturados como um sistema multifásico, infere-se que o conhecimento da constituição e distribuição destas fases de estrutura do solo é essencial para a compreensão do comportamento e relação das propriedades deste solo, como condutividade hidráulica, variação volumétrica, erodibilidade, grau de saturação, entre outros (VIVIAN, 2008).

A constituição de um solo não saturado é definida por três componentes, sendo eles os sólidos, água e ar. Embora esta configuração tenha sido acatada por diversos anos, através da realização de diversos estudos e experimentos, foi possível a determinação da existência de um quarto componente neste sistema, sendo este denominado interface água-ar ou como definida por Fredlun e Morgenstern (1977), “camada contráctil”. Este sistema é apresentado na Figura 4.

Figura 4: Interação de moléculas entre as interfaces de um argilomineral 2:1 expansível



Fonte: Silva (2009)

Nestas condições, observa-se que quando um solo granular apresenta um grau de saturação inferior a 80%, formam-se condutos contínuos de ar no meio poroso, fazendo com que a água existente neste meio passe a se alocar nas interfaces das partículas (adsorção),

principalmente nas áreas de contato destas. Entretanto, quando o grau de saturação do solo atinge valores superiores a 90%, tem-se, então, a presença de condutos contínuos de água no meio poroso, e o ar passa a se apresentar na forma de bolhas isoladas. Este diferencial de valores no grau de saturação, infere na poro-pressão pertencente ao ar (u_a) e a água (u_w), fatores os quais estão diretamente relacionados com o fator que denomina-se sucção do solo (FEUERHARMEL, 2003).

O desenvolvimento dos conceitos teóricos para o efeito sucção tem sua precedência nos princípios da termodinâmica, sendo utilizados por estudiosos da física dos solos desde o início do século XX (FREDLUND e RAHARDJO, 1993). Marinho (1994) define em seu trabalho, que a sucção é a pressão isotrópica imposta pela água dos poros com a finalidade de absorver mais água em seu interior, sendo que seu valor pode variar de zero, quando totalmente saturado, até valores superiores a 1500 kPa, quando o solo estiver em grande déficit de água. Já Ridley (1995) apresenta a definição de sucção como sendo uma tensão proveniente dos efeitos capilares que atuam como um aumento na força de ligação entre as partículas do solo.

3.2.1 Textura do solo

Tendo em vista a imensa variedade de solos existentes em nosso planeta, foram instituídas metodologias de classificação de solo, diferenciando estes de acordo com seu grau de intemperização da rocha de origem, medida através da textura que o solo em questão apresenta (ALEXANDER, 1999; RESENDE et al., 2002; ADAMS, 2002).

De maneira geral, classifica-se a textura de um solo pelo teor de areia, silte e argila presente em seu sistema, considerando as duas primeiras como frações grandes e a argila como extremamente pequena, a ponto de apresentarem propriedades coloidais, sendo sua classificação definida basicamente pelo tamanho da partícula e não necessariamente pela composição química, cor ou outras propriedades (ADAMS, 2002; COUTO, 2007; NASCIMENTO, 2011). Segundo Seabra (2005), a retenção de água no solo juntamente com as propriedades de transporte de massa são diretamente determinadas pela textura que este meio apresenta (BAPTISTA, 2003; CORRER, 2008)

No que tange a capacidade de retenção de água apresentada por um determinado solo, tem-se que fatores físicos como o tamanho das partículas exercem influência. A exemplo disto tem-se que em um solo com teor elevado de argila, possuindo uma grande área superficial específica e sítios ativos, acaba proporcionando altas interações com o meio

aumentando assim, a capacidade de retenção de compostos. Observa-se que tal capacidade diminui significativamente conforme o aumento do diâmetro granular (COUTO, 2007).

Neste contexto, tem-se que a textura do solo acaba interferindo em sua permeabilidade e capacidade de retenção de água, influenciando diretamente no transporte de contaminantes hidrofóbicos neste meio (CORRER, 2008).

3.2.2 Porosidade e Permeabilidade

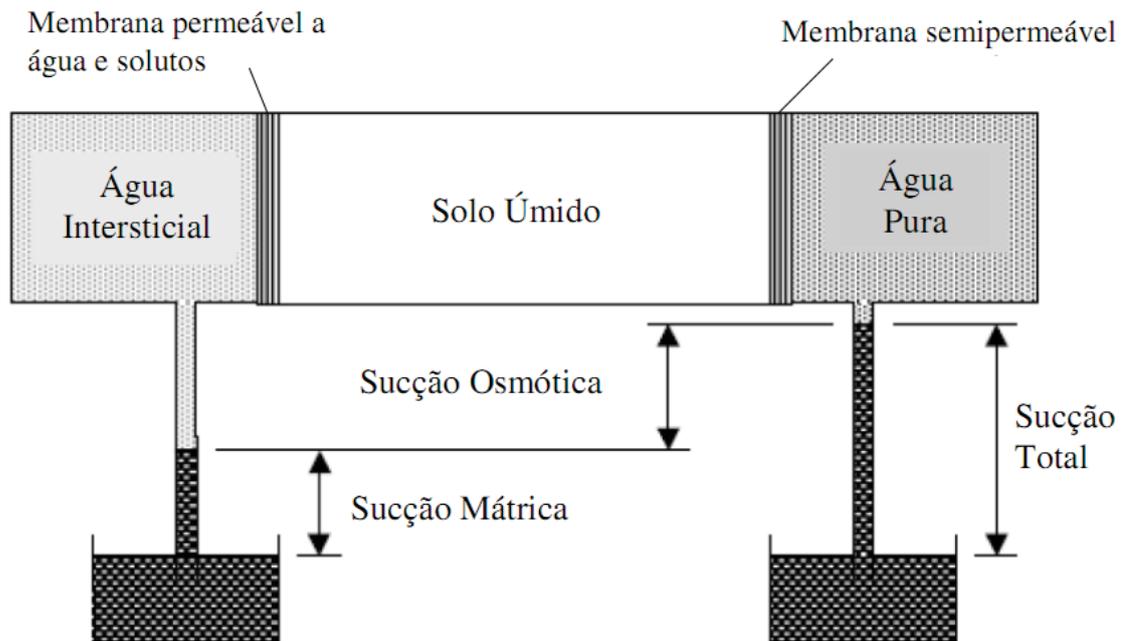
Na determinação de parâmetros de um solo, a porosidade e a permeabilidade são alguns dos fatores indispensáveis para a análise ambiental de uma área contaminada, haja vista a grande influência que estes dois fatores exercem para com a expansão de uma provável contaminação. Vieira (1975) define a porosidade do solo como sendo a relação entre o volume dos espaços vazios e o seu volume total, e a permeabilidade como a capacidade da água existente no meio de fluir por entre estes poros, sem que haja danos à estrutura do meio. Tem-se também que, apesar da estreita ligação entre estes dois parâmetros, ambas são independentes, havendo, portanto solos de alta porosidade e baixa permeabilidade (com baixa conexão entre os poros).

3.3 Sucção do Solo

Como abordado anteriormente, a sucção apresenta uma forte representatividade nas interações do solo, podendo ser classificada em sucção matricial ou mátrica, considerada a energia livre na matriz do solo como forças capilares e de adsorção. Já a sucção osmótica é relacionada à presença de íons no solo devido às diferentes concentrações de sais dissolvidos na fase líquida, sendo a soma destes dois componentes, denominado sucção total (MARINHO, 1994; FEUERHARMEL 2003).

Marinho (1994) formula, em seus estudos, uma explicação física para a sucção total e seus componentes através do conceito da membrana semipermeável, sendo este apresentado na Figura 5. O autor define a sucção total como a diferença de pressão entre o sistema constituído pelo solo e a água intersticial, quando separados por uma membrana semipermeável. Tal membrana permite unicamente a livre passagem de água pelo meio, restringindo o fluxo dos solutos e gerando desta maneira uma pressão a partir da diferença de concentração química entre os dois meios.

Figura 5: Sistema de componentes de sucção do solo



Fonte: Marinho (1994)

A sucção mátrica, por outro lado, é definida através de uma solução de água intersticial idêntica a do solo, porém com ausência deste, separada por uma membrana permeável de água e solutos em um sistema solo-água. Considerando-se não haver déficit de concentração química existente neste meio, tem-se que qualquer pressão existente na membrana permeável é proveniente das interações do solo, obtendo-se então a sucção mátrica, sendo que a diferença entre a sucção total e da sucção mátrica representa a sucção osmótica do meio (MARINHO, 1994; VIVIAN, 2008).

Desta maneira, pode-se definir a sucção mátrica como uma pressão negativa desenvolvida na água do solo devido aos efeitos de capilaridade e adsorção, sendo a primeira ligada à macroestrutura do solo (vasos interconectados) e a segunda associada à microestrutura do solo, dependente inteiramente do nível de hidratação dos argilominerais presentes (CAMPOS et al., 1992; VIVIAN, 2008). Houston et al. (1994) define em seu estudo que a sucção mátrica corresponde a afinidade existente entre o solo e a água presente no meio, quando na ausência de sais em sua composição, podendo representar nestas condições o equivalente a sucção total.

Em contrapartida, a sucção osmótica é definida por Ridley (1995) como sendo o aumento de tensão necessária para a retirada da molécula de água retida na partícula de solo,

devido à presença de sais e/ou nutrientes dissolvidos na fase de solução do solo. Para a representação matemática da sucção osmótica, Wiebe (1996) apresenta a seguinte equação.

$$\pi = R \times T \times C \quad (1)$$

Onde:

π = Sucção osmótica;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta;

C = concentração do sal.

Neste contexto, tem-se que a ascensão dos sais nas vias capilares do solo acabam atuando significativamente no aumento das tensões existentes, fornecendo sais dissolvidos ao topo da franja capilar, onde estes passam a se concentrar e, quando a água existente evapora, este acúmulo gera uma pressão osmótica que atrai mais moléculas de água para a região de concentração, forçando, desta maneira, uma maior retenção de líquidos no meio (GRAY, 1969). Entretanto, Houston et al. (1994) afirma que este potencial osmótico reduz com o aumento do grau de saturação do solo, tornando-se, porém, praticamente estável a partir de determinado valor de saturação.

Deste modo, fica evidente a alteração constante destes fatores segundo a dinâmica de variação dos componentes do solo, como teor de sais, teor de umidade ou grau de saturação, podendo essas alterações serem determinadas através de uma curva característica do solo (SOUZA, 2009).

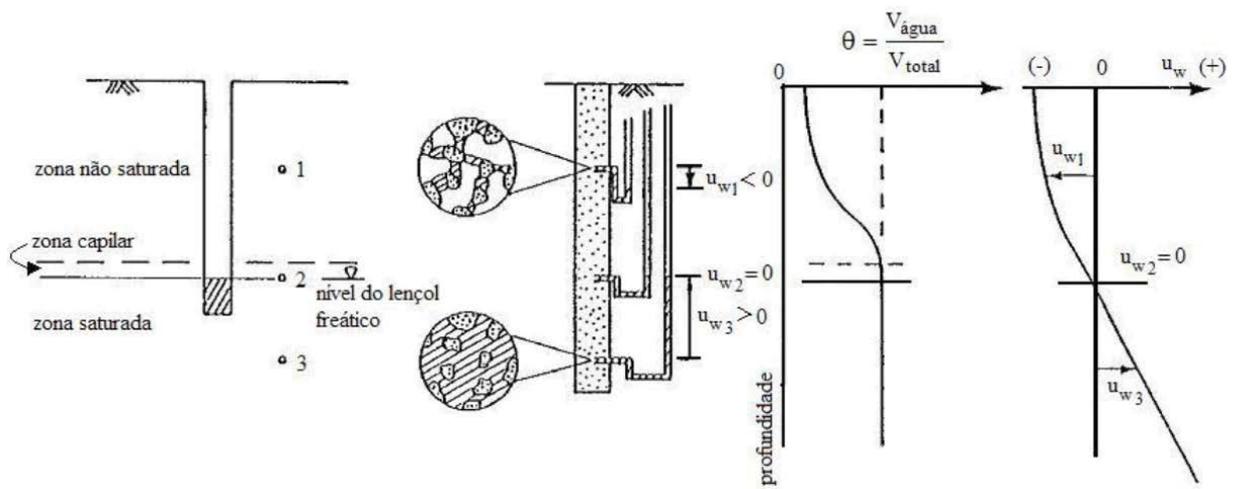
3.3.1 Curva Característica

Feuerharmel (2003) e Silva (2009) definem a curva característica como sendo a relação entre a água presente dentro dos poros e a sucção do solo. O volume de água presente no solo pode ser quantificado segundo o teor de umidade volumétrica existente (θ), umidade gravimétrica (w) ou em grau de saturação do solo (S_r).

Anderson (1983) apresenta na Figura 6 um escopo gráfico da variação do grau de saturação e da sucção ao longo da profundidade do solo em um ambiente natural. Considerando-se que os solos encontram-se na condição não saturada, quando acima do lençol freático, admite-se, então, que os mesmos possuam uma poropressão negativa exercida pela presença de uma maior quantidade de ar do que água no meio. Com o aumento da

profundidade do solo, o percentual de água dos poros se eleva simultaneamente com a poropressão exercida pela mesma, em contrapartida, a concentração de ar diminui juntamente com sua poropressão, sendo que esta transição prossegue até o ponto em que ocorre a saturação do solo, onde passa a predominar uma poropressão positiva, tornando o meio mais estável.

Figura 6: Variação das forças de tensão ao longo da profundidade do solo



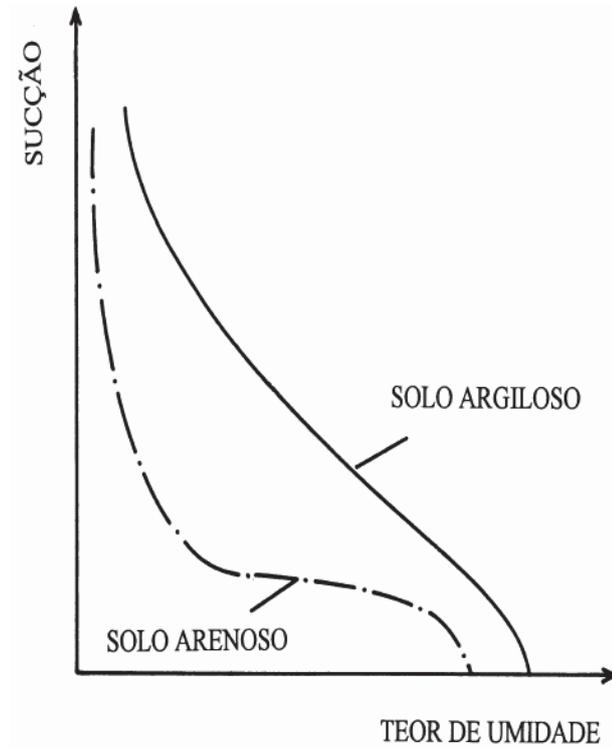
Fonte: Anderson (1983)

Para a realização de análises de comportamento do solo não saturado, é imprescindível a determinação de sua curva característica, tendo em vista as diversas variações de umidade que podem ocorrer no meio (RAHARJO e LEONG, 1997). A mudança de um solo saturado para um solo não saturado ocasiona diversas mudanças das tensões existentes, devido à mudança de distribuição de sólidos e teores de ar e água, bem como com as interações destes.

3.3.2 Fatores que influenciam na sucção

Tipo do solo: Tem-se que o tipo de solo define o arranjo interno de partículas, devido à diversidade de classificações ligadas a sua composição granulométrica. Neste contexto, diz-se que um solo argiloso apresenta uma curva característica mais uniforme do que um solo arenoso. A Figura 07 demonstra a comparação teórica das curvas características dos dois tipos de solos supracitados. A distribuição granulométrica do solo acaba afetando principalmente as forças capilares, onde quanto menor for o diâmetro de suas partículas, maior será o efeito da capilaridade deste.

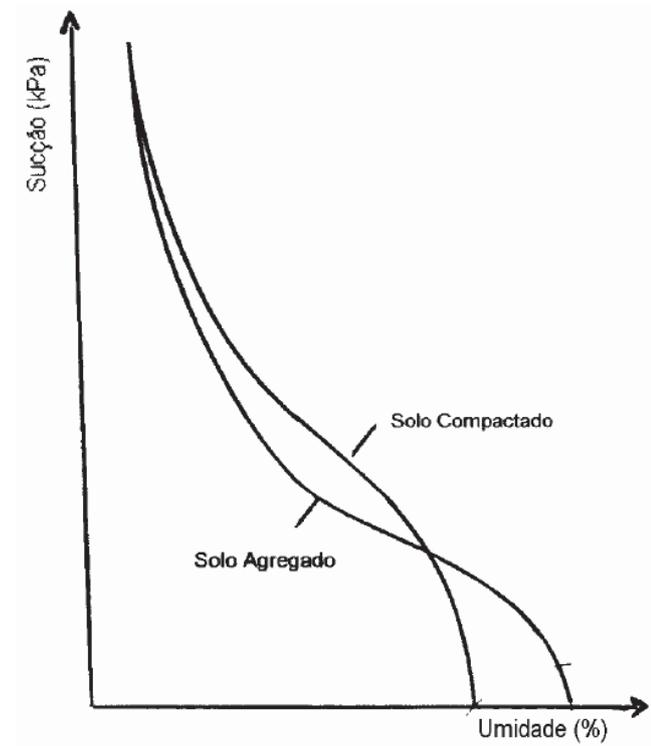
Figura 7: Efeito da textura na sucção do solo



Fonte: Adaptado de Marshall et al. (1996)

Estrutura do solo: Tendo em vista que a sucção é relacionada com a dinâmica da água existente no solo, juntamente com a estrutura dos canais e ligações do meio poroso, quando é assumido que dois solos de estruturas diferentes possuem a mesma tensão superficial, tem-se que a sucção requerida para a retirada da água de seu interior dependerá exclusivamente de sua estrutura interna. A Figura 08 apresenta a curva de sucção para dois solos de diferentes estruturas.

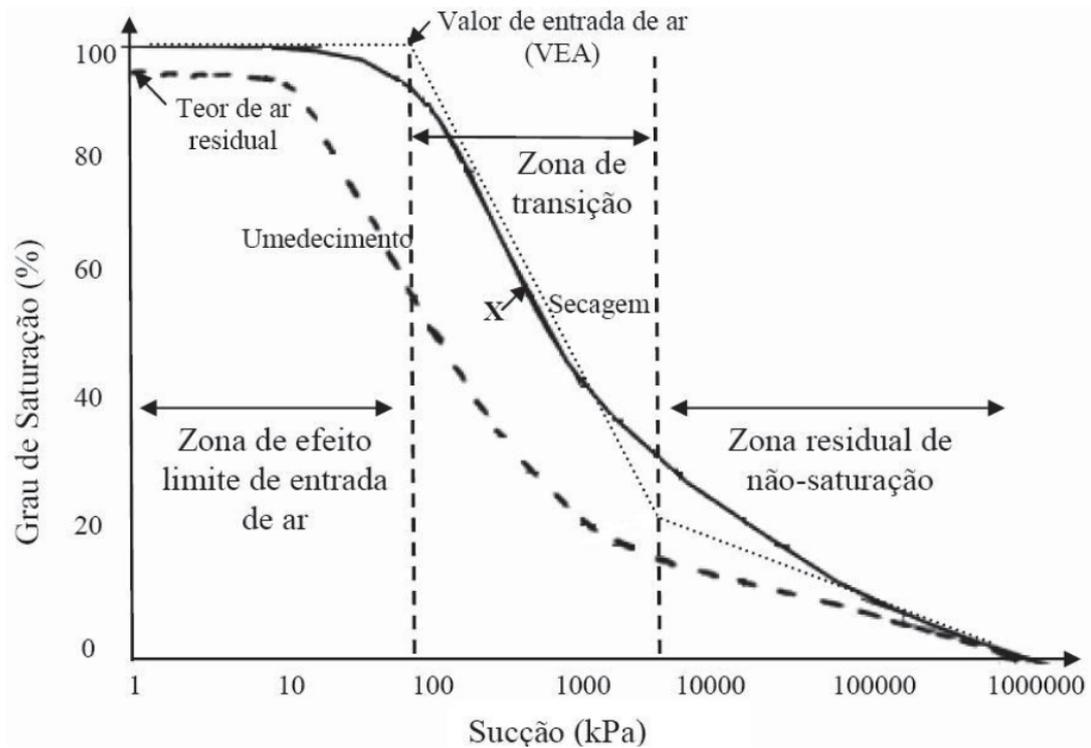
Figura 8: Efeito da estrutura na sucção do solo



Fonte: Adaptado de Hillel (1971)

Trajetória de umedecimento e secagem: A curva característica de um solo compactado apresenta, em geral, um formato unimodal, a qual é apresentada na Figura 09, podendo esta ser obtida através de processos de secagem (dessaturação) e de umedecimento (absorção). A diferença entre os dois tipos de curvas traçadas em um mesmo solo é denominada histerese. Esta diferença se dá devido à geometria não uniforme da conexão dos poros; a variação do ângulo de contato solo/água com o avanço do menisco e a presença de ar aprisionado nos poros, o que tende a reduzir o teor de umidade no processo de umedecimento (VIVIAN, 2008).

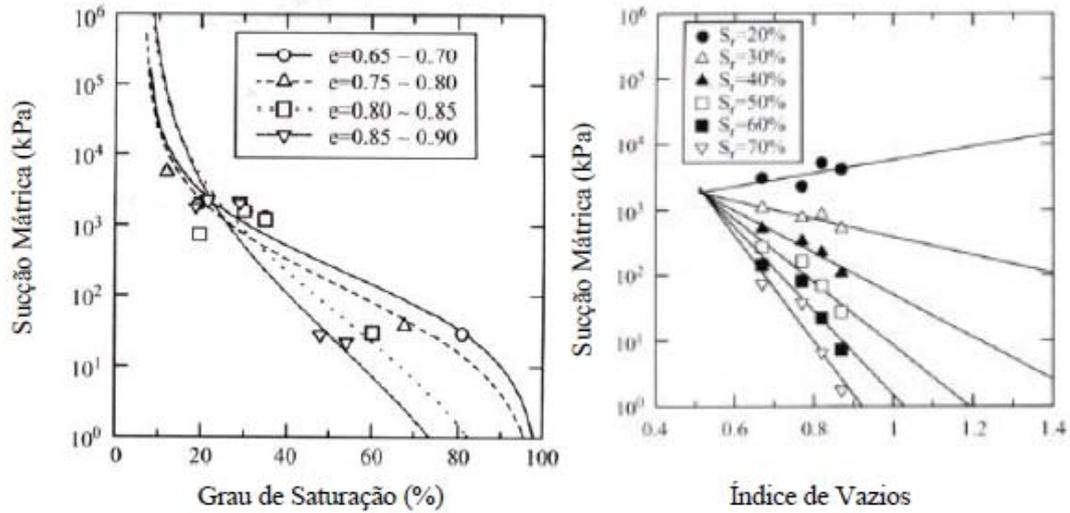
Figura 9: Curva característica de solo compactado



Fonte: Adaptado de Vanapalli et al. (1999)

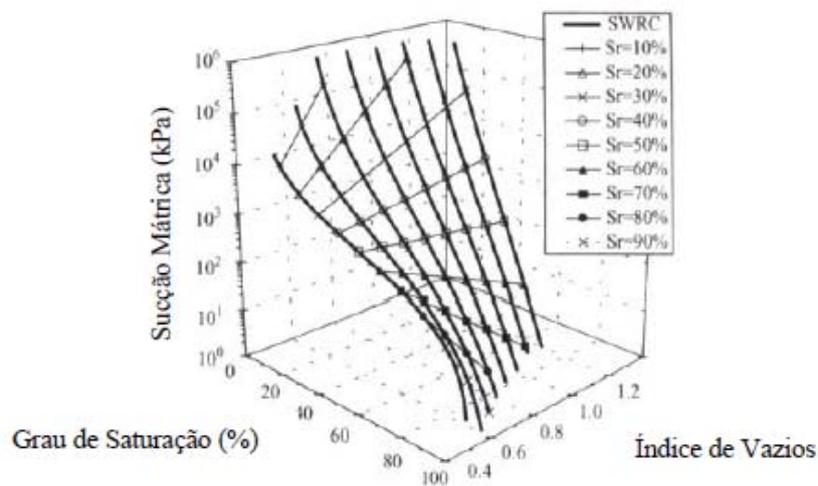
Índice de vazios: Um estudo realizado por Sugii et al. (2002) considera uma interação direta entre sucção mátrica, grau de saturação e índice de vazios. Na Figura 10 são apresentadas as curvas pertencentes a cada uma dos elementos (a) e (b), juntamente com uma visualização em 3D da interação destas (c). Percebe-se através dos resultados demonstrados que existe uma forte interação entre eles, sendo proposto um modelo 3D para previsão por meio de interpolação de possíveis combinações.

Figura 10: Efeito do índice de vazios na curva característica do solo



(a) Sucção Mátrica x Grau de Saturação

(b) Sucção Mátrica x Índice de Vazios



(c) Modelo Tridimensional

Fonte: Adaptado de Sugii et al. (2002)

3.4 Argilominerais

Segundo Souza Santos (1992), os componentes formadores das argilas são denominados argilominerais, possuindo estes, geralmente, um formato cristalino. A composição destes consiste, basicamente, em silicatos de alumínio hidratados e ainda outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio entre outros. Souza Santos

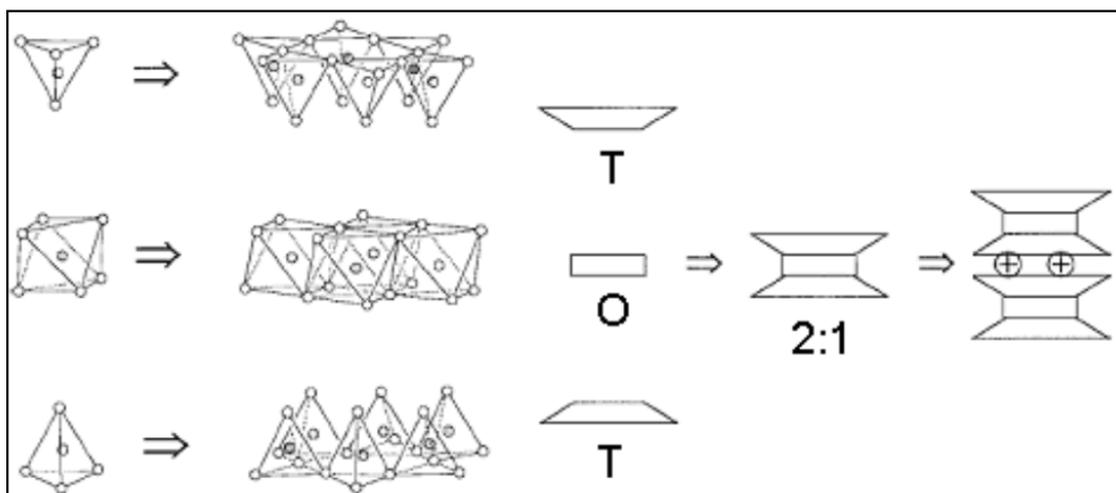
(1992) ainda descreve a estrutura dos argilominerais como sendo constituída por um sistema fibroso composto de planos ou camadas contínuas de tetraedros de Silício (SiO_4) em formato hexagonal condensados por camadas octaédricas possuindo, essencialmente, pequenas dimensões ($< 2 \mu\text{m}$) (JURY et al., 1991, PICÓ, et al., 1994).

Lopes (2006) descreve em seu trabalho a importância dos argilominerais como adsorventes naturais do meio ambiente, apresentando uma estrutura porosa, sendo esta composta por um volume de vazios de até 50% do volume total da partícula.

O mesmo autor ainda apresenta em seus estudos a existência de aproximadamente 45 tipos diferentes de estruturas cristalinas no grupo dos argilominerais, podendo eles serem classificados como Amorfos (Alofanos) e Cristalinos (camadas 1:1, 2:1, mistas regulares e as de estruturas em cadeia).

Os argilominerais 2:1 possuem tal denominação devido as suas lamelas serem constituídas por duas camadas tetraédricas (T) e uma octaédrica (O) (NEUMANN et al., 2000). A união entre as camadas TOT é realizada pela presença de cátions no meio, podendo haver diferença de tipologia e carga entre eles. Exemplos de argilominerais 2:1 são a montmorilonita, com camadas ligadas entre si por moléculas de Ca^{+2} e a celadonita, que possui o K^+ realizando a mesma função que o cálcio (ZARTH, 2008). A Figura 11 apresenta esquematicamente a formação de um argilomineral 2:1.

Figura 11: Faixas de classificação de partículas de solo

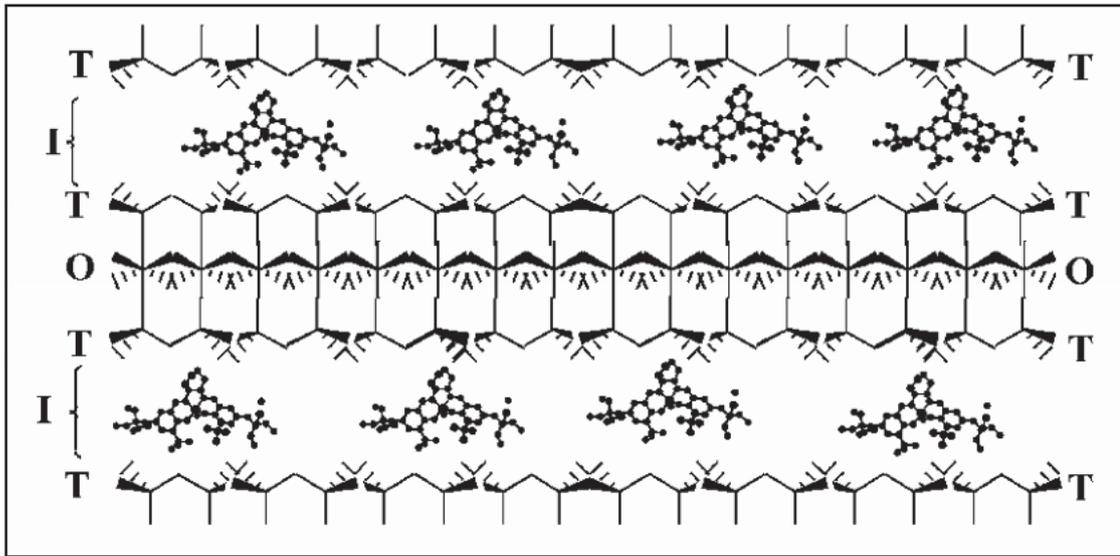


Fonte: Zarth (2008).

Segundo o modelo esquemático apresentado por Zarth (2008), pode-se observar claramente a interface de ligação existente entre as duas estruturas do argilomineral. Esta

interface de ligação acaba permitindo o fluxo de moléculas de água, que, quando em um ambiente natural, torna-se expansível e permite a troca de íons entre as superfícies, promovendo mudanças dinâmicas entre elementos químicos existentes nas partículas e compostos iônicos existentes na solução do solo, como apresentado na Figura 12.

Figura 12: Interação de moléculas entre as interfaces de um argilomineral 2:1 expansível



Fonte: Kureshy (2004) e Zarth (2008)

3.5 Interação Solo contaminante

A interação entre o meio poroso característico dos solos argilosos com os contaminantes orgânicos vem sendo muito estudada ao longo do tempo por diversos pesquisadores da área de geotecnia ambiental e poluição dos solos.

A capacidade de interação entre compostos orgânicos com os argilominerais demonstrou-se de tal forma interessante que diversos autores citam a utilização destes materiais para realizar a retirada de impurezas orgânicas em plantas beneficiadoras de óleos vegetais, bem como a retirada de pigmentos, sabões, produtos de oxidação, metais e umidade (ANDERSEN, 1962; NORRIS et al., 1982; SARIKAYA, 1994; LOPES 2006).

De acordo com Picarelli (2003) esta capacidade de retenção pertencente aos argilominerías se dá devido a grande capacidade de troca de cátions existente entre a superfície da partícula (cargas em sua grande maioria negativas) e o meio em que a partícula está em contato. A eletronegatividade dos argilominerais tem origem em praticamente dois fatores principais: Substituição isomórfica na estrutura cristalina da partícula e, por dissociação dos íons H⁺, sendo esta última altamente dependente do pH existente no solo,

aumentando gradativamente sua eletronegatividade com a elevação do valor do pH e, conseqüentemente, sua capacidade de troca de cátions (TEDESCO et al., 1992).

Segundo Kowalska et al. (1994), as interações entre os contaminantes e os solos, principalmente os argilosos, envolvem, em sua maioria, os sítios reativos dos minerais, sendo estes os cátions inorgânicos e as moléculas orgânicas presentes no meio. Tem-se, ainda, que as ligações entre os íons orgânicos e a superfície carregada da partícula são fundamentalmente eletrostáticas. Deste modo, verifica-se que a afinidade de reação entre o composto orgânico e a fração mineral é diretamente ligada ao tipo de estrutura do composto orgânico (massa molecular, comprimento de cadeia, grupo funcional) e de seus coeficientes de partição (K_{OC} e K_{OW}).

Neste contexto, observa-se que o tipo de solo (argiloso ou arenoso) ou até mesmo a tipologia do argilo mineral tem potenciais diferentes de reatividade com os compostos presentes no meio, tornando a biodisponibilidade de sais e/ou contaminantes maior ou menor, sendo que este fator depende da capacidade de troca de cátions de cada meio. Como abordado anteriormente, embora os solos argilosos possuam uma capacidade de atenuação bastante elevada quando comparados a solos arenosos, já foi comprovada a divergência de resultados entre os argilominerais quanto à área específica de absorção e sua capacidade de troca catiônica, ficando sua origem como principal fator de individualidade. A Tabela 4 apresenta estas características de diversos argilominerais.

Tabela 4: Comparativo entre áreas específicas e CTC de partículas minerais do solo

Mineral ou Partícula	Estrutura	Área Específica (m²/g)	CTC (cmol/kg)
Caulinita	1:1	10-20	3-15
Haloisita	1:1	21-43	5-50
Ilita	2:1	70-120	10-40
Clorita	2:1	79-150	10-40
Montmorilonita	2:1	300-500	100-150
Esmectita	2:1	700-800	60-150
Alofana	2:1	70-300	25-70
Silte	amorfa	<0,1	muito pequena
Areia fina		<0,1	muito pequena
Areia Grossa		<0,01	muito pequena

Fonte: Picarelli (2003).

Segundo estudos realizados por Li e Gupta (1994), os valores de sorção observados com diferentes argilo minerais, atingiu a seguinte relação: montmorilonita > illita > Caulinita. Tal resultado reflete no fato de que a montmorilonita apresenta uma configuração estrutural 2:1, expansiva e de alta área superficial (800000 m²/kg), a illita ser um argilomineral 2:1 não expansível e a caulinita ser um argilo mineral 1:1 com área superficial baixa quando comparada com a montmorilonita.

Quando definido o solo como um agente atenuador de contaminação, tem-se que a interação deste com o contaminante, bem como suas formas de ocorrência, são de fundamental importância para a determinação do risco e da gravidade da situação.

As principais formas de interação entre o solo e o contaminante são através da sorção, complexação e precipitação (TAN, 1998). Tendo em vista que os contaminantes, quando no meio poroso do solo, movimentam-se por entre os meios fluídos do solo (ar e água), faz-se com que estas fases acabem tendo relativa importância nos processos de transporte dos contaminantes, bem como, na capacidade de retenção destes compostos pela matriz do solo (CORRER, 2008).

3.5.1 As partículas do solo e a sorção

Os argilominerais possuem carga negativa permanente devido à substituições isomórficas ou vagas em sua estrutura. Estas cargas eletronegativas variam de zero a 200 centimoles/kg, e tem a necessidade de ser balanceadas por cátions na superfície ou perto dela, afetando, desta maneira, as propriedades interfaciais (YARON et al., 2012).

Óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro, manganês e silício presentes no solo encontram-se principalmente em misturas, mas podem ser encontrados em fases minerais puras. As misturas que integram estes componentes acabam não possuindo carga superficial definitiva, sendo ela proporcionada pela adsorção de íons como H⁺ e OH⁻, sendo então definida a capacidade de troca catiônica e/ou aniônica. (McBRIDE, 1989, YARON et al., 2012).

Poros em escala nanométrica podem funcionar como um importante sumidouro de sorção para estas moléculas e, assim, desempenhar um papel chave no transporte e destino de contaminantes orgânicos e/ou processos biogeoquímicos. A capacidade de sorção de microporos é extremamente elevada, haja vista que a sorção de compostos neste ambiente

segue um mecanismo de preenchimento de saliências e não apenas cobertura de superfícies, tornando processos de dessorção mais lentos (GREGG e SING, 1982; NGUYEN e DO, 1999).

Ademais, tem-se que os mesoporos existentes nas partículas minerais, também desempenham papéis importantes nos processos de sorção. Desta forma, define-se que a reação padrão neste ambiente é composta de dois processos básicos: a adsorção na zona periférica junto às paredes dos poros e; a condensação capilar no centro do poro em que o campo de adsorção é insignificante (DO, 1998; GREGG e SING, 1982).

Os processos de adsorção dos minerais argila que constituem o solo são dependentes do tamanho dos poros existentes em sua estrutura, bem como o diâmetro da molécula orgânica a ser adsorvida. Estudos apontam que o tamanho de poros com cerca de seis vezes o tamanho da molécula de interesse, acabam possuindo os melhores resultados de adsorção (EVERETT e POWL, 1976; GREGG e SING, 1982).

A adsorção é definida como a retenção de sólidos/gases/líquidos nas superfícies livres dos solos. Os processos de sorção podem ser positivos ou negativos. *Sorção positiva* ocorre quando existe uma atração entre o sorbato e o adsorvente, o que resulta em uma maior concentração de sorbato na interface da superfície e líquido do que na solução a granel. *Sorção negativa* tornou-se vulgarmente referida como a dessorção, ou seja, é a situação oposta. A isoterma de Freundlich passa a ser muito utilizada, uma vez que descreve a sorção de multi-camada que ocorre na superfície do solo (ZYTNER, 1994).

A sorção é um dos principais fatores de atenuação natural de contaminações no solo, agindo como um fator retardante do movimento da pluma de contaminantes. Este fator faz com que os compostos tóxicos fiquem retidos na superfície do sólido, através de reações físico-químicas (TAN, 1998, SILVA et al., 1999). A sorção é influenciada diretamente pelo grau de interação entre o adsorvente (argilominerais, óxidos ou matéria orgânica) e o adsorbato existente no meio fluido (sais/nutrientes e contaminantes), podendo haver variações entre os adsorventes preferenciais, dependendo da tipologia do solo em questão e da profundidade em que se encontra a contaminação (RISER-ROBERTS, 1998; SHARMA e REDDY, 2004; CORRER, 2008).

Neste contexto, tem-se que a adsorção baseia-se na adesão superficial do composto (nutriente ou contaminante) na matriz sólida do solo, sendo esta geralmente ocasionada pela relação entre os íons (cátions) e pelas cargas elétricas negativas da superfície do adsorvente, podendo estas serem originárias de imperfeições do sólido, substituições iônicas na estrutura ou quebra das estruturas moleculares dos compostos (MONCADA, 2004; BERTAGNOLLI, 2010).

A sorção de contaminantes orgânicos em microporos minerais desempenha um papel fundamental no controle, destino e transporte quando o ambiente mineral apresenta teores de carbono orgânico muito baixos. Poros em escala nanométrica estão presentes no meio geológico poroso e podem ser responsáveis por 90% da área superficial específica dos argilominerais (WANG et al., 2003).

A associação entre compostos orgânicos e minerais no solo é um processo natural e decorrente de uma variedade de mecanismos de ligação, muitas vezes irreversíveis. Complexos organo-minerais acabam apresentando propriedades superficiais diferentes das presentes nos compostos originais de sua formação, podendo uma argila hidrofílica se tornar hidrofóbica após sua associação com algum composto orgânico (YARON et al., 2012).

Estudos realizados por Ortega-Calvo et al (1997) demonstraram que a matéria orgânica do solo é um dos componentes com maior afinidade para compostos orgânicos apolares. Algumas investigações demonstraram que o carbono orgânico dissolvido (DOC) pode exercer um efeito positivo sobre a extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em solos. Além disso, a argila também pode exercer um efeito considerável sobre o sequestro de PAH (LUO et al, 2008). A composição da fração orgânica presente no solo pode influenciar o processo de troca catiônica, sendo que os fatores responsáveis pelas trocas dos compostos orgânicos são provenientes dos grupos funcionais carboxílicos e hidroxilas fenólicas, podendo a variação destes contribuir para uma maior ou menor CTC da matéria orgânica (YARON et al., 2012).

A hidrofobicidade de superfícies sólidas tem sido considerada como um fator-chave na sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos a partir de soluções aquosas (DU e MILLER, 2007). A hidrofobicidade de superfícies minerais é determinada principalmente por dois fatores: a composição da superfície e a distribuição de cargas (JAYNES e BOYD, 1991. SPOSITO et al, 1999). Superfícies de minerais naturais exibem tipicamente forte afinidade para a água, devido aos cátions metálicos expostos sob a estrutura; aos átomos de oxigênio coordenados; aos grupos hidroxila e; às cargas de superfície. Entretanto, certos minerais com superfície rica em sílica acaba apresentando condições hidrofóbicas, como o zeolito (PARSONS et al., 1998).

A definição da contribuição para processos de sorção através de frações separadas (minerais e orgânicas) foi realizado por diferentes autores, apresentando modelos bem definidos (SALTZMAN et al. 1972; GAILLARDON et al 1977;. CELIS et al 1996; KANG e XING 2005). Em todos os trabalhos foi possível observar que os contaminantes orgânicos

apresentam uma maior afinidade para com as superfícies orgânicas presentes no solo, deixando as superfícies minerais em segundo plano (YARON et al., 2012).

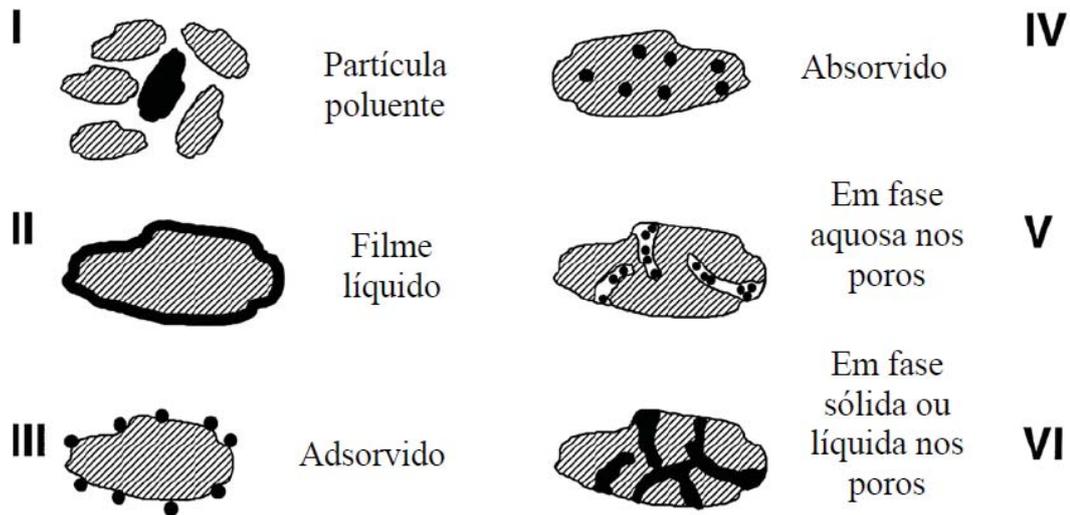
Reid et al (2000) demonstram que a interação de compostos orgânicos tóxicos pode ser dividida em duas frações distintas, sendo a primeira composta por aqueles que são rapidamente dessorvidos e a outra que compreende os que apresentam um comportamento de dessorção mais lento. Tais efeitos podem ser observados em praticamente todos os componentes do solo, sendo definida conceitualmente como as reações externas (fácil processo de dessorção) e reações internas (difícil processo de dessorção) (WU e GSHWEND, 1986).

O fenômeno de adsorção tende a ocorrer nas camadas superficiais da partícula mineral, tanto esfera interna como externa, ou seja, nas superfícies externas desta e em seus microporos. Ruthven (1984) afirma que devido ao pequeno tamanho das partículas e o grande número de canais, a área superficial interna dos argilominerais acaba sendo maior que a área superficial externa, chegando a valores bastante elevados. Apesar deste contexto, Ruthven (1984) também descreve que este campo de adsorção é, muitas vezes, não preenchido por compostos externos, devido à dificuldade de determinadas moléculas atingirem o campo ativo interno, tendo em vista o tamanho de sua estrutura.

As trocas catiônicas existentes entre os componentes do solo e o composto são parcialmente reversíveis, dependendo dos ciclos de saturação ou das variações de pH do meio, sendo este último um fator de influência direta na sorção, haja vista sua interação com a solubilidade dos compostos, tornando estes mais ou menos suscetíveis a trocas catiônicas (CORRER, 2008; SILVA, 2009; BERTAGNOLLI, 2010).

A absorção consiste basicamente na difusão do contaminante dentro da própria matriz sólida, sendo comumente um fenômeno de reação volumétrica. Sua maior ocorrência se dá entre as substâncias apolares com os colóides orgânicos presentes no solo, sob a ação de forças de Van der Waals (atração coesiva). Este fenômeno se dá em detrimento à concentração de equilíbrio entre a solução e a matriz sólida. Tem-se que quanto mais apolar for o composto, maior é sua tendência de particionamento na fase orgânica do solo. Este fator é mensurado através do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), onde quanto maior o valor do coeficiente, mais alta será a afinidade do composto com a matéria orgânica. A Figura 13 representa as diferentes formas apresentadas pelo contaminante no meio poroso.

Figura 13: Diferentes formas de contaminantes orgânicos no solo: (I) partículas sólidas; (II) filme líquido; (III) adsorvida no solo; (IV) absorvida no solo; (V) em macroporos do solo; (VI) em microporos no solo.



Fonte: Adaptado de Paria (2007).

Sabendo-se do efeito que a matéria orgânica do solo detêm para com substâncias apolares, através dos efeitos da sorção hidrofóbica, observa-se que em solos com a alta predominância de matéria orgânica, os efeitos de movimentação de compostos apolares são coordenados por esta fase do solo, sendo esta transferida para os demais componentes conforme incrementa-se a profundidade do solo, visto que a presença da matéria orgânica reduz-se neste sentido. Deste modo, torna-se imprescindível o estudo do comportamento destes compostos em ambientes de subsuperfície e com baixo teor de matéria orgânica (LI e GUPTA, 1994).

Como apresentado por estudos de Chiou et al. (1986), a afinidade hidrofóbica entre componentes orgânicos tóxicos e argilominerais é considerada de menor relevância do que quando se trata de superfícies hidrofóbicas (componentes orgânicos no solo). Entretanto, tem-se que quando o teor de matéria orgânica no solo torna-se inferior a 6%, os efeitos envolvidos pelos componentes inorgânicos passam a ter uma relevância considerável no comportamento e destino dos contaminantes (HASSET e BANWART 1989).

Em seus estudos, Haigh (1996), também aborda a temática de que os processos de sorção exercidos pelos componentes do solo podem afetar o destino e os efeitos de um contaminante em diversas formas. Segundo o mesmo autor, além de afetar a mobilidade do

contaminante, os processos de sorção são capazes de afetar a toxicidade e a biodegradação de compostos tóxicos, tendo em vista que a biodisponibilidade destes acaba sendo reduzida, não ficando portanto, passível de degradação e/ou movimentação entre fase líquida e gasosa no meio.

A adsorção de compostos apolares nos componentes do solo é baseada em forças de entalpia e entropia. Os mecanismos envolvidos na sorção de compostos não iônicos são definidos por Hassett e Banwart (1989) como forças de adsorção relacionadas de entalpia. Os processos envolvidos são descritos abaixo:

Pontes de hidrogênio – refere-se a interação eletrostática existente entre um átomo de hidrogênio, ligado covalentemente a um átomo carregado negativamente e outro átomo ou grupo de átomos eletronegativos de uma molécula vizinha. Deste modo, o átomo de hidrogênio age como um elo entre os átomos negativamente carregados, podendo ser denominada como um fenômeno dipolo induzido.

Processos de Troca de Ligantes – baseia-se na substituição de um ou mais ligantes com a espécie adsorvente. Estes processos de troca podem ainda ser considerados como uma reação de condensação, como o que ocorre entre um grupo carboxila e um grupo hidroxila na superfície de alumínio.

Mecanismo de Protonação – Envolve as forças eletrostáticas de Coulomb resultantes das superfícies minerais carregadas. Desta forma, com o desencadeamento de uma acidez superficial pela fase sólida da subsuperfície, é oferecida a possibilidade de que os solutos orgânicos que possuam grupos funcionais próton-seletivos possam ser adsorvidos através de reações de protonação.

Ligações de π – tais ligações ocorrem como resultado de sobreposições orbitais de π quando estes acabam sendo perpendiculares aos anéis aromáticos. Este mecanismo pode ser usado para explicar as ligações entre alquenos, alquilenos e outros compostos aromáticos com a matéria orgânica no subsolo.

Forças de Wan der Waals – Tais ligações apresentam-se normalmente como multipolar (dipolo-dipolo ou dipolo-dipolo induzido). Tais interações são produzidas através de uma flutuação multipolar induzida (dipolo principal) e duas moléculas polares quase sem carga. Desta forma, mesmo uma molécula sem um dipolo permanente como nos casos de pontes de hidrogênio, pode possuir um dipolo instantâneo como resultado da flutuação e arranjos de sua nuvem de elétrons. Tal dipolo instantâneo polariza a carga de outra molécula para ocasionar um dipolo induzido, resultando desta maneira em uma atração dipolo-dipolo.

Embora os dipolos instantâneos e dipolos induzidos tenham suas posições modificadas constantemente, o resultado líquido é uma atração fraca.

Quimissorção – Decorre de uma ligação química real formada entre os átomos de superfície. As moléculas que sofrem a quimissorção são passíveis de perder sua identidade, tendo em vista que seus átomos são reorganizados, formando novos compostos que melhor satisfazem as camadas de valência da superfície. A entalpia decorrente da quimissorção acaba sendo muito superior do que a que ocorre nos fenômenos de adsorção física. Entretanto, torna-se difícil distinguir a quimissorção da adsorção física, visto que uma camada adsorvida quimicamente pode apresentar uma camada adsorvida fisicamente em sua superfície.

Sorção Hidrofóbica – Trata-se do particionamento de compostos orgânicos não-polares de fase não aquosa sobre superfícies hidrofóbicas, nas quais acabam retidas por forças de dispersão. Uma das principais características deste tipo de sorção é a fraca interação entre o soluto e o solvente. Tais ligações se dão principalmente entre compostos hidrofóbicos e a matéria orgânica presentes no meio.

Desta forma, considerando-se que as contaminações ambientais se dão, em sua maioria, com substâncias compostas por inúmeros conjuntos de diferentes moléculas, o entendimento da seletividade e interação entre elas é imprescindível (YARON et al., 2012).

A cinética de adsorção envolve processos dependentes de tempo, a qual descreve a velocidade com que os contaminantes químicos são adsorvidos na fase sólida. O conceito normalmente utilizado para cinética de adsorção acaba envolvendo apenas os processos moleculares existentes entre o sorbato e o solvente, não levando em consideração os fenômenos de transporte. Tem-se entretanto, que em situações reais de contaminação os processos de cinética de adsorção acabam sendo muito influenciados e até controlados pelos fenômenos de transporte (YARON et al., 2012).

Os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção dos argilominerais são: a área superficial disponível e a capacidade de troca de cátions (CTC), o cátion de saturação, o estado de hidratação do mineral e a acidez superficial (YARON et al., 2012). Boyd et al. (2009) desenvolveu uma abordagem abrangente para descrever a sorção de contaminantes orgânicos não-iônicos (CON) pelos argilominerais. Segundo o autor, a sorção de CON em argilas estratificadas, como a esmectita, tem sua cinética controlada pela relação dos grupos funcionais presentes nos contaminantes, pela carga da camada mineral e pela hidratação dos cátions de camada interna da argila. Tem-se, ainda, que os argilominerais com maior capacidade de sorção dos CON apresentam uma camada com baixa carga, obtida através de substituições tetraédricas.

Juntamente com os argilominerais, tem-se que os óxidos amorfos e hidróxidos de ferro, alumínio e sílica também possuem uma capacidade de adsorção de CON. Entretanto, as informações sobre a forma de interação ainda encontram-se em fase de desenvolvimento e com grandes lacunas a serem preenchidas (WAYCHUNAS et al., 2005). Estudos realizados por Terce e Calvet (1977) e Huang et al. (1984) apresentaram resultados de que a remoção de óxidos de Fe e Al promoveram um decaimento considerável na cinética de adsorção de contaminantes orgânicos.

3.6 Influências estruturais, microbiológicas e climáticas nos processos de sorção

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). Estudos realizados por Calvet (1984) mostraram que o teor de umidade presente no solo pode afetar a adsorção de contaminantes provenientes de atividades agrícolas. Tal efeito é associado aos fatos de que o teor de umidade determina a acessibilidade dos sítios de adsorção e, que a água acaba interferindo nas propriedades da superfície mineral. A competição pelos sítios ativos entre a água e os contaminantes orgânicos hidrofóbicos podem explicar este comportamento.

Considerando-se que moléculas de água são muito pequenas e carregadas com um dipolo relativamente forte (1,85 Debye), estas acabam sendo fortemente sorvidas por superfícies hidrofílicas, como argilominerais. Diversos autores verificaram a influência das moléculas de água para com a adsorção de compostos orgânicos (JURINAK, 1957; ASHTON e SHEETS, 1959; YARON e SALTZMAN, 1978; BURCHIL et al., 1981; PETERSON et al., 1988; RHUE et al., 1989; PENNELL et al., 1992).

Devido à forte interação existente entre as partículas da água e as superfícies hidrofílicas, cria-se uma barreira na interação entre os compostos orgânicos hidrofóbicos e estas superfícies, tornando estas isentas de interações. Entretanto, o oposto não ocorre nas superfícies hidrofóbicas, havendo, da mesma forma, uma competição para a adsorção das moléculas. Sendo assim, na ausência ou redução das moléculas de água, os processos de sorção em superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas são melhoradas, tendo em vista seu melhor espalhamento por entre os macro e microporos existentes (GREGG e SING, 1982; DO, 1998).

Tendo em vista a maior polaridade dos argilominerais, a seletividade dos sítios ativos pelas moléculas de água em relação aos contaminantes orgânicos é inevitável em altos teores

de umidade. Aceita-se que as moléculas de água são atraídas para as superfícies de argila principalmente pelos cátions permutáveis, formando desta forma, camadas de hidratação. Entretanto, este efeito reduz-se quando o solo encontra-se em um baixo teor de umidade, elevando, deste modo, a adsorção dos contaminantes orgânicos (CHENG et al., 2012).

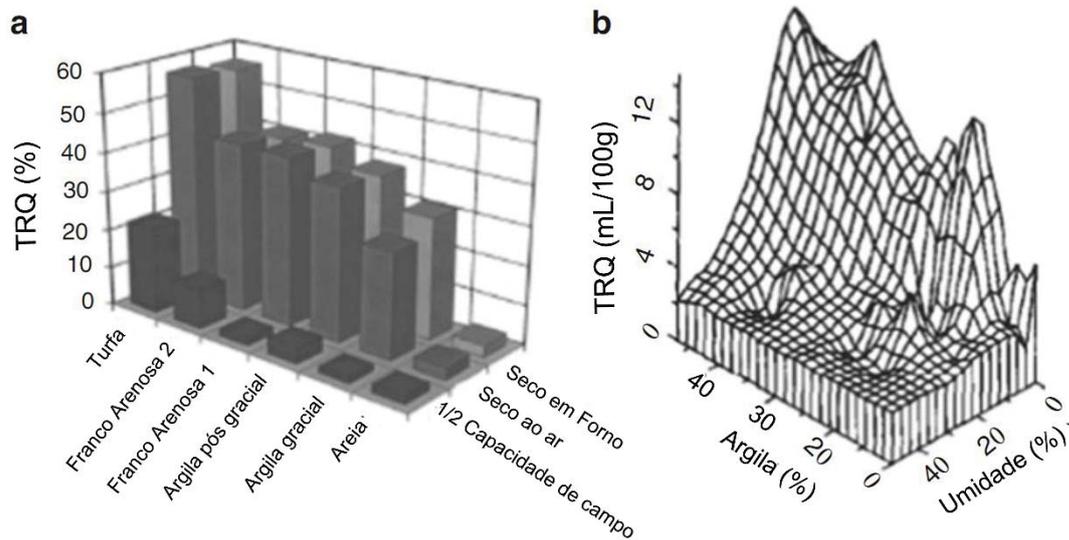
Segundo ORTEGA-CALVO et al, 1997, compostos mais hidrofóbicos acabam tendo uma maior interação com superfícies sólidas, limitando seu contato com a água existente na estrutura do solo. Levando-se em consideração que os microrganismos acabam efetuando o processos de biodegradação em compostos que estejam dissolvidos na água de maneira mais acelerada, tem-se que tais compostos acabam tendo sua taxa de degradação drasticamente reduzida ou até inibida devido aos processos de sorção existente entre estes e as partículas minerais do solo.

A concorrência com a água deverá reduzir significativamente a sorção de contaminantes orgânicos hidrofóbicos nos microporos dos minerais, tornando os poros hidrofílicos indisponíveis para as moléculas orgânicas (CHENG et al., 2012). O tamanho molecular, polaridade, e difusividade podem desempenhar papéis importantes no controle da absorção de contaminantes orgânicos nos microporos dos minerais (CHENG et al., 2012).

O trabalho realizado por Kottler et al (2001) demonstra que a condições de umidade em que contaminantes orgânicos são expostos, acaba influenciando significativamente sua disponibilidade no meio. Notou-se, também, um decréscimo considerável na sorção ocorrida do fenantreno desde os momentos iniciais de contaminação nas amostras com alto teor de umidade. Hance (1965) aponta que estes efeitos podem ser associados a um fenômeno que as moléculas de água promovem, agindo como uma barreira e evitando a migração de compostos para os nanoporos das partículas minerais.

Estudos simulando um derramamento de querosene foi realizado por Fine e Yaron (1993) e Jarsjö et al. (1994), nos quais verificou-se que o teor residual do contaminante varia conforme a granulometria e tipologia do solo impactado e ainda, que este está inversamente linearizado com o teor de umidade. A Figura 14 apresenta os resultados obtidos nas pesquisas.

Figura 14: Teor residual de Querosene (TRQ) em diferentes tipos de solo e capacidades de campo (a) e; o TRQ em solos com diferentes teores de argila e umidade.



Fonte: Adaptado de Fine e Yaron (1993); Jarsjö et al. (1994) e Yaron et al. (2012)

Kotter et al. (2001) associam os efeitos de menor sorção de contaminantes orgânicos em ambientes de alta umidade às competições entre as moléculas de água e as do contaminante para reagir com os sítios ativos dos minerais do solo. Corroborando esta análise, o mesmo autor verificou maiores sorções de contaminante nas amostras com baixa umidade.

Diversos estudos apresentaram que contaminantes orgânicos hidrofóbicos entram em reação primariamente com superfícies e microporos que apresentem características hidrofóbicas quando em presença de água. Desta maneira, em ambientes de subsolo, onde o teor de matéria orgânica é quase nula, a competição entre compostos orgânicos hidrofóbicos e compostos hidrofílicos se torna mais complexa (GRATHWOHL e REINHARD, 1993; HUNDAL et al., 2001; CHENG e REINHARD, 2006a, b).

Os microporos em minerais naturais não são uniformes em sua distribuição tanto em tamanho e formato irregular, o que pode complicar ainda mais a dessorção de moléculas presentes nos microporos. Desta forma, a estrutura dos poros minerais em termos de fração de vazio, tamanho dos poros e tortuosidade, pode afetar significativamente no coeficiente de difusão aparente das moléculas (KARIMI e FAROOQ, 2000; CHENG et al., 2012). Segundo Ortega-Calvo et al. (1997), a maior tortuosidade existente em solos mais compactados ou homogêneos pode incrementar de maneira expressiva os processos de sorção exercidos pelas partículas minerais.

Tendo em vista o diâmetro existente nos microporos das partículas minerais, tem-se que os microrganismos não têm acesso direto ao interior destes, haja vista que seu tamanho médio situa-se em torno de 200 nm (NRC, 1999). Outro fator que interfere no acesso dos microrganismos a estes poros são os fatores de oclusão física, os quais acabam por proteger estes compostos do ataque químico das enzimas produzidas por estes, as quais são normalmente proteínas globulares que podem ser maiores que a abertura existente nos poros (CHENG et al., 2012).

Ratificando estas informações, os resultados de diversos trabalhos demonstram que os processos de sorção acabam reduzindo a biodisponibilidade dos contaminantes orgânicos hidrofóbicos, bem como inibindo sua transformação biológica (PIGNATELLO e COHEN, 1990; HATZINGER e ALEXANDER, 1995; WHITE et al., 1997; CORNELISSEN et al., 1998; NAM e ALEXANDER, 1998; REGITANO et al., 2001; CHUNG e ALEXANDER, 2002).

A adsorção nos microporos dos minerais pode resultar em uma preservação significativa dos contaminantes orgânicos degradáveis no solo. A Sorção nos microporos dos minerais reduz a biodisponibilidade de contaminantes e tem implicações importantes sobre a avaliação dos riscos ecotoxicológicos dos contaminantes orgânicos em subsuperfície (ALEXANDER, 2000). Tendo em vista as reações supracitadas, tem-se que os contaminantes são liberados muito lentamente a partir de microporos, o que representa um risco menor em comparação com processos de adsorção em superfície. Entretanto, os contaminantes orgânicos absorvidos nos microporos não são facilmente removidos, destruídos ou degradados neste meio, fazendo com que a presença destes permaneça no ambiente impactado por um período muito maior (CHENG et al., 2012).

Define-se ainda dois processos distintos de redução da extractibilidade dos contaminantes orgânicos, sendo um denominado rápido e reversível, o qual corresponde as reações de superfície da partícula orgânica e minerais, e o outro lento, correspondente à difusão da contaminação por entre os microporos e seu aprisionamento nestes (WEISSENFILS et al., 1992; NAM e ALEXANDER, 1998; ALEXANDER, 2000; NORTHCOTT e JONES, 2001; TAO et al., 2006; LUO et al., 2008)

Uma vez liberados no meio ambiente, uma melhor compreensão dos processos de difusão durante o envelhecimento dos COHs é de fundamental importância para prever o seu destino ambiental e para o desenvolvimento de estratégias para a remediação de solos contaminados.

Segundo Reid et al. (2000), tais agentes proporcionam o comprometimento da extractabilidade dos compostos ao longo do tempo, fazendo com que estes movimentem-se para compartimentos menos acessíveis na estrutura, tornando-os mais imóveis.

Diversos estudos apontam que a extração, bem como a biodisponibilidade de compostos orgânicos tornam-se mais difíceis conforme incrementa-se o tempo da contaminação ambiental (WISSENFELS, 1992; NORTHCOTT e JONES, 2001; JU e YOUNG, 2005; BIRDWELL et al., 2007). Este efeito acaba sendo um processo influente nas técnicas de biorremediação, remediação e transporte de subsuperfície, podendo exceder ou subestimar as limitações destes (WISSENFELS, 1992; ORTEGA-CALVO et al., 1997; ALEXANDER, 2000; GINSBACH et al., 2010; LUO et al., 2012).

Conforme incrementa-se o tempo de contato solo/contaminante, promove-se um maior período para a migração destes compostos para áreas menos acessíveis do solo, sendo encerrado este processo até a saturação completa dos sítios ativos presentes nas partículas. Deste modo, tem-se que os compostos que acabaram migrando para tais compartimentos acabam tornando-se a fração não passível de degradação na contaminação de solos (WISSENFELS et al., 1992; REID et al, 2000)

Segundo Weissenfels et al (1992), estudos apontam que os processos de biorremediação são diretamente afetados por fatores abióticos, tais como os próprios componentes do solo (minerais e orgânicos) através de processos de sorção. Por outro lado, estudos apontam que estes mesmo processos possibilitam a redução da toxicidade de compostos tóxicos que venham a interagir com o meio (POIGER e SCHLATTER 1980). Deste modo, verifica-se que os processos de interação solo/contaminante afetam a efetividade dos processos de biorremediação, porém contribuem para a redução dos riscos tóxicos que tais compostos possam exercer no meio.

Embora a ação dos microrganismos seja capaz de promover uma ligeira desorção destes compostos sorvidos, esta função se dá apenas nas regiões expostas da partícula mineral, não se aplicando à fraturas nanométricas existentes na estrutura destes. Deste modo, embora haja a presença de nutrientes e/ou contaminantes presentes na estrutura do solo, uma significativa parcela desta não se encontra biodisponível para os microrganismos degradadores.

A capacidade de retenção de um produto químico orgânico é baseado na resistência de ligação desenvolvida entre o sorvente e sorbato. O coeficiente de partição de água no solo, K_{OW} é útil na determinação da mobilidade de químicos orgânicos no solo. Um coeficiente de partição de água no solo elevado representa alta imobilidade química do mesmo (ZYTNER,

1994). Outros estudos realizados em solos com valores variados de matéria orgânica em sua estrutura apresentaram que, em solo de maior teor deste componente, obteve-se uma menor biodisponibilidade do contaminante fenantreno, devido às sorções ocorridas (ORTEGA-CALVO et al., 2013). Segundo ORTEGA-CALVO et al. (1997), uma vez que os microrganismos utilizam a superfície das partículas de solo para fixarem-se e exercerem seus processos metabólicos, os processos de sorção-dessorção, difusão e tortuosidade da estrutura podem afetar diretamente a capacidade de aquisição do contaminante propriamente dito, bem como dos nutrientes que estão disponíveis na solução do solo. Deste modo, tem-se que a configuração estrutural do solo interfere diretamente numa maior ou menor degradação dos contaminantes.

3.7 Contaminações ambientais

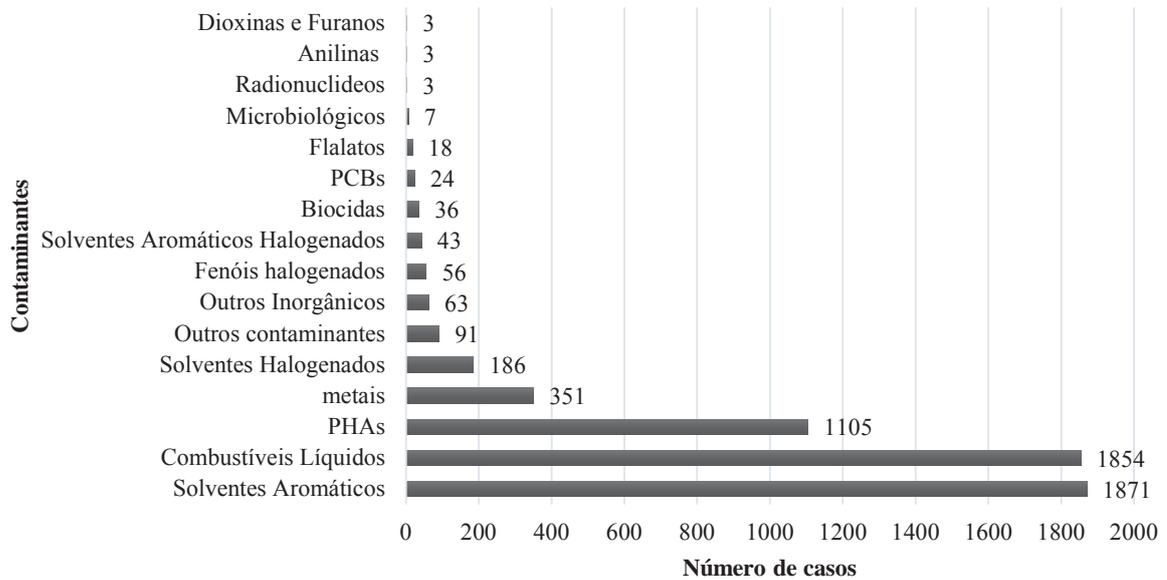
A intensa busca por fontes de energias limpas e renováveis como a solar, eólica e hidráulica vem ganhando o cenário mundial em grande escala, recebendo diversos incentivos financeiros para o desenvolvimento de suas tecnologias. Apesar destes fatores, a utilização de derivados de petróleo e biocombustíveis como fonte de energia ainda são responsáveis por cerca de 40% do total da energia consumida no mundo, correspondendo a um volume de mais de 13 trilhões de litros (RODRIGUES, 2011).

No Brasil, o consumo ultrapassou o volume de 44 bilhões de litros para diesel e 2,4 bilhões de litros para biodiesel, sendo que 96 % destes valores foram utilizados em três categorias principais: 75% para transporte; 16% para a agropecuária, e 5% para a obtenção de energia elétrica (BIODIESELBR, 2012; MATTIUZI, 2012).

Considerando-se que setor de transporte de carga é o responsável por 75% do consumo dos combustíveis oleosos, constata-se que este se encontra em situações de armazenamento, transferência e transporte amplamente distribuídos pelo território nacional, sendo na grande maioria das vezes, localizados próximos a grandes aglomerações urbanas (SILVA, 2002; RODRIGUES, 2011).

Neste contexto, considerando-se a grande quantidade de fatores envolvendo o manuseio dos combustíveis oleosos e a periculosidade destes, torna-se notória a frequência com que ocorrem acidentes ambientais com estes contaminantes. A Figura 15 expõe dados apresentados pela CETESB (2010) os quais demonstram a quantificação e tipificação das áreas contaminadas existentes no estado de São Paulo onde os contaminantes oleosos estão diretamente relacionados com o segundo e terceiro colocado.

Figura 15: Número de áreas contaminadas por tipo de contaminante no estado de São Paulo.



Fonte: CETESB (2010)

Apesar dos dados apresentados na Figura 15, a quantificação das contaminações geradas a partir dos compostos orgânicos oleosos é de certa maneira obsoleta. Quando levado em consideração que estes dados de monitoramento se dão apenas no estado de São Paulo, torna-se evidente as diversas possibilidades de contaminações que não são contabilizadas em tanques de armazenamentos danificados existentes no restante do território brasileiro (MARIANO, 2006).

3.8 Distribuição dos Contaminantes no Solo

Segundo Ortega-Calvo (2013), combustíveis líquidos são mundialmente reconhecidos como um dos maiores poluentes do solo, sedimentos e águas, tendo em vista a alta toxicidade apresentada por tais compostos. Tem-se ainda, que os para a determinação de uma possível área contaminada, a mera presença destes compostos no meio já indica degradação ambiental por ação antrópica, salvo regiões de produção de petróleo.

Derivados de petróleo são compostos de centenas de estruturas que podem compor diferentes misturas. Entretanto, os estudos realizados até o momento apenas elencam as propriedades físicas e químicas de cerca de 250 destes compostos, sendo que estes demonstram uma alta toxicidade (YARON et al., 2012).

Verifica-se, desta maneira, que uma vez libertados, estes compostos contaminam o solo, volatilizam para a atmosfera e tem o potencial para migrar através do meio e contaminar as águas subterrâneas. Devido a sua composição, é possível associar diversas reações de subsuperfície para derivados de petróleo (HINCHEE e REISINGER, 1987; MACKAY et al., 1988).

Os solos são sistemas complexos e dinâmicos, nos quais ocorrem inúmeros processos físicos, químicos e biológicos. Quando um contaminante orgânico entra em contato com a matriz do solo, seu comportamento acaba sendo influenciado diretamente pela composição e características deste meio, tais como pH, ambiente microbiano, conteúdo de água entre outros (OLIVEIRA, 1992; HIGARASHI, 1999).

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. Nestas condições, tem-se que os componentes inorgânicos do solo, como argilominerais, são carregados eletronicamente com cargas negativas e possuem uma exíma capacidade de troca catiônica com o meio, fazendo com que os contaminantes orgânicos sejam atraídos e retidos pelas forças de Van der Waals (MESQUITA, 2004).

No que tange ao volume de contaminante liberado no meio ambiente, os hidrocarbonetos de petróleo se destacam pela quantidade e periculosidade de seus compostos. As maiores rotas de contaminação destas estruturas são os vazamentos em subsuperfície de tanques de armazenamento subterrâneos, disposição irregular de resíduos de destilação e acidentes durante o transporte até os postos de distribuição (YARON et al., 2012, NADIM et al., 2000).

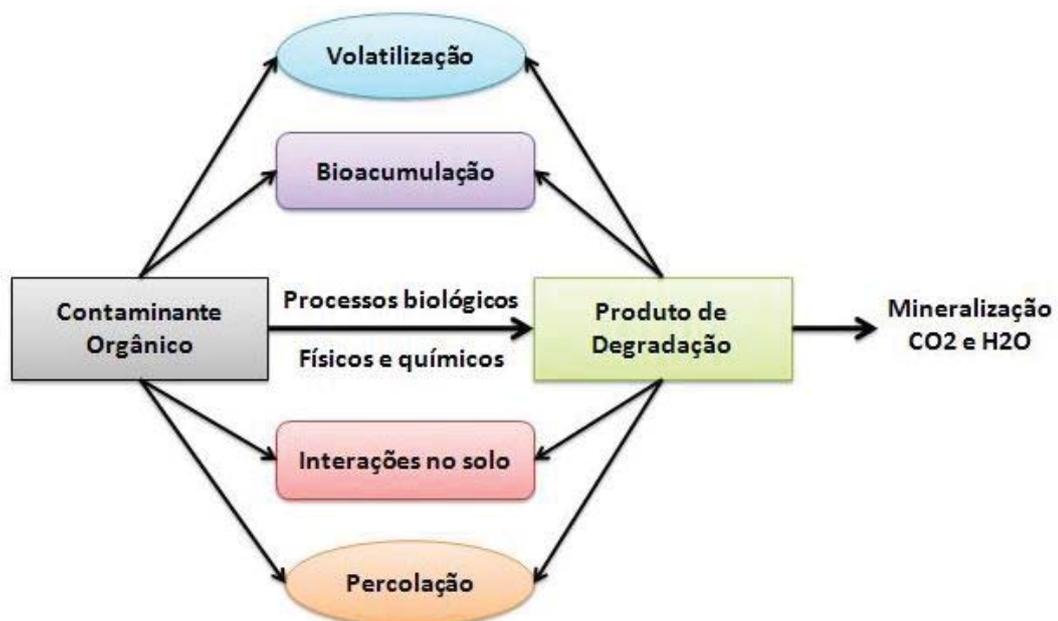
Após sua liberação no meio, os compostos tendem a migrar para as regiões mais profundas do solo devido aos efeitos da gravidade. Durante sua percolação, parte dos compostos acabam ficando retidos nos vazios do solo, devido a ações de capilaridade. Quando em uma contaminação contínua, os compostos de petróleo tendem a movimentar-se até encontrar alguma barreira física, que pode ser regiões de baixa permeabilidade ou o próprio lençol freático (ENGWAL, 1999; DOMINGEZ, 2001; YARON et al., 2012).

Após o encerramento da contaminação, os teores residuais mantidos na zona saturada por forças de capilaridade podem, ainda, ser lixiviados para as áreas mais profundas através de arrastes promovidos pela percolação da água da chuva pelos vazios do solo, incrementando a contaminação nas regiões mais profundas e afetando, desta maneira, a potabilidade da água dos lençóis freáticos (YARON et al., 2012)

Os solos caracterizam-se por uma alta variação de suas propriedades físicas e químicas, tanto para a distribuição de fluidos e gases do sentido vertical quanto no horizontal (MARIANO, 2006). Segundo Evgin (1992) a textura e a porosidade de um solo tem fundamental importância no fluxo e comportamento de diferentes fluidos no meio, tendo em vista que os mesmos interferem diretamente na permeabilidade e densidade dos solos. Silva (1999) defende que a textura é um fator que também influencia diretamente na capacidade de retenção de contaminantes, podendo-se corroborar este entendimento através da observância da capacidade superior que solos argilosos possuem frente a solos arenosos em termos de adsorção de compostos.

Segundo Yaron et al. (1998), estas diferentes condições do solo em conjunto com as distintas propriedades dos contaminantes orgânicos oleosos, propiciam que estas substâncias tóxicas possuam diferentes distribuições nas diversas fases constituintes de um meio poroso (solo, água e ar). Deste modo, estando o contaminante em contato com o solo, o mesmo infiltra-se pelos poros insaturados do meio, deixando frações residuais nos vazios, os quais promovem uma contaminação a longo prazo, haja vista a possibilidade de volatilização para a atmosfera e possibilidade de lixiviação pela água da chuva (CHIOU et al., 1986; ZYTNER, 1994).

Figura 16: Esquema do destino de contaminantes orgânicos no ambiente



Fonte: Adaptado de Semple et al.(2001)

Nestas condições, tem-se que o solo possui a função natural de retenção de compostos, tendo em sua composição materiais minerais e orgânicos. Em condições de baixa umidade as partículas minerais agem como um adsorvedor, retendo o contaminante sob sua superfície por ligações físicas. Já a matéria orgânica presente no meio, age como um absorvedor perante a exposição destes compostos, fazendo com que o contaminante seja sorvido por processos de partição em seu interior (D'AGOSTINHO, 2004).

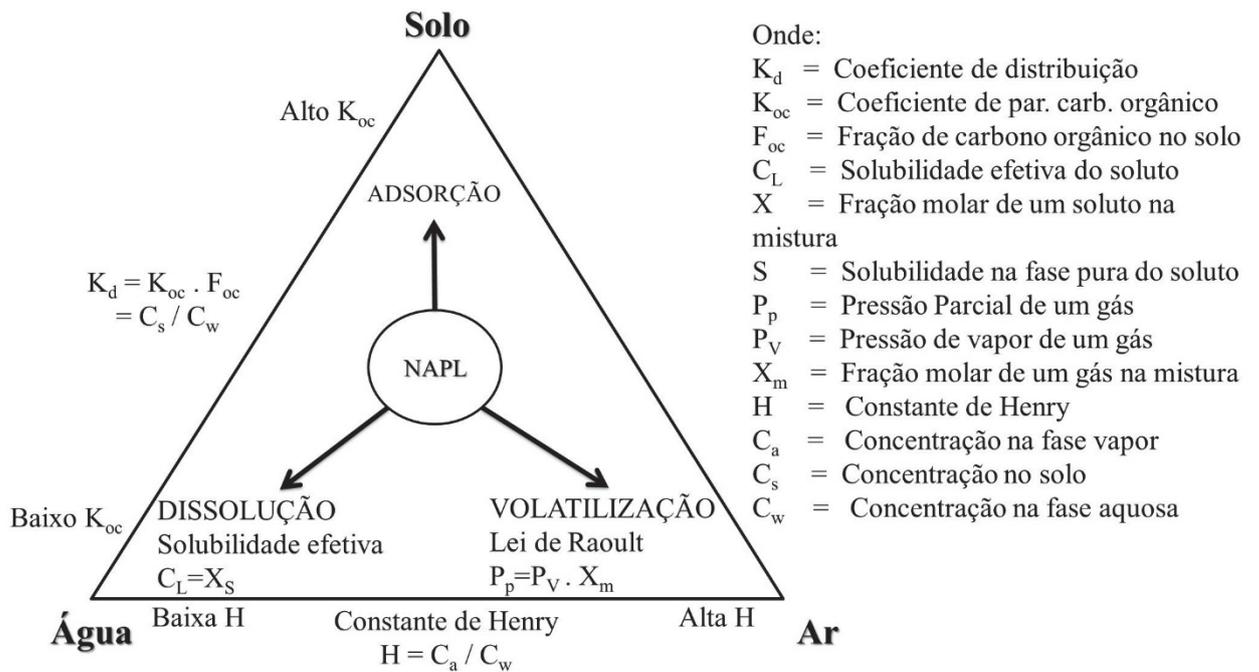
Segundo Haigh (1996), a solubilidade do contaminante apresenta grande influência sobre o destino que este apresentará quando em contato com o solo, podendo apresentar-se como um fator crítico quanto ao impacto ambiental associado a sua contaminação.

De acordo com Haigh (1996), compostos com maior solubilidade apresentam uma maior mobilidade no meio, tornando-se, conseqüentemente, mais biodisponíveis. Em contrapartida, compostos com baixa solubilidade, tendem a adsorverem-se nas partículas do solo, tendo, desta maneira, sua biodisponibilidade reduzida (MILLER e ALEXANDER, 1991; KNAEBEL et al., 1994; CRACKER et al., 1995; MAGDALINIUK et al., 1995; CHIOU, 2002).

Em detrimento às contaminações ocorridas na zona vadosa e na tendência de uma baixa concentração de matéria orgânica neste ambiente, a fração argilosa e o óxido de ferro livre passam a ser os componentes com maior influência na adsorção ou retardamento do contaminante, tendo em vista que a concentração de matéria orgânica é reduzida ao longo do perfil do solo, demonstrando uma transferência de predominância nas interações ao longo da profundidade (BORGES, 1996).

Os contaminantes oleosos apresentam uma composição complexa e variada, diferentemente dos contaminantes inorgânicos, expondo diferentes características de adsorção no solo, pressão de vapor e solubilidade, fazendo com que estes compostos possam formar inúmeras fases e isotermas de sorção. Ao transpor as camadas do solo, estes compostos passam a ser gradualmente retidos nas partículas do meio. A fase retida pode ser classificada em subdivisões, nas quais verifica-se a existência de moléculas aderidas nas superfícies das partículas sólidas do solo e pequenas quantidades de contaminantes que se encontram isoladas e com pouca mobilidade nos vazios do meio poroso (MESQUITA, 2004). A Figura 17 apresenta esquematicamente os processos envolvidos na partição do contaminante orgânico no solo, ar e água em um ambiente de subsuperfície.

Figura 17: Processos de partição do contaminante no solo



Fonte: Adaptado de EPA (2004)

De modo geral, os compostos presentes nos contaminantes oleosos (diesel e biodiesel) possuem uma baixa densidade e, em sua maioria, consistem de uma fase não solúvel em água, denominada fase líquida não aquosa (NAPL). Quando estes compostos possuem uma densidade inferior a da água são denominados LNAPL (*Ligh non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa leve), que consistem nos BTEX (no diesel) e os Metil Ésteres (no biodiesel). Já os compostos com densidade superior a da água, são denominados DNAPL (*Dense non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa densa), que consistem nos HPAs no diesel (SCHMIDT, 2004; MARIANO, 2006; CIANELLA, 2010).

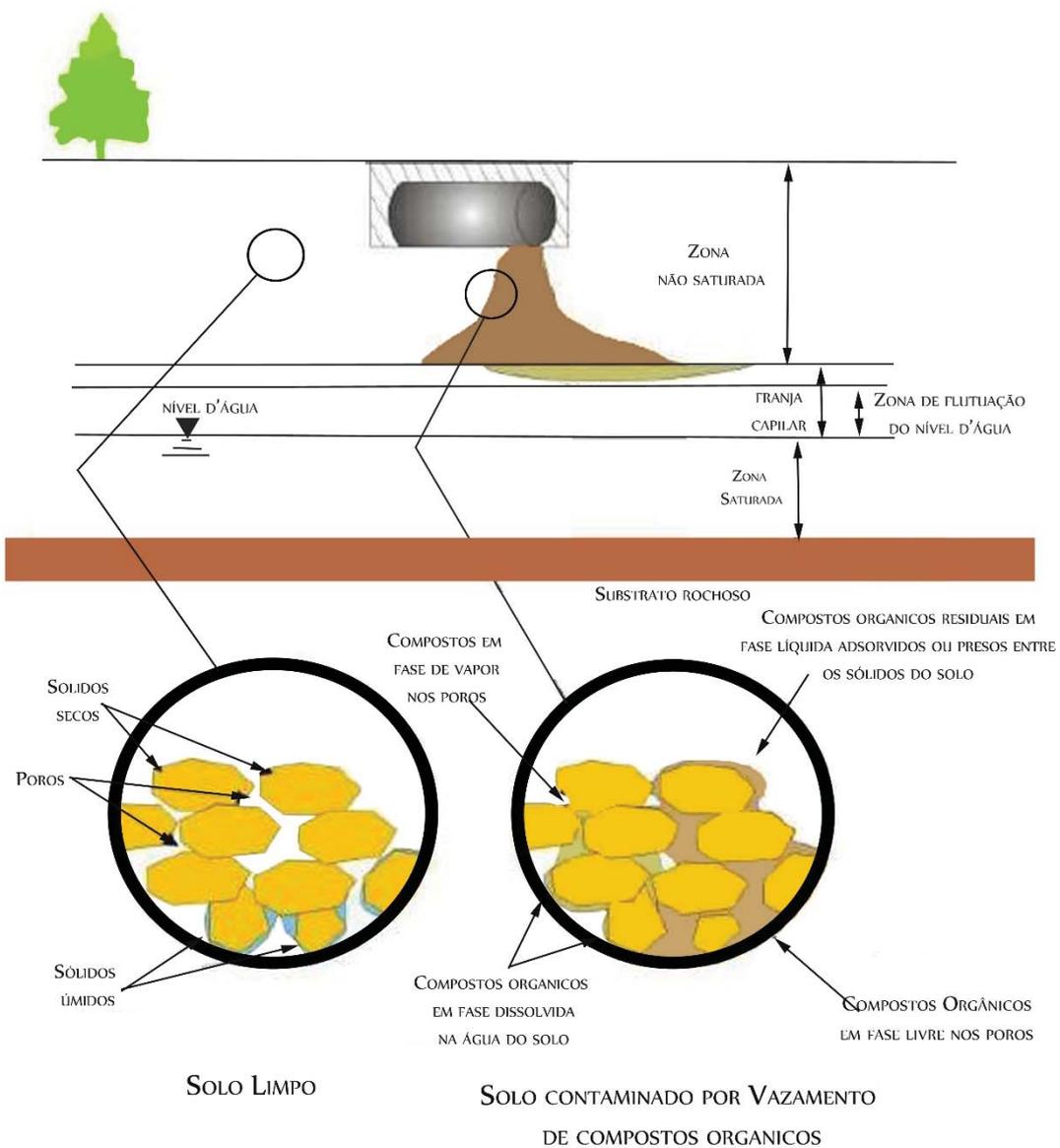
Os LNAPL e DNAPL possuem comportamentos diferenciados no solo, uma vez que a migração e distribuição dos mesmos são controladas por uma combinação de fatores que incluem tanto as propriedades físico-químicas dos compostos quanto as propriedades do solo em que estes foram inseridos.

As áreas contaminadas com estes compostos apresentam quatro estados ou fases diferentes no subsolo: dissolvidos na água intersticial, sorvidos no solo, volatilizados no ar

(no caso dos compostos do diesel) ou como LNAPL em fase residual ou livre (MARIANO, 2006).

A liberação dos contaminantes oleosos no meio subsuperficial do solo ocorre pela migração vertical do líquido imiscível através da zona não saturada do subsolo, onde os poros existentes acabam retendo uma parcela do LNAPL por capilaridade, criando uma fase denominada residual. Segundo Rodrigues (2011), a parcela que não é retida pelo solo migra até camadas mais profundas, atingindo os limites do lençol freático, onde por ser pouco solúvel acaba formando uma fase livre, como representado na Figura 20 publicada por Guiguer (2000).

Figura 18: Esquema representativo das fases presentes nas zonas saturada e insaturada



Fonte: Adaptado Guiguer (2000).

Na subsuperfície do solo, independentemente se em fase residual ou livre, o NAPL interage diretamente com a água e o ar e existente no meio poroso. A partição com a água forma a fase dissolvida, sendo que esta ocorre em maior parte na zona de intersecção da fase livre. Nesta fase, o LNAPL possui uma maior área de contato com o líquido, podendo este acréscimo também influenciar a fase residual, através da infiltração da água da chuva pela zona vadosa. Este fenômeno de transferência de massa do LNAPL para a água formando a fase dissolvida é denominado dissolução, sendo que este fenômeno está diretamente relacionado aos coeficientes de partição do composto (CHIOU, 2002).

Na ocorrência de uma contaminação com NAPLs, é passível a alteração das propriedades físicas do solo exposto, tendo em vista que o composto acaba recobrando as partículas deste. Sendo assim, o grau de extensão de uma pluma de contaminação de NAPLs no meio poroso acaba sendo dependente de variáveis químicas do solo, como pH e CTC, bem como das interações físicas deste, como a textura, porosidade e condutividade hidráulica. Além dos fatores citados acima, tem-se ainda que o volume de contaminante presente no meio poroso afeta o grau de saturação do solo, influenciando diretamente o transporte e destino dos NAPLs.

Neste contexto, observa-se que o teor de residência do contaminante no meio poroso é definido como saturação residual (S_{rr}), sendo este calculado a partir do volume de hidrocarbonetos presente nos poros (V_h) e o volume total dos poros do solo (V_t). Esta relação matemática é apresentada na Equação 2.

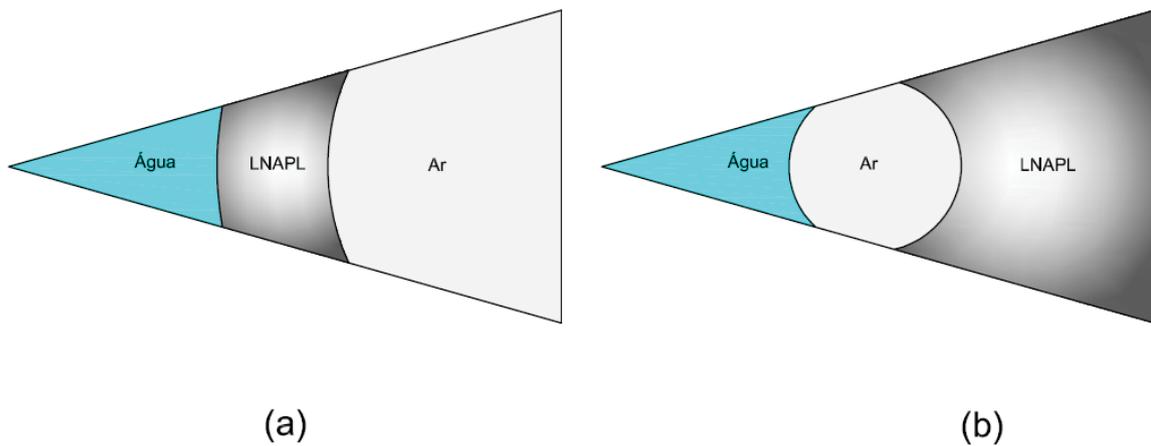
$$S_{rr} = \frac{V_h}{V_t} \times 100 \quad (2)$$

Segundo Hassan (1996), a saturação residual em contaminações subterrâneas pode ser descrita como o teor residual de contaminante que o solo detém após a ausência de mobilidade no meio, fazendo com que este se torne imobilizado perante as forças capilares e de sucção. Neste contexto, Hassan (1996) ainda aponta o desenvolvimento de pesquisas que indicam que os valores de saturação residual variam entre 1-50% para compostos de NAPLs, sendo que fatores como teor de argila/silte e as propriedades do meio acabam influenciando diretamente neste fator.

Um estudo desenvolvido por Cui et al. (2003) investigou as propriedades de transporte de um LNAPL em amostras de solo compactadas não saturadas. O estudo abordou o

comportamento deste contaminante em amostras de diferentes densidades e teores de umidade, além da verificação da variação da permeabilidade do composto devido à sucção do meio. A configuração de inter-relação das fases é apresentada por Cui (2001) conforme a Figura 19, apresentando apenas os efeitos de natureza capilar em um meio com baixa saturação (19a) e com alta saturação (20 b).

Figura 19: Modelo esquemático de interação água/LNAPL/ar



Fonte: Adaptado de Cui et al. (2001)

Os resultados obtidos por Cui et al. (2003) demonstraram que apesar do solo e do contaminante apresentarem grande interação entre si, o agente mais efetivo na retenção do LNAPL foi a ação capilar existente entre o contaminante e o ar do meio. Tal constatação foi observada em estudos de Lenhard e Parker (1988), Busby et al. (1995), onde os autores apresentam uma comparação entre areias para a retenção de contaminante em sistemas bifásicos (ar NAPL) e trifásicos (Ar, NAPL e água), onde foi constatado que a interação óleo-ar é o parâmetro governante na retenção e fluxo do contaminante em um meio poroso não saturado.

Além da influência dos parâmetros do solo e do contaminante, outro fator que afeta diretamente no transporte dos LNAPL através da zona não saturada é o volume de contaminante que é liberado no meio. Quando o volume liberado é baixo, o mesmo acaba fluindo através da zona não saturada até atingir o grau de saturação residual máximo, sendo que, quando a liberação do contaminante é alta ou contínua, acaba ocorrendo a saturação total dos poros do solo, iniciando-se, desta maneira, um fluxo constante no meio.

3.9 Remediação de áreas contaminadas

A preocupação existente com a conscientização da sociedade em relação a qualidade ambiental é crescente nos dias atuais, sendo verificado uma modificação nos conceitos da população, apresentando-se mais crítica e participativa, e exigindo atuações cada vez maiores das autoridades. Em resposta a esta mudança, ocorreram crescentes avanços em relação ao gerenciamento de áreas contaminadas gerando o incentivo para o desenvolvimento de inúmeros estudos visando à recuperação ambiental de áreas degradadas. (MARIANO, 2006).

Quando se avaliam técnicas para remediação de sítios contaminados por algum tipo de poluente, sendo esta contaminação em solos ou subsolos, deve-se levar em consideração inúmeros quesitos como custos envolvido em cada modalidade, vantagens e desvantagens de cada técnica avaliada, o objetivo da técnica utilizada (contenção ou tratamento), localização que será realizada a técnica (*in situ*, *ex situ* ou *on situ*), o processo a ser utilizado (físico, químico, biológico, termal) e o mecanismo operacional da técnica (recuperação de líquidos e vapores, imobilização, degradação) (COUTO, 2007; SCHIMIDT, 2010).

Para definição da técnica de tratamento mais eficiente a ser utilizada deve-se avaliar os mecanismos de transporte mais efetivo para cada poluente existente no sítio, como se o mesmo é insolúvel em água, tem baixa pressão de vapor ou se movimenta mais facilmente através da fase líquida do solo.

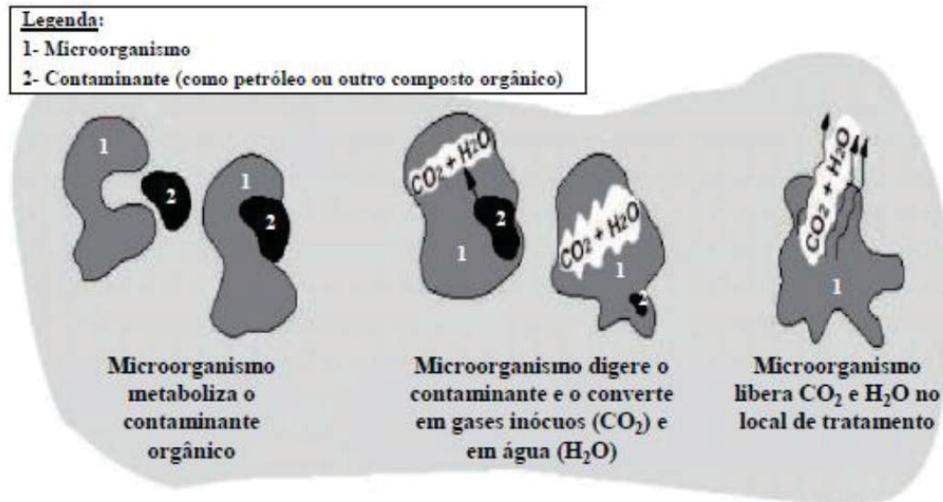
Levando-se em consideração a mobilidade que os contaminantes oleosos possuem bem como sua maior facilidade de serem degradados e biodegradados quando comparados a outros contaminantes inorgânicos como metais, um grande número de tecnologias de remedição pode ser aplicado em sítios contaminados com hidrocarbonetos (ABDANUR, 2005; VAZ 2010).

Dentre as diversas técnicas de remediação para áreas contaminadas com compostos oleosos, pode-se citar a Dessorção Térmica, a Solidificação, o Soil Washing, o Soil Flushing, e os processos de Biodegradação (MARIANO, 2006). Das técnicas citadas anteriormente, a biodegradação é considerada uma das melhores alternativas, tendo em vista que as demais exigem uma destinação final dos subprodutos da remediação e esta, por outro lado, acaba transformando os compostos tóxicos em carbono mineralizado, CO₂ e água, esquema o qual é apresentado na Figura 20 (MENEGETTI, 2007; REGINATTO, 2012).

A tecnologia de biorremediação vem sendo utilizada a vários anos em países desenvolvidos, sendo que, em diversos casos, apresentam um menor custo e maior eficiência de remoção do contaminante que as demais técnicas físico-químicas citadas anteriormente, sendo atualmente utilizada e escala comercial no tratamento de diversos resíduos e solos

contaminados com compostos oleosos de maneira ex-situ (BAMFORTH e SINGLETON, 2005; BAPTISTA et.al, 2005; JACQUES et al., 2007).

Figura 20:Esquema geral simplificado da biorremediação de contaminantes



Fonte: Mesquita (2006)

As estratégias de biorremediação de compostos oleosos podem ser divididas entre as técnicas in situ, na própria área impactada, não havendo necessidade de transferência de material contaminado do local, e as técnicas ex situ em que ocorre a remoção do solo da local impactado, sendo o processo de recuperação realizado em outra área (BOOPATHY, 2000). Esta última ocorre em situações onde a área contaminada se encontra próximo a ambientes habitados, havendo risco de exposição destes, ou quando a concentração de contaminante é elevada no local, necessitando de técnicas diferenciadas, como compostagem e biorreatores (JACQUES et al., 2007).

Algumas alterações metodológicas podem ser aplicadas aos processos de biorremediação, visando otimizar a degradação dos compostos tóxicos. Pode-se destacar a adição de linhagens exógenas no solo, aumentando o número de indivíduos degradadores; adição de surfactantes, promovendo a solubilização do contaminante e, conseqüentemente, sua biodisponibilidade para os microrganismos e; adição de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) aumentando a atividade microbiana, acelerando os processos metabólicos dos indivíduos, sendo utilizado uma relação entre o carbono do contaminante para estimar a quantidade de nutrientes necessários, sendo comumente utilizado a relação 100:10:10:1 (C:N:P:K) (BYUN et al., 2005; ARRAR et al., 2007; REGINATTO et al., 2013)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Caracterização do 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, sendo este coletado a 1,2 metros de profundidade (horizonte B) em uma trincheira aberta no local. 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 posterior esterilização. Para a caracterização do solo, foram realizadas análises de granulometria, limites de Atterberg (liquidez e plasticidade), massa específica, curva característica de sucção, condutividade hidráulica, densidade dos grãos e porosidade, seguindo as orientações propostas pelas NBRs 6457/1986; 6459/1984; 7180/1984; 7181/1984 e 6508/1984.

A caracterização físico-química foi realizada segundo a metodologia proposta por Tedesco et al. (1992), sendo definido o pH em água; teor de argila presente no solo; concentração de matéria orgânica; macrosais existentes (N, P, K, S, Ca, Mg); microsais (Mn, Zn, Cu, Fe, Mo, B, Cl); cátions trocáveis (Al, Na); acidez potencial (Al+H); capacidade de troca de cátions (CTC); saturação por bases; saturação por alumínio e; saturação por K.

O solo utilizado para a realização dos ensaios experimentais foi classificado pedologicamente como um Latossolo Vermelho Distrófico Húmico (STRECK et al. 2008). O mesmo é classificado geotecnicamente pela classificação unificada de solos como CH, ou argila de alta plasticidade. A Tabela 5 apresenta a caracterização geotécnica e física do solo de estudo e a Figura 20 apresenta a curva granulométrica do solo em estudo.

Figura 21: Curva granulométrica do solo estudado

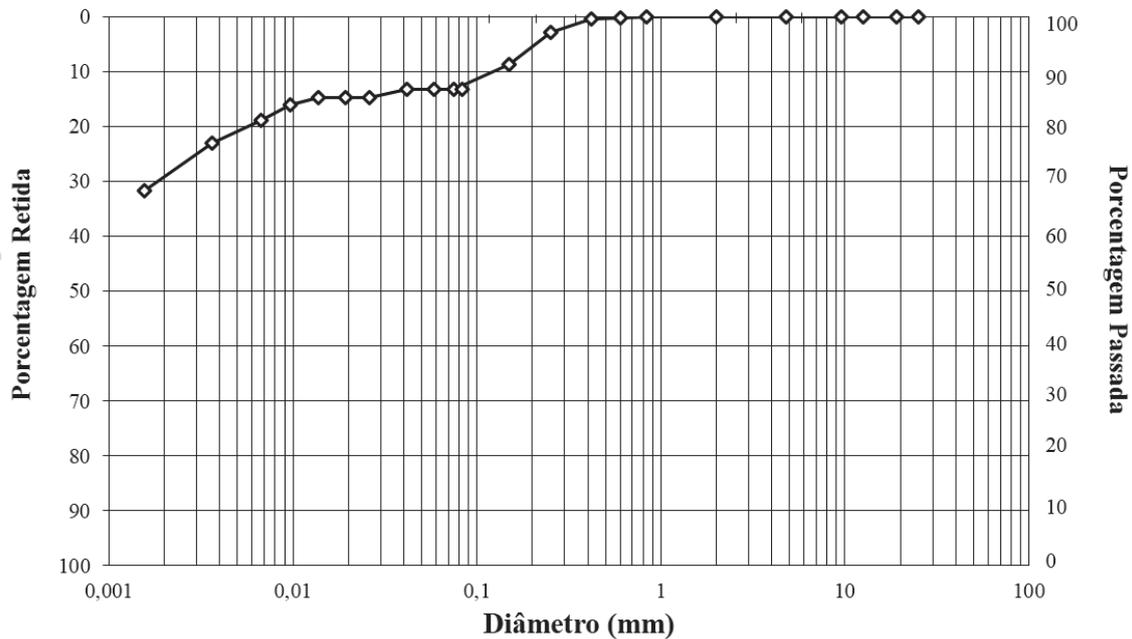


Tabela 5: Caracterização Geotécnica, física e química do solo de estudo.

Parâmetro	Valor
Argila (%)	72
Silte (%)	15
Areia (%)	13
Limite de Liquidez (%)	53,0
Limite de Plasticidade (%)	42,0
Peso Específico das Partículas (kN/m ³)	26,7
Índice de Vazios	1,19
Peso Específico Natural (kN/m ³)	16,3
Grau de Saturação (%)	75,7
Porosidade (%)	54
pH	5,1
Matéria Orgânica (%)	< 0,8
Condutividade Hidráulica (cm/s)	1,39 x 10 ⁻³
Fósforo (mg/dm ³)	0,7
Potássio (mg/dm ³)	23
Alumínio (cmolc/dm ³)	2,7
Cálcio (cmolc/dm ³)	1,1
Magnésio (cmolc/dm ³)	0,7
H+Al (cmolc/dm ³)	10,9
CTC (cmolc/dm ³)	12,7
Saturação de Bases (%)	15
Saturação de Alumínio (%)	60

Conforme se observa na Tabela 5, o solo de estudo apresenta um pH ácido, um alto teor de argila e uma baixa CTC, sendo esta última, segundo Streck et al. (2009), uma

característica típica e predominante em solos com predominância do argilomineral caulinita, haja vista a conformação estrutural apresentada por esta.

Segundo os dados expostos na tabela supra, o teor de matéria orgânica presente no solo é inferior a 0,8 %, tal resultado se deve a profundidade de coleta de solo adotada, sendo esta uma característica de solos de maior profundidade (MOREIRA e SIQUEIRA, 2002).

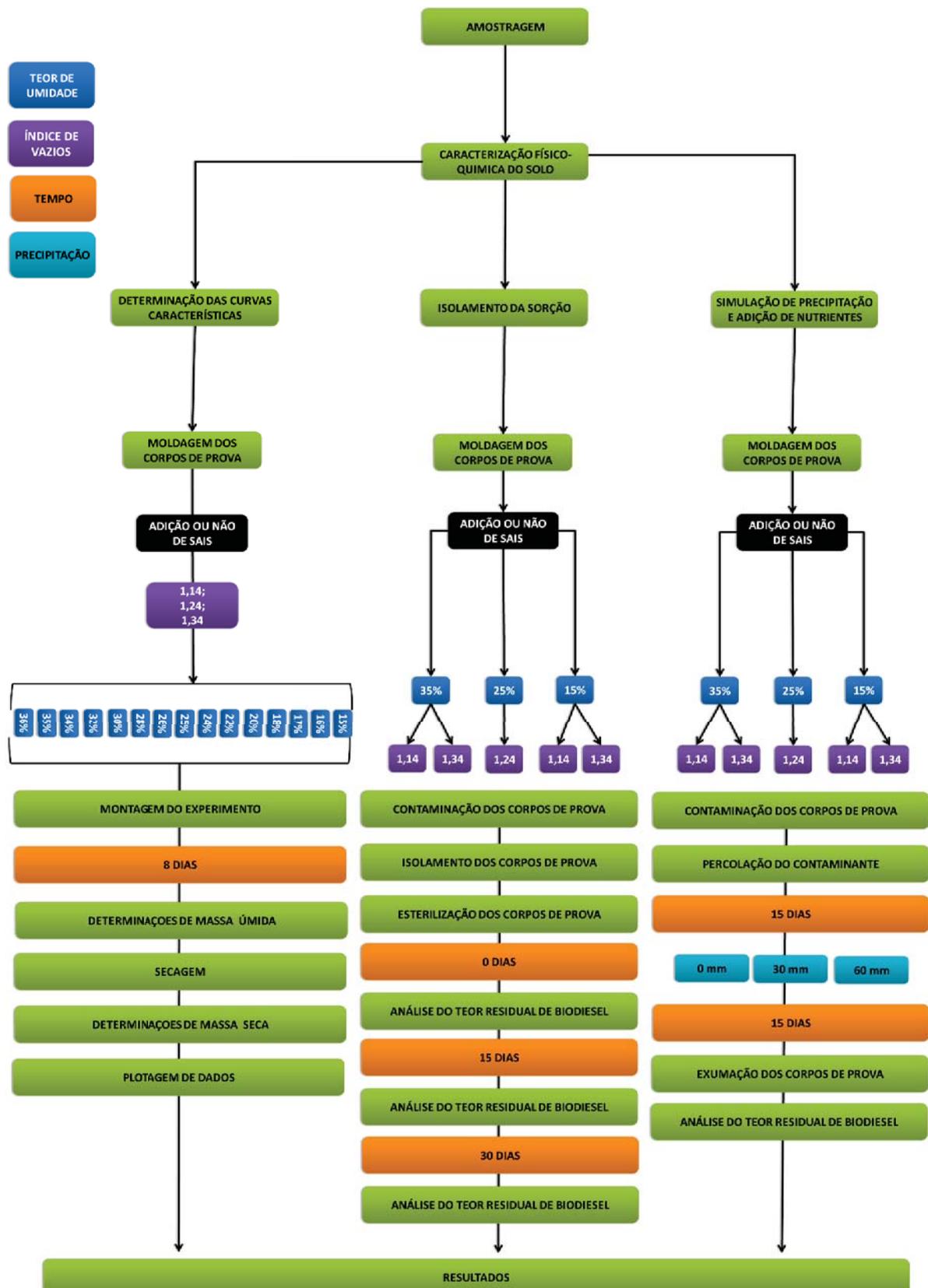
Estudos realizados por Ortega-Calvo et al (1997), demonstraram que a matéria orgânica do solo é um dos componentes com maior afinidade para compostos orgânicos apolares (derivados de petróleo), não sendo estas características afetadas pela saturação do meio, como ocorre com outros componentes minerais do solo.

Sabendo-se do efeito que a matéria orgânica do solo detém para com substâncias apolares, através dos efeitos da sorção hidrofóbica, observa-se que em solos com a alta predominância desta, os efeitos de movimentação de compostos apolares são coordenados por esta fase do solo, sendo esta transferida para os demais componentes conforme incrementa-se a profundidade do solo, tendo em vista que a presença da matéria orgânica reduz-se neste sentido (LI e GUPTA, 1994).

4.2 Delineamento Experimental

O delineamento experimental foi dividido em 3 etapas sequenciais. A sequência adotada foi: A determinação das curvas características de sucção do solo; o isolamento da variável adsorção em diferentes configurações estruturais e; a submissão de uma simulação de contaminação e precipitação em um solo argiloso sob diferentes configurações estruturais. Em ambas as etapas confeccionou-se blocos com e sem a presença de nutrientes. A Figura 21 apresenta o delineamento experimental utilizado.

Figura 22: Delineamento experimental proposto



4.3 Determinação da Curva Característica de sucção

Foram determinadas curvas características de solo em seis condições experimentais, definidas segundo planejamento experimental, através do método do papel filtro (ASTM D 5298-03,1998), que determina a sucção exercida pelo solo em estudo através da migração de vapor de água para um papel filtro seco (Whatman nº 42) em um ambiente isolado de trocas gasosas.

Na moldagem dos corpos de prova foram considerados os valores de índice de vazios de 1,14; 1,24; 1,34 e a adição ou não de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio), segundo planejamento experimental mostrado na Tabela 6, variando-se a umidade inicial de 15 a 36 %. A altura dos corpos de prova foi variável, mantendo-se fixa a massa de solo seco de 100 g, fazendo com que cada corpo de prova possuísse a mesma quantidade de superfície específica para as reações físico-químicas. Para as unidades experimentais com adição de nutrientes preparou-se uma solução contendo os nutrientes, sendo estes adicionados juntamente com a água utilizada para a correção da umidade do solo.

Tabela 6: Planejamento experimental utilizado

Umidade Utilizada	Índice de Vazios		
	1,14	1,24	1,34
Grau de Saturação Obtido (%)			
15	35,13	32,29	29,88
16	37,47	34,45	31,88
17	39,81	36,60	33,87
18	42,15	38,75	35,86
20	46,84	43,06	39,85
22	51,52	47,37	43,83
24	56,21	51,67	47,82
25	58,55	53,83	49,81
26	60,89	55,98	51,80
28	65,57	60,29	55,79
30	70,26	64,59	59,77
32	74,94	68,90	63,76
34	79,63	73,20	67,74
35	81,97	75,36	69,73
36	84,31	77,51	71,73

Após a coleta e classificação físico-química do solo, o mesmo foi peneirado em uma peneira nº 10 (2,00 mm), com posterior secagem a temperatura ambiente ao ar até umidade de 8%. Os corpos de prova foram moldados com o auxílio de uma prensa hidráulica, utilizando como molde um tubo de PVC reforçado com diâmetro interno de 66,7 mm e 150 mm de altura, sendo o sistema de prensagem constituído de um cilindro de madeira graduado com 66,5 mm de diâmetro. Para a moldagem dos corpos de prova foi utilizado o método de compactação simples. A Figura 22 apresenta o sistema de moldagem utilizado.

Figura 23: Procedimento de moldagem dos corpos de prova



Os nutrientes foram adicionados ao solo na relação de 100:10:10:1 (C:N:P:K). Como variável de resposta foi considerado o valor de sucção obtido através do método de papel filtro em função das diferentes índices de vazios e umidades propostas para o sistema.

Os papéis filtros foram secos em estufa à 105 °C durante 24 horas. Após o período de secagem, foram acondicionadas em dessecadores para que sua temperatura pudesse entrar em equilíbrio com o meio. Quando os papéis filtros tiveram sua temperatura reduzida, os mesmos foram retirados um-a-um com o auxílio de pinças metálicas e acoplados sob os *O-rings* em cada capsula metálica. Em seguida era inserida a tampa metálica das cápsulas, vedando-as com o auxílio de adesivos plásticos e inserindo-as em sacos plásticos individuais lacrados, evitando possíveis trocas gasosas com a atmosfera.

Após todas as capsulas vedadas, as mesmas foram inseridas em uma caixa de isopor para decorrer o processo de equalização do sistema com duração de 8 dias. A caixa permaneceu no laboratório de saneamento ambiental, sendo que a temperatura no local manteve-se próxima a 20 °C, tendo variações de + ou - 3°C.

4.4 Isolamento da Sorção

4.4.1 Contaminante utilizado

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.

4.4.2 Delineamento Experimental

A influência de fatores físico químicos sobre a retenção do contaminante no solo foi avaliada através do uso de um delineamento experimental, sendo as variáveis fixas o tipo de solo (argiloso), o contaminante (biodiesel de soja puro). As variáveis de controle foram a umidade de moldagem do solo (15%, 25%, 35%); o índice de vazios (1,14; 1,24; 1,34); o tempo de interação solo/contaminante (0, 15 e 30 dias) e a adição de macronutrientes (Nitrogênio, Fósforo e Potássio). Dois delineamento 3^k foram realizados, um com e outro sem a adição dos macronutrientes. Réplicas foram adicionadas nos pontos centrais do delineamento para a estimativa do erro experimental, totalizando 36 ensaios.

Os nutrientes foram adicionados obedecendo-se 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, tendo em vista 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 nos diferentes tempos de contato.

Para a análise dos resultados, determinou-se 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 através das curvaturas e isolinhas de contorno obtidas. Para a determinação de tais análises utilizou-se o software Statistica 6.0. A Figura 23 apresenta o modelo gráfico do delineamento utilizado, e a Tabela 7 os níveis codificados e reais das variáveis utilizadas.

Figura 24:Planejamento 3^k utilizado no experimento

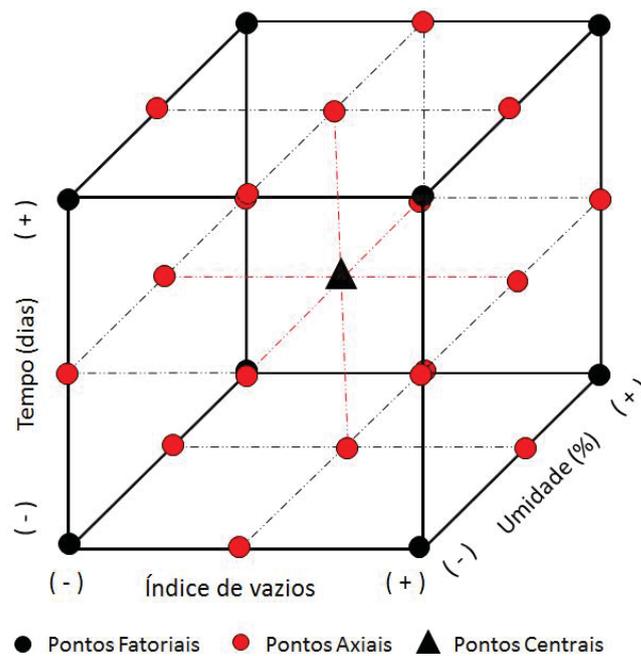


Tabela 7: Delineamento Experimental Compósito Central utilizado

Experimento	Índice de vazios	Teor de umidade (%)	Tempo (Dias)
1	1,14 (-)	25 (0)	0 (-)
2	1,24 (0)	35 (+)	0 (-)
3	1,34 (+)	25 (0)	0 (-)
4	1,24 (0)	15 (-)	0 (-)
5	1,14 (-)	15 (-)	0 (-)
6	1,14 (-)	35 (+)	0 (-)
7	1,34 (+)	15 (-)	0 (-)
8	1,34 (+)	35 (+)	0 (-)
9	1,24 (0)	25 (0)	0 (-)
10	1,24 (0)	25 (0)	0 (-)
11	1,24 (0)	25 (0)	0 (-)
12	1,24 (0)	25 (0)	0 (-)
13	1,14 (-)	25 (0)	15 (0)
14	1,24 (0)	35 (+)	15 (0)
15	1,34 (+)	25 (0)	15 (0)
16	1,24 (0)	15 (-)	15 (0)
17	1,14 (-)	15 (-)	15 (0)
18	1,14 (-)	35 (+)	15 (0)
19	1,34 (+)	15 (-)	15 (0)
20	1,34 (+)	35 (+)	15 (0)
21	1,24 (0)	25 (0)	15 (0)
22	1,24 (0)	25 (0)	15 (0)
23	1,24 (0)	25 (0)	15 (0)
24	1,24 (0)	25 (0)	15 (0)
25	1,14 (-)	25 (0)	30 (+)
26	1,24 (0)	35 (+)	30 (+)
27	1,34 (+)	25 (0)	30 (+)
28	1,24 (0)	15 (-)	30 (+)
29	1,14 (-)	15 (-)	30 (+)
30	1,14 (-)	35 (+)	30 (+)
31	1,34 (+)	15 (-)	30 (+)
32	1,34 (+)	35 (+)	30 (+)
33	1,24 (0)	25 (0)	30 (+)
34	1,24 (0)	25 (0)	30 (+)
35	1,24 (0)	25 (0)	30 (+)
36	1,24 (0)	25 (0)	30 (+)

4.4.3 Moldagem dos corpos de prova

Após a coleta e classificação físico-química do solo, o mesmo foi passado em uma peneira n° 10 (2,00 mm) para evitar a presença de torrões no meio, tornando o solo o mais homogêneo possível e evitando áreas com variações excessivas de granulometria.

O solo foi posteriormente seco ao ar até atingir a umidade de 8%. Os corpos de prova foram moldados com o auxílio de uma prensa hidráulica, utilizando como molde um tubo de PVC reforçado com diâmetro interno de 66,7 mm e 150 mm de altura, sendo o sistema de prensagem constituído de um cilindro de madeira graduado com 66,5 mm de diâmetro. Para a moldagem dos corpos de prova foi utilizado o método de compactação simples.

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 (100 gramas) constante para todos os corpos de prova, variando a altura dos mesmos e atender os índices de vazios estipulados no planejamento experimental.

A contaminação definida para o experimento foi de 40g.kg^{-1} de solo seco, simulando desta forma um valor de 4% de biodiesel (B100). Adotou-se o referido valor de contaminação baseando-se em diversos trabalhos publicados, referente ao teor residual de contaminantes orgânicos em solos argilosos (SEABRA, 1997; MENEGHETTI, 2007; REGINATTO, 2012). A Figura 24 apresenta o procedimento de moldagem e preparo dos corpos de prova.

Figura 25: Procedimento de moldagem dos corpos de prova



Uma vez que o experimento visa à avaliação das reações unicamente físico-químicas realizadas pelo solo e seus componentes, os corpos de prova moldados foram submetidos a um processo de esterilização objetivando eliminar a possibilidade de ação de microrganismos no meio.

Desta forma, os corpos de provas foram envoltos em papel alumínio com a finalidade de evitar a alteração do teor de umidade interna destes. Os mesmos foram inseridos em béqueres vedados com papel alumínio e papel pardo, evitando-se a entrada de vapor no interior do mesmo, protegendo-se, desta forma, os corpos de prova nele inseridos. Após este processo, os corpos de prova foram esterilizados durante 20 min a 121°C e 110 kN/m² de pressão em autoclave.

4.5 Influência da precipitação e adição de nutrientes

4.5.1 Contaminante utilizado

O volume de contaminante inserido no corpo de prova variou segundo a porosidade presente em cada corpo de prova, sendo esta determinada segundo as equações 3, 4 e 5.

$$\eta = \frac{e}{1+e} \times 100 \quad (3)$$

Sendo:

η = porosidade do solo (%)

e = índice de vazios

$$Ms = \frac{Mu}{1+w} \quad (4)$$

Sendo:

Ms = Massa seca do solo (g)

Mu = Massa úmida (g)

w = Umidade no solo (g/g)

$$Vs = \frac{Ms}{\rho_s} \quad (5)$$

Sendo:

Vs = Volume de sólidos (cm³)

Ms = Massa seca do solo (g)

ρ_s = massa específica dos grãos (2,67 g/cm³)

O volume de contaminante inserido no corpo de prova variou segundo a porosidade presente em cada unidade experimental, conforme a Tabela 8.

Tabela 8: Volume de contaminante inserido sob os corpos de prova

Índice de vazios	Porosidade (%)	Volume do contaminante (cm³)	Relação de contaminação (g/kg)
1,14	53,27	170,8	375,8
1,24	55,35	185,8	408,8
1,34	57,27	200,8	441,8

4.5.2 Planejamento 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).
- 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).

Os macronutrientes foram adicionados obedecendo-se a relação de 100:10:10:1 (C:N:P:K); o teor de carbono presente no experimento foi considerado como o proveniente do biodiesel, tendo em vista 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 Figura 25 apresenta o modelo gráfico do experimento realizado. A Tabela 9 apresenta os níveis codificados e reais das variáveis do planejamento compósito central utilizado.

Figura 26:Planejamento Compósito Central utilizado no experimento

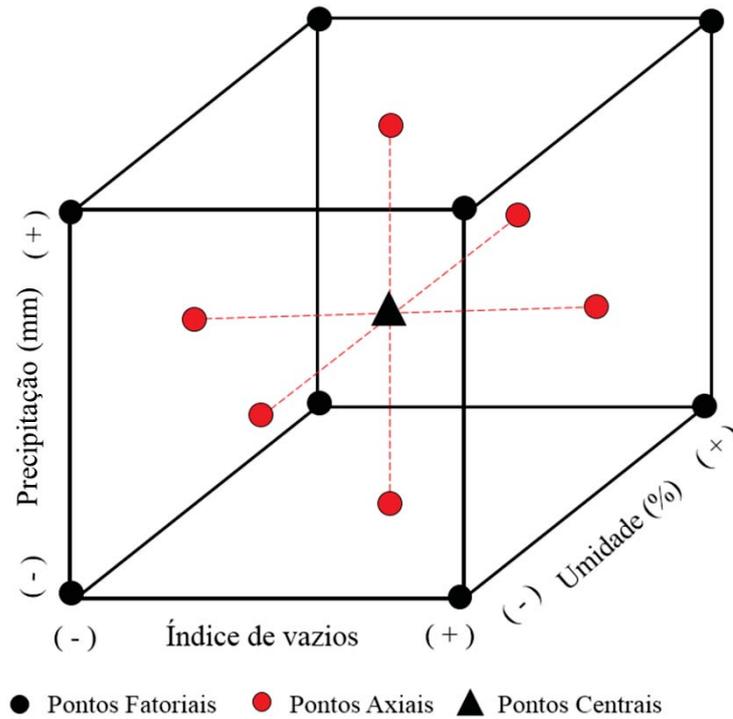


Tabela 9: Delineamento Experimental Compósito Central utilizado

Experimento	Índice de vazios	Teor de umidade (%)	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)
21	1,24 (0)	25 (0)	60 (+1)
22	1,24 (0)	25 (0)	0 (-1)

4.5.3 Moldagem dos corpos de prova

O solo foi 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.

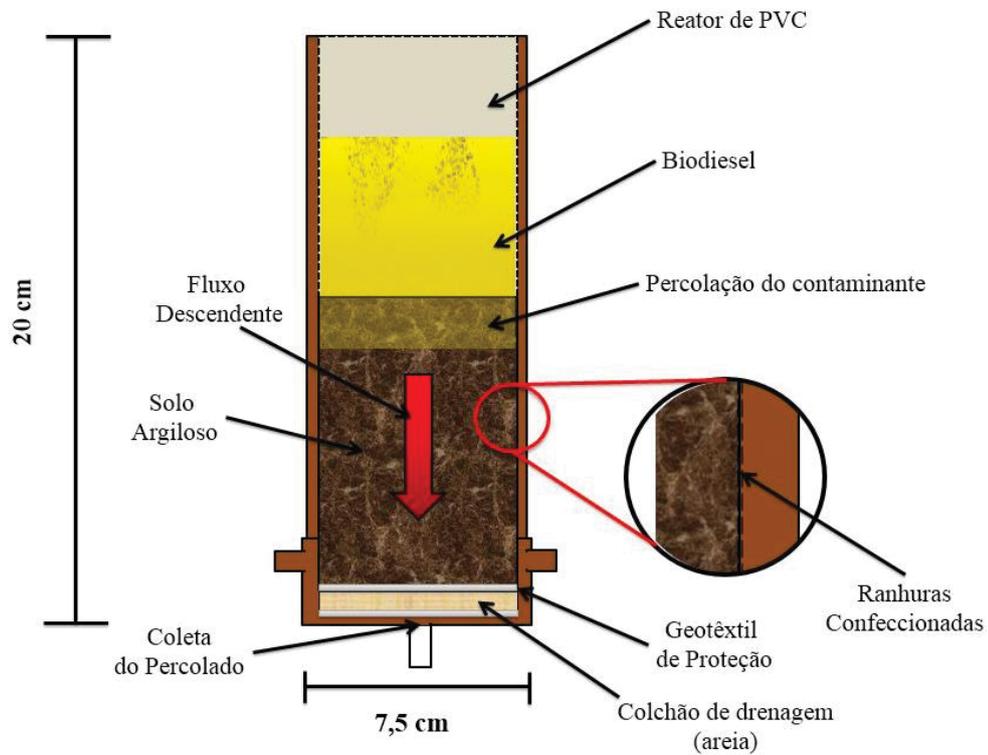
A inserção de nutrientes foi realizada juntamente com a correção de umidade, sendo para tanto, confeccionada uma solução salina contendo a concentração necessária de cada composto para os corpos de prova, conforme definido no planejamento experimental. Os corpos de prova foram moldados com o auxílio de uma prensa hidráulica, utilizando-se como molde um tubo de PVC reforçado com diâmetro interno de 66,7 mm e 200 mm. Configurou-se ranhuras em sentido horizontal no tubo de PVC, visando ampliar a rugosidade nas paredes, proporcionando uma melhor fixação do solo e evitando a formação de fluxo preferencial nas laterais. O sistema de prensagem constituiu-se de um cilindro de madeira graduado com 66,5 mm de diâmetro. Para a moldagem dos corpos de prova foi utilizado o método de compactação simples. A Figura 26 apresenta o sistema de moldagem utilizado no experimento.

Figura 27: Procedimento de moldagem



Na moldagem dos corpos de prova (CP) 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 gramas) constante para todos os corpos de prova, variando a altura dos mesmos e atender os índices de vazios estipulados no

Figura 29: Configuração conceitual do reator



Os corpos de prova montados foram inseridos em uma bancada de madeira e mantidos sob temperatura controlada de 20 °C, evitando desta maneira que variações de temperatura e umidade pudessem interferir nos resultados. A Figura 29 apresenta a bancada confeccionada.

Figura 30: Experimento montado



4.5.4 Simulação de precipitação

A aplicação da chuva simulada foi realizada seguindo a mesma metodologia utilizada para a da contaminação dos CPs. 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 gramas de água adicionada, a qual percolou por entre os poros do CP, sendo coletado o material excedente através do sistema instalado ao fundo.

4.6 Determinações analíticas

Para a determinação do teor de óleo retido antes do processo de precipitação, determinou-se a massa de cada tubo de PVC, e a massa de cada unidade experimental após a moldagem. Deste modo, foi possível estabelecer a massa de solo de cada experimento antes e depois da percolação do biodiesel em sua estrutura.

Para a determinação do ensaio de óleos e graxas, o solo foi homogeneizado e coletadas amostras de 10 g, sendo as análises realizadas em duplicata para cada corpo de prova através de ultrassom de sonda da (UNIQUE¹), sendo que o ensaio de extração foi realizado seguindo a metodologia da EPA 3550B (1996). O cálculo do teor residual é dado a partir da Equação 6.

$$TR (\%) = \left(\frac{P_{B+C} - P_B}{P_S} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

TR: Teor residual em fase livre de contaminante presente no corpo de prova (%)

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

P_B: Peso do béquer (g)

P_{B+C}: Peso do béquer mais o peso do contaminante extraído do solo (g)

4.7 Tratamento dos dados e análises estatísticas

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

A representatividade dos modelos gerados foram avaliados considerando os valores de F e p do modelo. O valor de F-crítico foi obtido segundo a literatura, utilizando os graus de liberdade de cada uma das unidades experimentais e os graus de liberdade do erro puro do experimento. Desta maneira, o modelo de regressão obtida foi aceito quando o valor F obtido na regressão for superior ao F-crítico calculado.

Ratificando a análise realizada, considerou-se também o coeficiente de correlação do modelo (R^2), que corresponde a variabilidade entre os dados experimentais fornecidos e suas interações e os valores previstos pela superfície de resposta gerada, sendo que quanto mais o valor de R^2 for de 1, maior é a representatividade do modelo proposto.

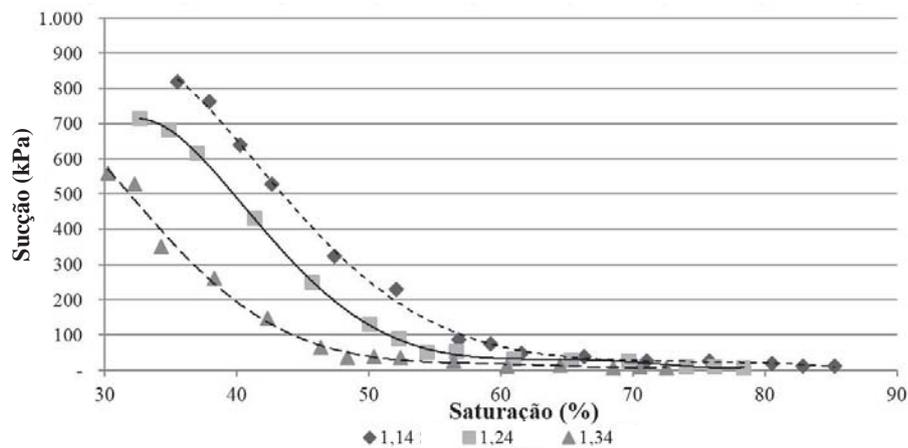
Os resultados de teor residual de óleo em função das variáveis estudadas foram analisados através de Análise de variância, sendo gerados os modelos de regressão e superfícies de resposta através do software Statistica 6.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

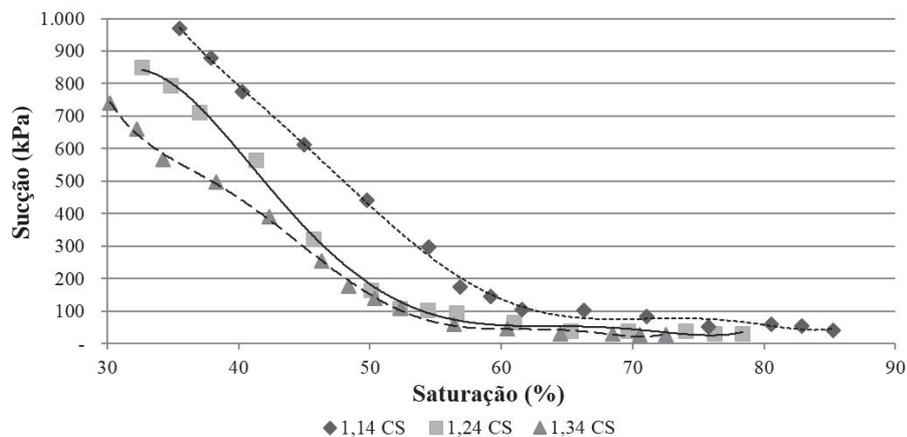
5.1 Apresentação das curvas características

Os resultados das curvas características de sucção do solo estudado em diferentes condições estruturais e químicas são expostas nas Figura 30a e b

Figura 31: Curvas características em função da saturação sem (a) e com nutrientes (b)



(a) Presença de Nutrientes

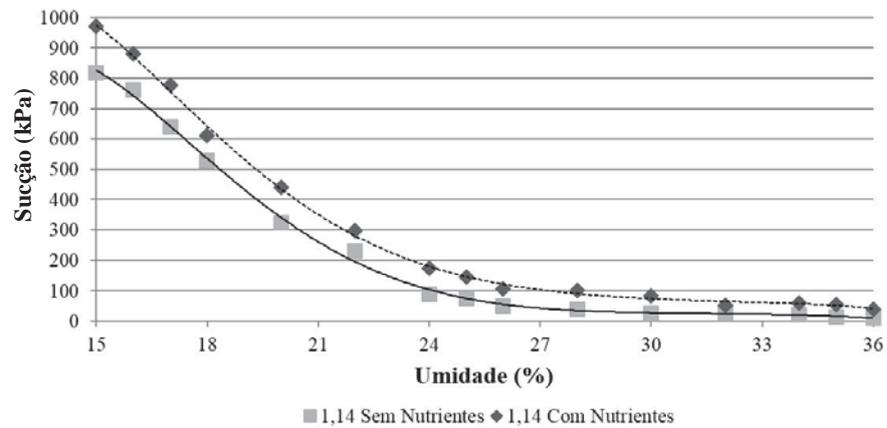


(b) Ausência de nutrientes

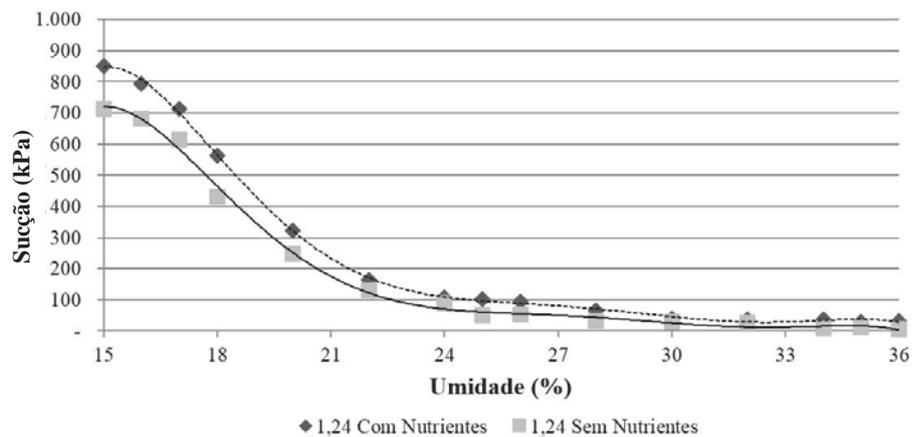
De maneira geral, o incremento do índice de vazios resultou em uma menor sucção nos experimentos com e sem a presença de nutrientes, chegando a diferenças de até 250 KPa entre o maior e o menor índice de vazios. Este efeito já foi observado por diversos autores ao longo do tempo (VANAPALLI et al., 1999; SUGII et al., 2002; VIVIAN, 2008). Associa-se este efeito ao fato de que quanto mais próximas as partículas do solo se encontram umas das outras, maior será a energia necessária para que a água presente no meio seja liberada para a atmosfera.

O teor de água presente no solo também apresentou uma forte interferência nos valores de sucção obtidos no experimento. Foi possível verificar que, conforme incrementou-se o grau de saturação dos corpos de prova, ocorreram reduções na força de sucção existente. A Figura 31 apresenta as curvas de sucção características em função da umidade para os corpos de prova com e sem nutrientes no mesmo índice de vazios.

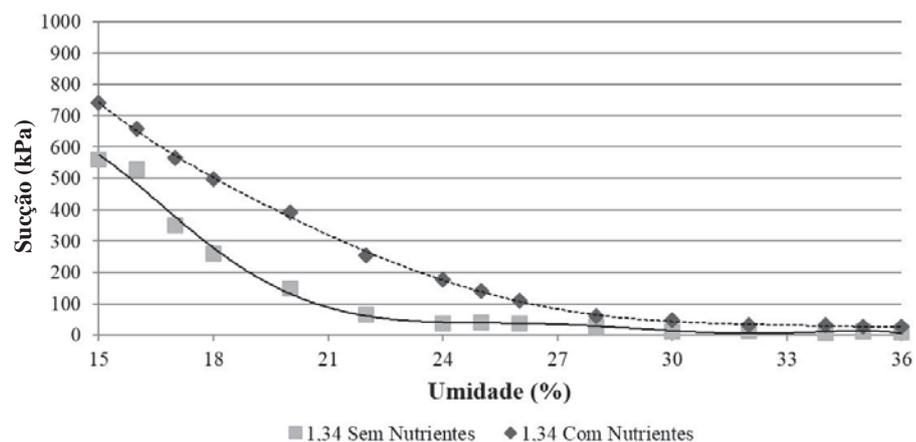
Figura 32: Curvas características em função da umidade



(a)



(b)



(c)

Como pode ser observado na Figura 31, os efeitos da presença de nutrientes no sistema também incrementaram a sucção em todos os índices de vazios configurados no planejamento experimental. Teve-se portanto um acréscimo na sucção osmótica do meio, fazendo com que a sucção total fosse acrescida em até 181 kPa quando na umidade 15%.

Observou-se que na Figura 31a e 31b, o comportamento entre a curva característica com e sem nutrientes apresentaram padrões similares em ambos índices de vazios. Demonstra-se desta forma, que a sucção osmótica, incrementada pelos íons de NPK, apresentou valores homogêneos conforme a umidade foi sendo acrescida.

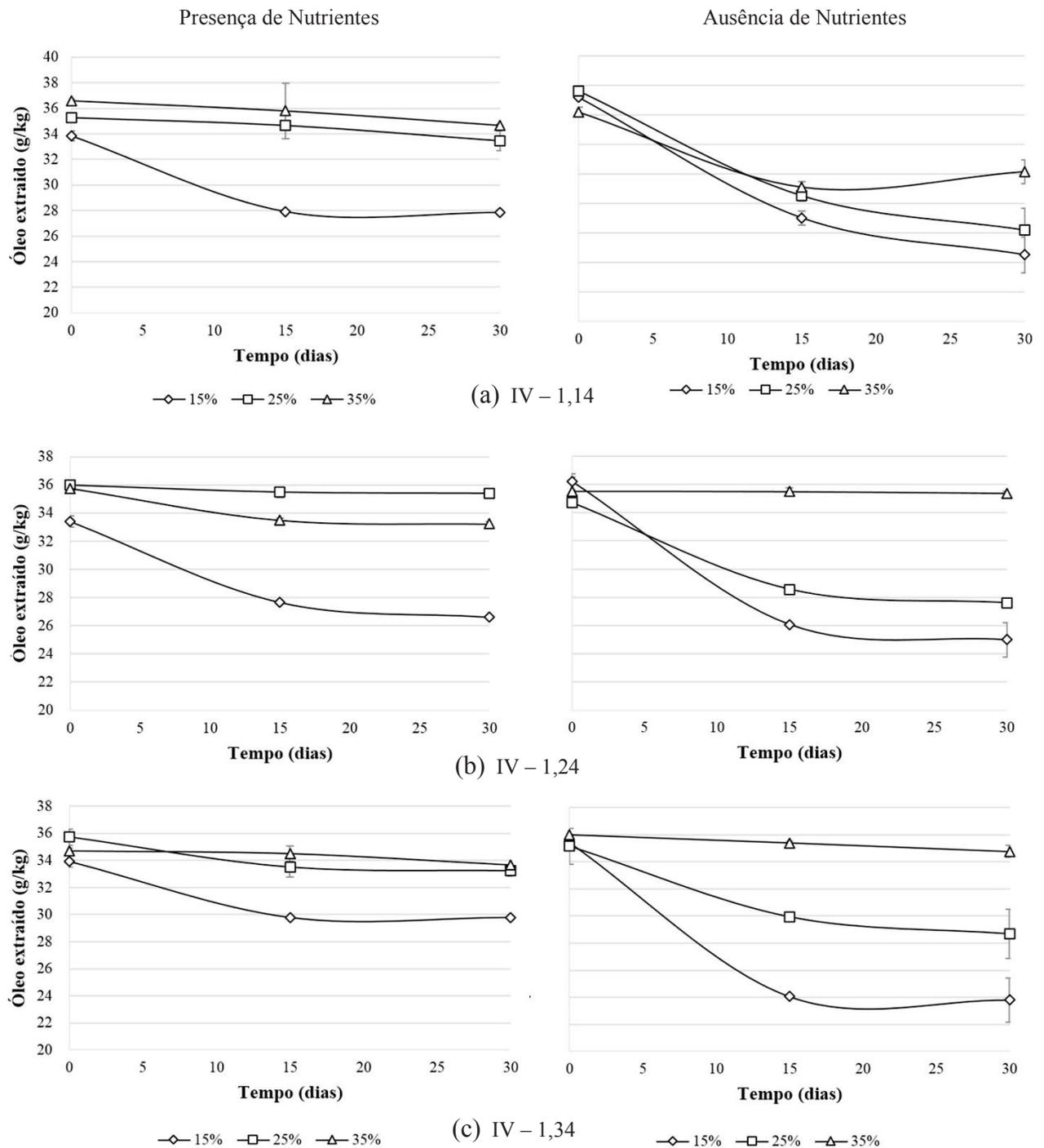
Contudo, observou-se que a Figura 31c, correspondente ao índice de vazios de 1,34, apresentou um comportamento diferente dos demais, sendo a diferença existente entre a curva característica com e sem nutrientes muito maior do que a observada nos demais experimentos. Tem-se neste caso a hipótese de que os efeitos da sucção osmótica supera os gerados pela sucção mátrica, fazendo com que desta forma a diferença da curva característica entre os corpos de prova com e sem a adição de nutrientes fosse reduzida.

5.2 Isolamento da Sorção

5.2.1 Avaliação do teor de óleo residual

A Figura 32a, 32b e 32c apresentam respectivamente os resultados de teor de óleo residual obtidos para os experimentos com índice de vazios de 1,14, 1,24 e 1,34, com e sem a presença de nutrientes.

Figura 33: Óleo residual (g/kg) nos corpos de prova de com índice de vazios de 1,14, 1,24 e 1,34 em função do tempo.



Considerando o baixo teor de matéria orgânica existente no solo utilizado para o experimento, associou-se os efeitos de redução do contaminante como de predominância dos argilominerais e óxidos de ferro presentes no sistema (WEISSENFELS et al, 1992).

Observou-se na Figura 32a que os efeitos da presença de nutrientes promoveram comportamentos diferenciados na adsorção do contaminante pelo solo. O teor residual de biodiesel nos corpos de prova com a presença de NPK foi superior aos obtidos nos corpos de prova com a ausência dos nutrientes. Para a umidade 15%, o resultado final de retenção de contaminante na estrutura foi similar entre os experimentos com e sem a presença de NPK, situando-se entre $27,84 \pm 0,06$ g/kg de solo para os experimentos com nutrientes e $24,52 \pm 1,21$ g/kg para os com ausência destes. Associa-se este efeito a menor saturação existente nesta configuração estrutural. Tendo em vista a maior proximidade entre os grãos providenciada pelo índice de vazios de 1,14, a saturação existente nas umidades utilizadas neste índice de vazios acabam sendo superiores do que nos outros índices estudados.

A presença de nutrientes intensifica os processos de hidrofobicidade proporcionado pelo maior teor de umidade nos corpos de prova. Considerando-se que os contaminantes orgânicos são hidrofóbicos, uma alta saturação no solo acaba reduzindo o contato entre a partícula e o contaminante, formando uma espécie de barreira entre estes, diminuindo as possíveis interações. A partir da Figura 32b, observa-se que a diferença de teor residual entre a umidade 15% e as demais umidades é maior no experimento com adição de nutrientes. Entretanto, os experimentos com mesmo índice de vazios, mas sem adição de nutrientes apresentaram um comportamento mais regular entre si, mostrando relações proporcionais.

Percebe-se na Figura 32b que o processo mais acelerado de sorção do contaminante ocorreu no período de 0 a 15 dias, reduzindo sua taxa no período final do experimento. Associa-se este resultado ao fato de que as interações mais rápidas entre a superfície mineral e o composto existente no meio se dão em reações de superfície. Os processos de sorção subsequentes acabam sendo associados à migração do contaminante para as saliências microscópicas existentes na partícula mineral, resultando em uma redução complementar do contaminante em um tempo posterior.

Segundo Weissenfels et al (1992), podem ser observados dois tipos de cinética de adsorção dos contaminantes orgânicos no solo, sendo um definido como rápido e outro como lento. O processo inicial de sorção é classificado como rápido, refletindo os efeitos de acelerada interação entre o composto hidrofóbico e as áreas externas e de fácil acesso das partículas orgânicas e minerais do solo. Após esta etapa, tem-se um processo dito “lento”, no qual ocorre a migração dos contaminantes orgânicos para áreas menos acessíveis na matriz do solo (áreas internas).

Desta maneira, conforme incrementa-se o tempo de contato solo/contaminante, promove-se um maior período para a migração destes compostos para áreas menos acessíveis

do solo, sendo encerrado este processo até a saturação completa dos sítios ativos presentes nas partículas. Assim, tem-se que os compostos que migraram para tais compartimentos acabam tornando-se a fração não passível de degradação na contaminação de solos (WISSENFELS et al, 1992; REID et al, 2000). Analisando-se a Figura 32b percebe-se um comportamento similar ao ocorrido nos corpos de prova com índice de vazios de 1,14. Os corpos de prova com umidade de 15% novamente apresentaram valores similares, resultando em um teor residual de $26,62 \pm 0,06$ g/kg de solo para os experimentos com nutrientes e $24,99 \pm 1,23$ g/kg para os com ausência destes.

Observou-se um comportamento semelhante para os corpos de prova com umidade 35%. Nesta umidade, tanto para os corpos de prova com ou sem a adição de nutrientes, o decaimento da contaminação mostraram-se baixas ao longo do tempo, apresentando ao final do experimento um teor de $35,39 \pm 0,19$ g/kg para os experimentos com NPK e de $35,38 \pm 0,14$ g/kg para os com ausência destes.

Na Figura 32c observa-se que as condições de moldagem não propiciaram um comportamento semelhante na umidade de 15%, como o ocorrido nos dois outros índices de vazios. Este efeito pode ser relacionado ao maior espaçamento entre partículas existentes neste ensaio, devido ao maior índice de vazios utilizado. Tendo em vista que as partículas apresentam um espaçamento maior entre si, o volume de vazios interno do corpo de prova acaba sendo aumentado também.

Deste modo, diferentemente do ocorrido nos demais índices de vazios, o contaminante existente na estrutura do corpo de prova não foi submetido a uma sucção suficiente que o mesmo fosse submetido a um maior contato entre as partículas, reduzindo, assim, sua interação com o meio. Entretanto, mesmo nestas condições, tem-se que a umidade de 35 % continua sendo o fator que impõe um maior teor residual de contaminante nos corpos de prova.

Associa-se esta reação aos efeitos de hidrofobicidade existentes entre a água presente na estrutura e o contaminante orgânico utilizado (CUI et al, 2003). Tais efeitos acabam propiciando que as reações existentes no meio sejam reduzidas ou até extintas (ORTEGA-CALVO et al, 1997; CHIYOU, 2002). A afinidade hidrofóbica entre componentes orgânicos tóxicos e argilominerais é considerada de menor relevância do que quando se trata de superfícies hidrofílicas (componentes orgânicos no solo). Entretanto, quando o teor de matéria orgânica no solo torna-se inferior a 6%, os efeitos envolvidos pelos componentes inorgânicos do solo passam a ter uma relevância considerável no comportamento e destino dos contaminantes (CHIYOU et al 1986).

Cabe elencar que, novamente, os corpos de prova sem a presença de nutrientes apresentam um comportamento mais relativo entre as umidades de moldagem utilizadas, formando, deste modo, reações mais previsíveis do que as ocorridas nos corpos de prova com a presença de nutrientes.

5.2.2 Análise estatística dos resultados

Os testes de Anova foram aplicados ao modelo de regressão proposto, sendo que os resultados de significância de cada fator e as interações são apresentados na Tabela 10 para os experimentos com adição de nutrientes e na Tabela 11 para os sem a adição de nutrientes.

Verificou-se nas análises realizadas aspectos singulares em cada um dos planejamentos experimentais. Para o experimento com a presença de nutrientes, observou-se que o índice de vazios não foi significativo no experimento, bem como sua interação com a umidade. O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o modelo foi de 0,837.

Tabela 10: Análise de variância da influência das variáveis do planejamento experimental sobre o teor de contaminante residual nos experimentos com nutrientes

$R^2 = 0,837$	Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
Índice de vazios (L)	-0,2212	0,2203	1	0,2203	1,4223	0,26352
Índice de vazios (Q)	0,1776	0,0631	1	0,0631	0,4075	0,53915
Umidade (L)	5,0049	112,720	1	112,7207	727,74	0,00000
Umidade (Q)	-6,7793	91,9197	1	91,9197	593,45	0,00000
Tempo (L)	-2,4704	36,6183	1	36,6183	236,44	0,00000
Tempo (Q)	0,8478	1,4377	1	1,4377	9,2821	0,01386
Índice de vazios (L) x Umidade (L)	-0,4861	0,7089	1	0,7089	4,5771	0,06107
Índice de vazios (L) x Tempo (L)	0,9179	2,5278	1	2,5278	16,320	0,00292
Umidade (L) x Tempo (L)	1,3722	5,6493	1	5,6493	36,473	0,00019
Falta de ajuste		49,4386	17	2,9082	18,775	0,00005
Erro puro		12,132	7	1,733		
Soma dos Quadrados Totais		312,3899	35			

Segundo o teste de Anova, o fator umidade acabou apresentando os efeitos mais interferentes na variável de resposta obtida. Novamente se contrasta este resultado com a não afinidade entre o contaminante utilizado e a água presente no corpo de prova, fazendo com

que este não interagisse com as partículas minerais, permanecendo em maior quantidade em fase livre.

Para o modelo proposto sem a presença de nutrientes, que em um intervalo de confiança de 95%, todas as variáveis utilizadas apresentaram interferência no experimento. O valor do coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,912.

Tabela 11: Análise de variância da influência das variáveis do planejamento experimental sobre o teor de contaminante residual nos experimentos sem nutrientes

$R^2= 0,912$	Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
Índice de vazios (L)	0,6356	1,8181	1	1,8181	48,406	0,00006
Índice de vazios (Q)	-0,8663	1,5010	1	1,5010	39,964	0,00013
Umidade (L)	4,2741	82,2069	1	82,2069	2188,7	0,00000
Umidade (Q)	1,8714	7,0043	1	7,0043	186,48	0,00000
Tempo (L)	-6,8413	280,8225	1	280,8225	7476,7	0,00000
Tempo (Q)	4,7385	44,9068	1	44,9068	1195,6	0,00000
Índice de vazios (L) x Umidade (L)	2,6898	21,7055	1	21,7055	577,89	0,00000
Índice de vazios (L) x Tempo (L)	1,3246	5,2643	1	5,2643	140,15	0,00000
Umidade (L) x Tempo (L)	4,0493	49,1922	1	49,1922	1309,7	0,00000
Falta de ajuste		46,6534	17	2,7443	73,066	0,00000
Erro puro		0,3380	9	0,0376		
Soma dos Quadrados Totais		540,0444	35			

Entretanto, diferentemente do modelo com a presença de nutrientes nesta série de experimentos, o tempo de duração de ensaio apresentou-se como um dos fatores mais influentes, seguido pela variável umidade. Desta forma, que a presença de nutrientes acaba interferindo diretamente na ação da sorção ao longo do tempo, afetando os processos de sorção durante a execução do experimento.

Observando a Tabela 11, embora o índice de vazios tenha mostrado-se significativo no experimento, seus efeitos acabaram sendo os menores dentre as variáveis utilizadas, apresentando os menores valores do coeficiente de Fisher. Desta forma, pode-se afirmar que, embora a proximidade dos grãos contribua para uma maior distribuição do contaminante pelas superfícies minerais, a interação entre as variáveis tempo e umidade também apresentaram um

alto valor F, demonstrando grande interferência no experimento. A Tabela 12 e 13 apresenta a validação do modelo para os dois experimentos obtido através do teste de ANOVA.

Tabela 12: Validação do modelo obtido através da Análise de Variância (ANOVA) para os experimentos com adição de nutrientes

R²= 0,837	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc	Fcrit.
Regressão	300,25767	28	10,72349	6,1872	3,385787
Erro puro	12,132	7	1,733		
SQ Total	312,3899	35			

Analisando-se a Tabela 12 pode-se verificar a análise de regressão obtida através da avaliação do soma dos quadrados de todos os fatores e suas interações e a soma dos quadrados do erro puro, obtido através dos pontos centrais, bem como os graus de liberdades envolvendo estes. Deste modo, obteve-se que o valor de F calculado apresentou-se superior ao F crítico mostrando a representatividade exposta pelo modelo.

Os resultados apresentam relativa conformação com os dados modelados pela equação, tendo em vista o valor de correlação R² (0,837) obtido através 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).

Tabela 13: Validação do modelo obtido através da Análise de Variância (ANOVA) para os experimentos sem adição de nutrientes

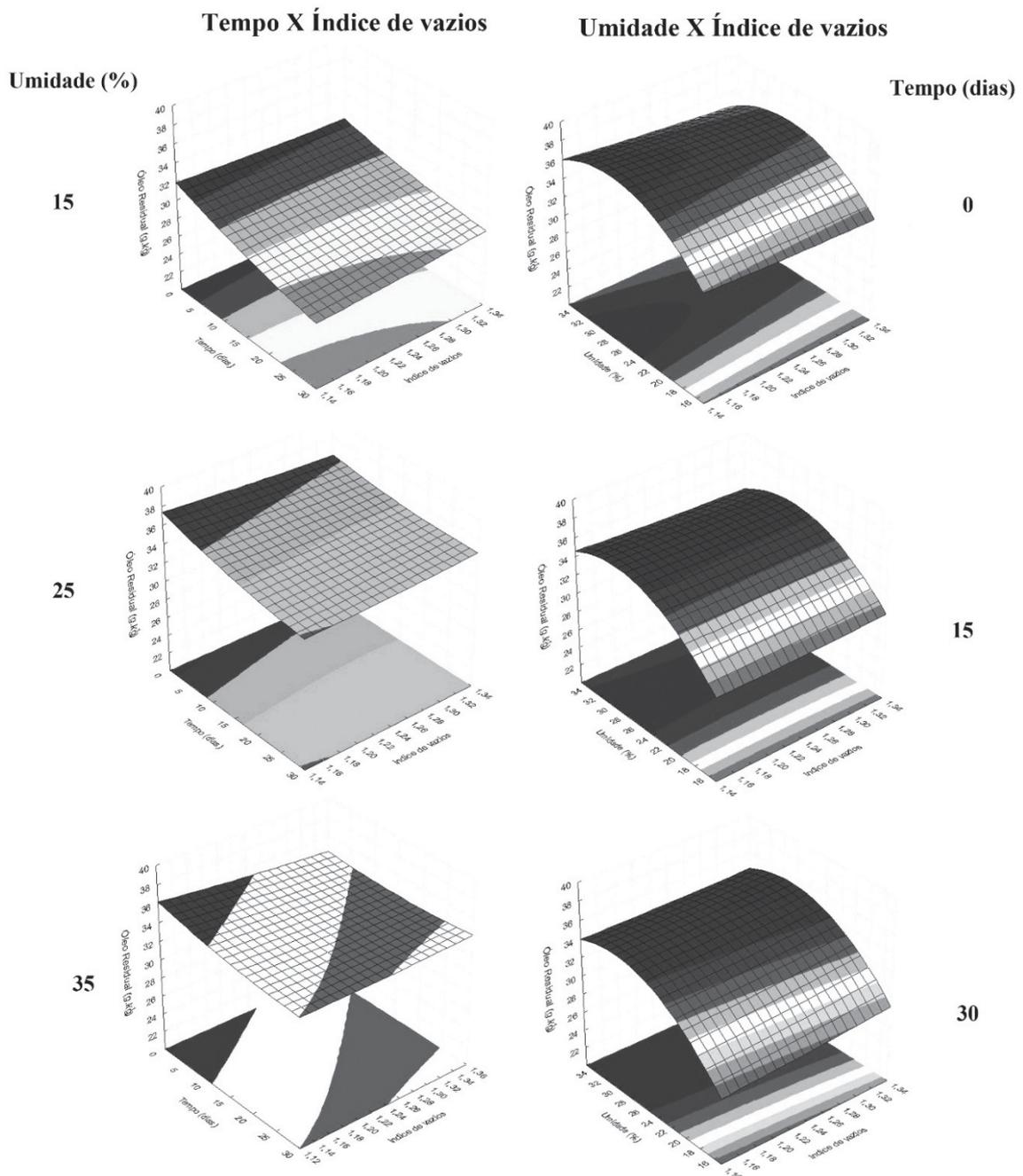
R²= 0,912	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc	Fcrit.
Regressão	539,70635	26	20,75794	552,66676	2,886414
Erro puro	0,3380	9	0,0376		
SQ Total	540,0444	35			

Analisando-se a Tabela 13, obteve-se que o valor de F calculado apresentou um resultado muito superior ao F crítico, mostrando, também, uma alta representatividade exposta pelo modelo com a presença de nutrientes.

Os resultados observados apresentam relativa conformação com os dados modelados pela equação, tendo em vista o valor de correlação R^2 (0,912) obtido através da análise de variância.

A aplicação da metodologia de superfície de resposta é baseada nos efeitos estimados dos parâmetros e uma relação empírica através de testes matemáticos promovidos pelo modelo obtido. A Figura 33 e 34 apresenta as superfícies de resposta obtidas para o comportamento estimado para os corpos de prova com e sem a presença de nutrientes.

Figura 34: Superfícies de resposta obtidas para os corpos de prova com adição de nutrientes

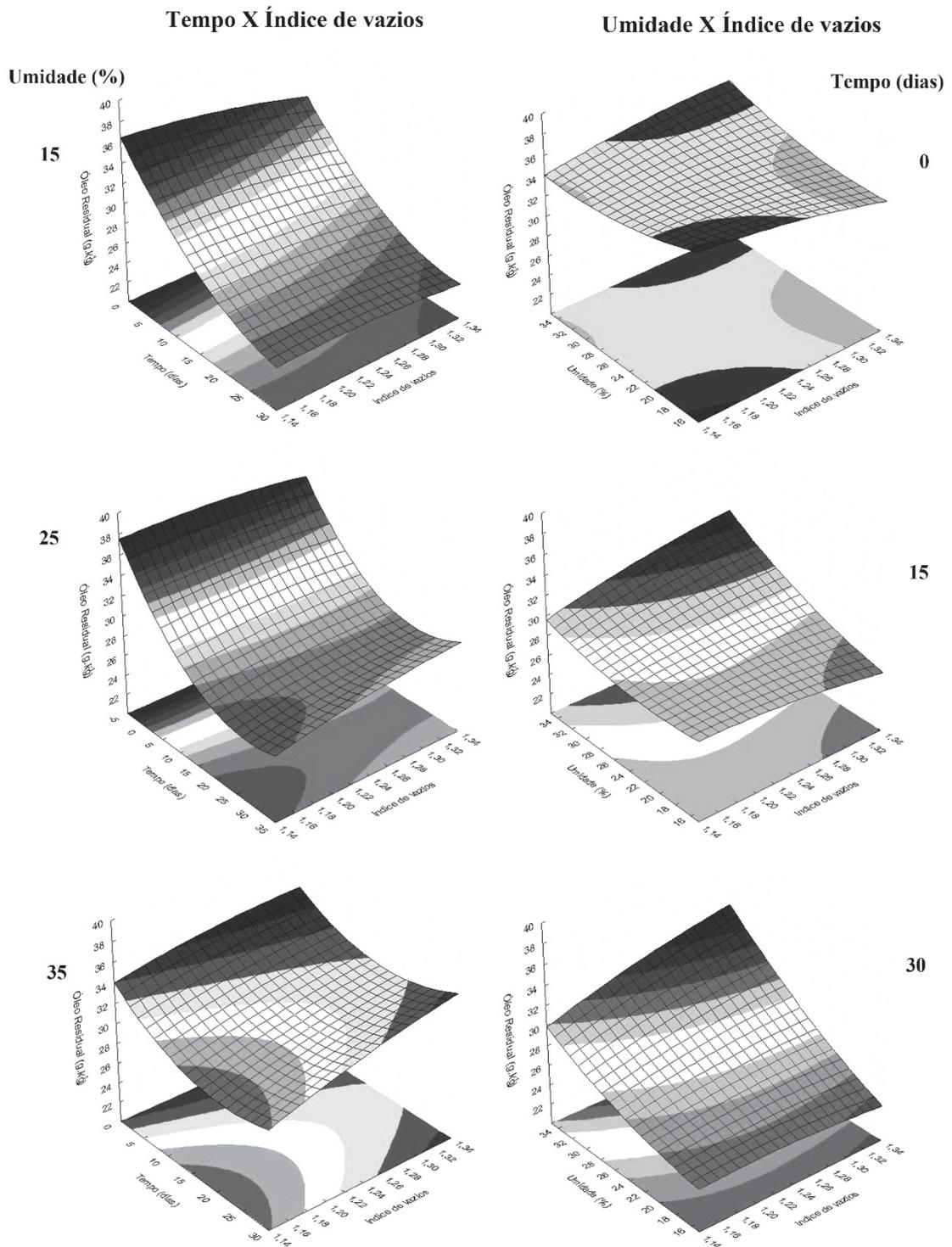


Analisando-se as superfícies de resposta geradas através do modelo matemático, observa-se que na interação entre o tempo e o índice de vazios, a curva de extração do óleo residual tem sua taxa de decaimento reduzida conforme incrementa-se a umidade presente no corpo de prova. Tem-se ainda que para a umidade 35%, quase não há diferenças entre o teor inicial e o teor final de óleo residual. Este efeito corrobora as constatações anteriores quanto à influência do teor de umidade nos processos de sorção nos corpos de prova.

Novamente, quando cruzados os dados obtidos na análise de variância, percebe-se que para a variável Índice de vazios, não há diferenças entre os pontos máximos e mínimos estipulados no planejamento experimental. Deste modo, verifica-se que, embora as ações de proximidade influenciem em uma distribuição maior do contaminante por entre as superfícies dos argilominerais e óxidos de ferro presentes no solo de estudo, os efeitos de sorção acabam sendo muito reduzidos com a presença dos íons de nitrogênio, fósforo e potássio provenientes na simulação de bioestimulação nos corpos de prova.

No que diz respeito aos resultados entre a interação da umidade com o índice de vazios ao longo do tempo, pode-se visualizar mais efetivamente os efeitos que a umidade acaba representando no experimento. Percebe-se facilmente que na umidade de 15% os efeitos de redução de contaminante são maiores, sendo apenas incrementados ao longo do tempo. Para efeitos quantitativos, tem-se que em relação à contaminação inicial inserida nos corpos de prova, houve reduções de biodiesel 42% para os corpos de prova com umidade de 15% enquanto para os corpos de prova com umidade de 35%, houve reduções em torno de 14%, evidenciando novamente os efeitos da umidade no experimento com adição de nutrientes.

Figura 35: Superfícies de resposta obtidas para os corpos de prova sem adição de nutrientes



Observando-se as superfícies de resposta geradas na Figura 34 através do modelo matemático, percebe-se que interação entre o tempo e o índice de vazios torna-se mais evidente. É possível verificar que a menor umidade continua apresentando os maiores valores

de retenção do contaminante em sua estrutura. Entretanto, diferentemente dos experimentos realizados com a presença de nutrientes, estes efeitos acabam sendo maiores entre si. Tem-se ainda que para a umidade de 15%, os efeitos da variação do índice de vazios não promoveram diferenças entre si ao longo do experimento, permitindo um decaimento homogêneo em todas as configurações estabelecidas no planejamento experimental.

Nas demais umidades, observa-se que a tendência de maior redução do contaminante passa a ocorrer no menor índice de vazios implantado. Desta forma, tem-se que os corpos de prova sem a presença de nutrientes passam a ser afetados pela proximidade dos grãos quando em um maior teor de umidade.

Quando observado os resultados entre a interação da umidade com o índice de vazios ao longo do tempo, pode-se visualizar que, diferentemente dos experimentos com adição de nutrientes, os processos de redução do óleo residual se deram de maneira gradativa e lógica. Percebe-se que no tempo inicial, independentemente da umidade inicial dos corpos de prova, a retenção do contaminante se dá igualmente em todas as configurações estruturais.

Entretanto, percebe-se que ao longo do tempo de execução do experimento, o maior decaimento do contaminante residual se deu na umidade de 15%, aumentando o teor residual conforme incrementa-se o teor de umidade. Em valores quantitativos, tem-se que ao final do experimento sem adição de nutrientes, ocorreu uma redução de cerca de 40% do contaminante em relação à contaminação inicial inserida no índice de vazios de 1,14, enquanto que para a umidade de 35% houve uma queda de apenas 25% para o mesmo índice de vazios. Diversos estudos apontam que o teor de água presente no solo acaba reduzindo os efeitos de sorção das partículas minerais do solo quando em casos de contaminações com compostos orgânicos hidrofóbicos (HUANG, et al., 1996; WEBBER, et al, 1998; CUI et al, 2003; CARMODY et al, 2007)

Inferese, ao final do experimento, que o maior teor residual extraído pertenceu ao maior índice de vazios e maior umidade, apresentando uma queda praticamente nula ao decorrer do tempo do experimento, tendo como resultado final de extração o valor em torno de 39 g/kg, o que corresponde a uma redução de apenas 2,5% em relação a contaminação inicial.

O teor de umidade apresentou-se como um elemento de grande interferência na capacidade de sorção do solo, demonstrando valores de redução do óleo residual na menor umidade estudada até 54% maiores do que em corpos de prova de mesma configuração mas com o maior teor de umidade.

Desta forma, quando comparados os resultados de ambos os planejamentos experimentais, o teor de nutrientes foi o fator mais interferente em todo o experimento, afetando não somente a variável de resposta como a influência de outras variáveis, como o tempo de contato das partículas e o índice de vazios.

Sendo assim, percebe-se claramente que estes efeitos estão associados ao fato de que existe uma seletividade de íons por parte das partículas minerais do solo argiloso utilizado, fazendo com que estas se tornem mais suscetíveis à ligações com as moléculas de nitrogênio, fósforo e potássio inseridos como simulação do processo de bioestimulação (CHIOU, 2002).

Acaba-se, então, diminuindo os efeitos de interação entre o solo e o contaminante, haja vista que a reatividade dos argilominerais é passível de saturação. Com base nestas afirmações, infere-se que com a redução da interação solo/contaminante, diminui-se também a função de filtro desempenhada pelo solo, aumentando a migração do contaminante por entre a estrutura do solo, uma vez que os processos de retardamento acabam sendo reduzidos e/ou extintos (HAIG, 1996).

Deste modo, o teor de umidade elevado no solo proporciona uma migração mais rápida do contaminante, implicando em uma maior área impactada. Da mesma forma, a utilização de bioestimulação com nutrientes em contaminações com derivados de petróleo acaba resultando na saturação dos campos ativos das partículas dos minerais. Reduz-se desta forma, sua capacidade de interação com o contaminante, anulando os processos de retardamento da pluma e implicando em um maior impacto ambiental.

5.3 Influência da precipitação e adição de nutrientes

5.3.1 Teor de biodiesel retido nos corpos de prova antes da simulação de precipitação

Com a realização do balanço de massa dos corpos de prova antes e depois da percolação do biodiesel, foi possível determinar a quantidade de contaminante que permaneceu retido após contato durante 15 dias. A Tabela 14 apresenta os resultados de retenção de biodiesel retido nos corpos de prova com e sem nutrientes.

Tabela 14: Óleo retido nos corpos de prova após o tempo de contato de 15 dias

	Unidade Experimental (IV/U/P) *	Teor de Biodiesel (g/kg)	
		Presença de Nutrientes	Ausência de Nutrientes
1	1,14/25/30	141,75	134,75
2	1,24/35/30	31,5	12,75
3	1,34/25/30	173,25	118,25
4	1,24/15/30	251	235
5	1,14/15/0	256,75	241
6	1,14/15/60	246	241,5
7	1,14/35/0	75	40,75
8	1,14/35/60	84,7	47
9	1,34/15/0	314	295,5
10	1,34/15/60	303,75	286,5
11	1,34/35/0	93,75	56
12	1,34/35/60	106,25	54
13	1,24/25/30	137	115,25
14	1,24/25/30	156	112,5
15	1,24/25/30	140,75	114,75
16	1,24/25/30	138,5	125
17	1,24/25/30	139,5	106,5
18	1,24/25/30	134,75	121
19	1,24/25/30	125,75	113,75
20	1,24/25/30	137,5	106,75
21	1,24/25/60	133	119,25
22	1,24/25/0	137,5	124,5

*IV: Índice de vazios; U: Umidade (%); P: Precipitação (mm)

Como pode ser observado na Tabela 14, todos os corpos de prova que apresentaram teor de umidade 15%, apresentaram resultados superiores aos demais, chegando a marca de 303 g.kg⁻¹ de solo. Observa-se que os corpos de prova que apresentam teor de umidade de 35% (experimentos 2, 7, 8, 11, 12) apresentaram os menores resultados de retenção de contaminante. Tal efeito pode ser associado aos diferentes valores de sucção existentes em cada corpo de prova, bem como da relação hidrofóbica do contaminante, sendo sua retenção diminuída conforme se incrementa o teor de água no meio.

Observando os resultados apresentados pelos corpos de prova 9 e 10 (índice de vazios de 1,34 e umidade de 15%), verifica-se que a combinação entre um baixo teor de umidade e um maior volume de vazios proporcionou uma capacidade de retenção de óleo bem acima das demais combinações experimentais.

Analisando os pontos centrais do experimento, verifica-se que praticamente todos os corpos de prova com a presença de nutrientes apresentaram uma maior retenção de biodiesel na estrutura quando comparados aos que não tiveram a inserção do mesmo. Este efeito é associado inicialmente aos efeitos de maior sucção osmótica presente no meio, proveniente da presença de íons de nitrogênio, fósforo e potássio fazendo com que esta maior força resultasse em uma maior quantidade de contaminante.

5.3.2 Teor de óleo residual depois da simulação de precipitação

A Tabela 15 apresenta os resultados de teor de óleo residual obtidos para os experimentos dos planejamentos compósitos centrais realizados com e sem a adição de nutrientes.

Tabela 15: Resultados dos valores de óleo residual extraídos dos corpos de prova

	Unidade Experimental (IV/U/P) *	Teor de Biodiesel (g/kg)	
		Presença de Nutrientes	Ausência de Nutrientes
1	1,14/25/30	14,63 ± 0,52	10,56 ± 0,53
2	1,24/35/30	6,29 ± 0,23	3,94 ± 0,65
3	1,34/25/30	9,89 ± 0,10	8,23 ± 0,54
4	1,24/15/30	15,08 ± 0,01	16,87 ± 0,33
5	1,14/15/0	20,94 ± 0,2	19,03 ± 0,04
6	1,14/15/60	13,08 ± 0,67	7,88 ± 0,06
7	1,14/35/0	12,46 ± 0,17	8,24 ± 0,23
8	1,14/35/60	5,57 ± 0,15	4,28 ± 0,08
9	1,34/15/0	21,46 ± 0,84	22,78 ± 2,13
10	1,34/15/60	9,66 ± 0,16	7,84 ± 0,66
11	1,34/35/0	14,08 ± 0,20	9,23 ± 0,17
12	1,34/35/60	6,58 ± 0,18	6,80 ± 0,14
13	1,24/25/30	9,32 ± 0,48	5,87 ± 0,06
14	1,24/25/30	9,86 ± 0,53	5,87 ± 0,25
15	1,24/25/30	9,36 ± 0,15	6,74 ± 0,13
16	1,24/25/30	10,53 ± 0,42	5,84 ± 0,16
17	1,24/25/30	10,60 ± 0,66	6,58 ± 0,31
18	1,24/25/30	8,95 ± 0,27	6,02 ± 0,20
19	1,24/25/30	9,06 ± 0,24	6,77 ± 0,15
20	1,24/25/30	8,99 ± 0,14	6,00 ± 0,25
21	1,24/25/60	5,07 ± 0,02	5,95 ± 0,36
22	1,24/25/0	10,30 ± 0,28	15,97 ± 0,30

*IV: Índice de vazios; U: Umidade (%); P: Precipitação (mm)

Como pode ser observado na Tabela 15, a adição de nutrientes ocasionou uma 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 $9,58 \pm 0,69$ g/kg de solo, resultando em um coeficiente de variação de 7,20%. As unidades experimentais com a presença de nutrientes apresentaram um teor residual de $6,21 \pm 0,40$ g/kg de solo, resultando em um coeficiente de variação de 6,58%.

Analisando-se os resultados de teor residual nos experimentos realizados sem a simulação de precipitação, observa-se que a houve uma maior retenção de óleo residual em sua estrutura. Segundo os resultados apresentados na Tabela 15, pode-se concluir que os corpos de prova com umidade de 15% e sem a simulação de precipitação (experimento 5 e 9) apresentam resultados de retenção de biodiesel.

Ainda em se tratando destes corpos de prova, tem-se que o experimento que mais apresentou biodiesel residual em sua estrutura foi o corpo de prova 9 (índice de vazios 1,34, umidade de 15% e sem precipitação). Este resultado está relacionado ao fato de que ao apresentar um índice de vazios elevado e uma baixa umidade, resultou-se em uma baixa saturação do meio, facilitando a permanência do contaminante no meio. Tendo em vista a não ocorrência deste fator no corpo de prova de mesma configuração mas com umidade de 35%, acaba-se associando este efeito a fatores de hidrofobicidade existentes entre o contaminante (biodiesel) e a água existente no corpo de prova (CUI et al 2003), fazendo com que a interação das partículas de solo e o composto orgânico apresentem uma relação menos intensa, resultando em uma menor retenção no meio (ORTEGA-CALVO et al, 1997; CHIOU, 2002).

Em relação às unidades experimentais submetidas à simulação de precipitação, verifica-se que houve diferença do teor residual de contaminante existente nos corpos de prova com e sem a adição de nutrientes. Tal efeito pode ser atribuído ao fato de que os argilominerais e óxidos de ferro que compõe o solo de estudo serem mais suscetíveis às interações com substâncias inorgânicas e/ou polares. Desta forma, esse 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 vem a corroborar a hipótese de que quando aplicada 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

seja reduzida a capacidade de atenuação natural dos solos, visto sua seletividade por compostos inorgânicos para equilíbrio de cargas (HAIG, 1996).

Quando analisadas as unidades experimentais submetidas à simulação de precipitação de 30 mm, verifica-se que houve diferença do teor residual de contaminante existente nos corpos de prova com e sem a adição de nutrientes. Tal efeito pode ser atribuído ao fato de que os argilominerais e óxidos de ferro que compõe o solo de estudo são mais suscetíveis a interações com substâncias inorgânicas e/ou polares.

5.3.3 Análise estatística dos resultados

Os testes de Anova foram aplicadas ao modelo de regressão proposto, sendo que os resultados de significância de cada fator e as interações desta são apresentadas na Tabela 16 para os experimentos sem adição de nutrientes e na Tabela 17 para os com a adição de nutrientes.

Observou-se nas análises realizadas aspectos singulares em cada um dos planejamentos experimentais. Para o experimento sem a presença de nutrientes apenas o Índice de vazios (em sua análise linear) apresentou uma significância maior que 0,05. Entretanto, considerou-se que a mesma ainda foi significativa, haja vista que o seu fator p foi de 0,0505, permanecendo muito próximo do valor limite adotado. O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o modelo foi de 0,946.

Tabela 16: Análise de variância da influência das variáveis do planejamento experimental sobre o teor de contaminante residual nos experimentos sem nutrientes

$R^2= 0,9464$	Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
Índice de vazios (L)	-1,0018	2,509	1	2,5090	5,5579	0,0505
Índice de vazios (Q)	6,4176	28,578	1	28,5783	63,306	0,00094
Umidade (L)	-7,0465	124,134	1	124,1341	274,98	0,0001
Umidade (Q)	3,27517	7,443	1	7,4430	16,487	0,0048
Precipitação (L)	-7,8564	154,301	1	154,3081	341,82	0,0000
Precipitação (Q)	-2,7280	5,1638	1	5,1638	11,438	0,0117
Índice de vazios (L) x Umidade (L)	1,3826	3,8236	1	3,8236	8,4700	0,02265
Índice de vazios (L) x Precipitação (L)	-1,1402	2,6004	1	2,6004	5,7604	0,04746
Umidade (L) x Precipitação (L)	1,3193	3,4815	1	3,4815	7,7122	0,02741
Falta de ajuste		17,3665	5	3,4733	7,6940	0,00917
Erro puro		3,1600	7	0,4514		
Soma dos Quadrados Totais		382,9548	21			

Segundo os resultados do teste de ANOVA, o fator precipitação apresentou os efeitos mais interferentes para a variável de resposta obtida, apresentando o maior fator F do experimento. Desta maneira, esses resultados estão associados aos efeitos de lixiviação que a variável precipitação proporcionou no experimento, resultando em decréscimos consideráveis dos valores iniciais de contaminação.

A segunda variável que mais apresentou efeitos sob a variável de resposta no experimento foi o teor de umidade inserido. Os valores de interação linear da variável apresentaram, juntamente com a precipitação, os maiores valores do fator F , demonstrando sua influência nos resultados obtidos. Associa-se estas constatações novamente aos efeitos de hidrofobicidade existente entre os contaminantes orgânicos e a água presente na estrutura do solo. Desta forma, fica claro que um maior ou menor teor de umidade proporciona resultados diferentes na retenção de contaminantes hidrofóbicos no solo.

Para o modelo proposto com a presença de nutrientes, observou-se que em um intervalo de confiança de 95%, que o fator índice de vazios em seu coeficiente quadrático, bem como a interação do índice de vazios com a umidade e a precipitação não mostraram-se significativos para o experimento, apresentando um valor p de 0,076; 0,86 e 0,091 para o experimento com adição de nutrientes. O valor do coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,901.

Tabela 17: Análise de variância da influência das variáveis do planejamento experimental sobre o teor de contaminante residual nos experimentos com nutrientes

$R^2= 0,901$	Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
Índice de vazios (L)	0,98049	2,4034	1	2,4034	14,325	0,00684
Índice de vazios (Q)	1,02063	0,7228	1	0,7228	4,308	0,07657
Umidade (L)	-8,3814	175,6202	1	175,6202	1046,7	0,00000
Umidade (Q)	3,03451	6,3894	1	6,3894	38,083	0,00045
Precipitação (L)	-8,5032	180,7648	1	180,7648	1077,4	0,00000
Precipitação (Q)	4,15509	11,9796	1	11,9796	71,404	0,00006
Índice de vazios (L) x Umidade (L)	-0,0492	0,0048	1	0,0048	0,029	0,86992
Índice de vazios (L) x Precipitação (L)	-0,5656	0,6398	1	0,6398	3,814	0,09177
Umidade (L) x Precipitação (L)	4,92958	48,6015	1	48,6015	289,68	0,00000
Falta de ajuste		51,7918	5	10,3584	61,740	0,00001
Erro puro		1,1744	7	0,1678		
Soma dos Quadrados Totais		532,9740	21			

Segundo os resultados do teste de ANOVA, novamente o fator precipitação e umidade, em seus coeficientes lineares, apresentaram os efeitos mais interferentes na variável de resposta. Desta forma, tem-se que independentemente da presença ou não de nutrientes no meio, os efeitos de hidrofobicidade proporcionado pela água nos corpos de prova acaba sendo o fator determinante em contaminações ambientais. A Tabela 18 e 19 apresenta a validação do modelo para os dois experimentos obtido através do teste de ANOVA.

Tabela 18: Validação do modelo obtido através da Análise de Variância (ANOVA) para os experimentos sem adição de nutrientes

R²= 0,9464	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc	Fcrit.
Regressão	379,79478	14	27,1282	60,09411	3,529231
Erro puro	3,1600	7	0,4514		
SQ Total	382,9548	21			

Analisando a Tabela 18 pode-se verificar a análise de regressão obtida através da avaliação do soma dos quadrados de todas os fatores e suas interações e a soma dos quadrados do erro puro, obtido através dos pontos centrais, bem como os graus de liberdades envolvendo estes. Deste modo, obteve-se que o valor de F calculado apresentou-se muito superior ao F crítico mostrando uma alta representatividade exposta pelo modelo.

Os resultados observados apresentam relativa conformação com os dados modelados pela equação, tendo em vista o valor de correlação R² (0,946) obtido através 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).

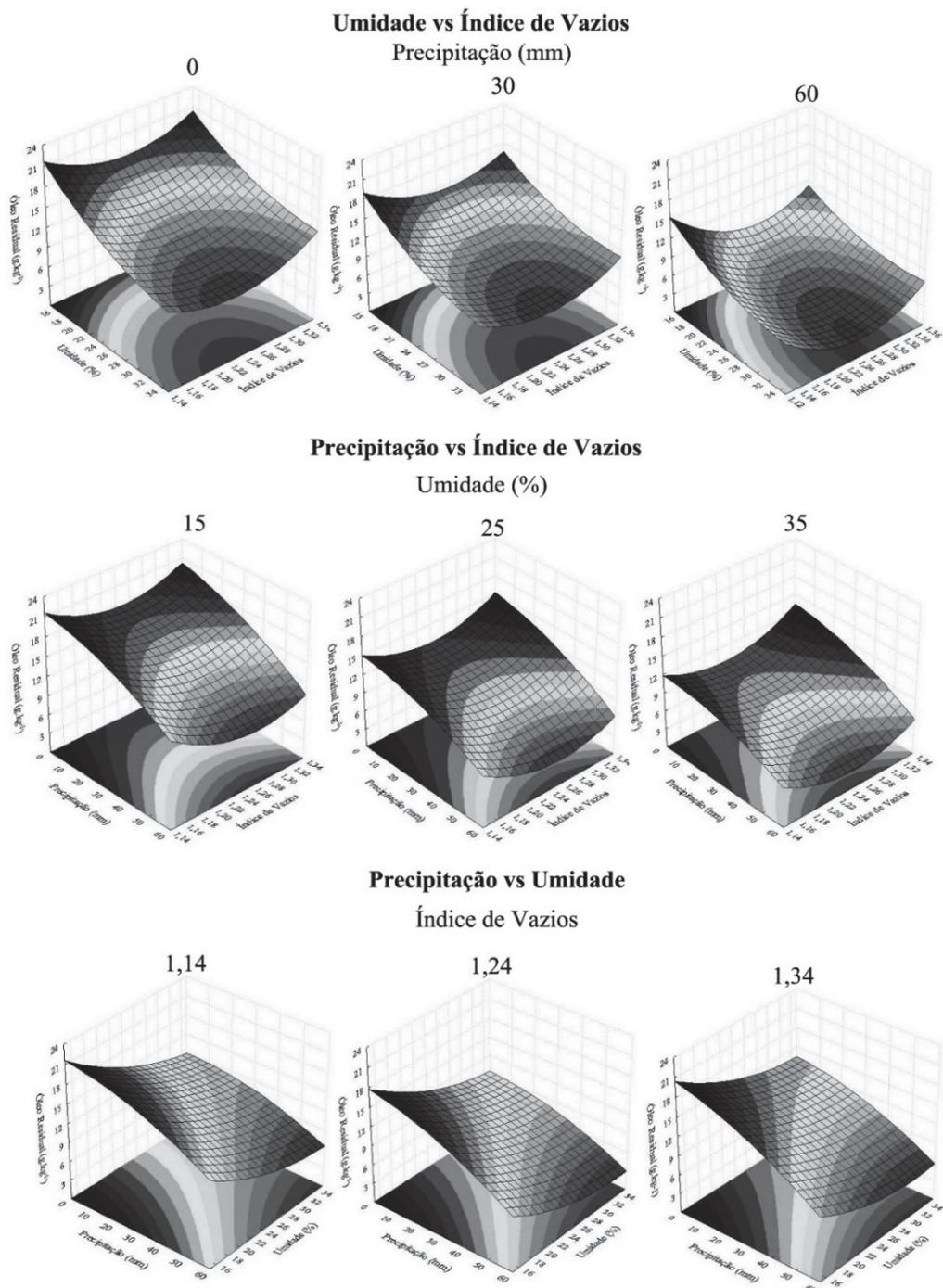
Tabela 19: Validação do modelo obtido através da Análise de Variância (ANOVA) para os experimentos com adição de nutrientes

R²= 0,901	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc	Fcrit.
Regressão	531,79954	14	37,98568	226,41028	3,529231
Erro puro	1,1744	7	0,1678		
SQ Total	532,9740	21			

Analisando-se a Tabela 19, obteve-se que o valor de F calculado apresentou um resultado muito superior ao F crítico, mostrando também uma alta representatividade exposta pelo modelo com a presença de nutrientes.

Os resultados observados apresentam relativa conformação com os dados modelados pela equação, tendo em vista o valor de correlação R^2 (0,901) obtido através da análise de variância. A Figura 34 e 35 apresenta as superfícies de resposta obtidas para o comportamento estimado para os corpos de prova sem e com a presença de NPK.

Figura 36: Superfícies de resposta obtidas para os corpos de prova sem adição de nutrientes



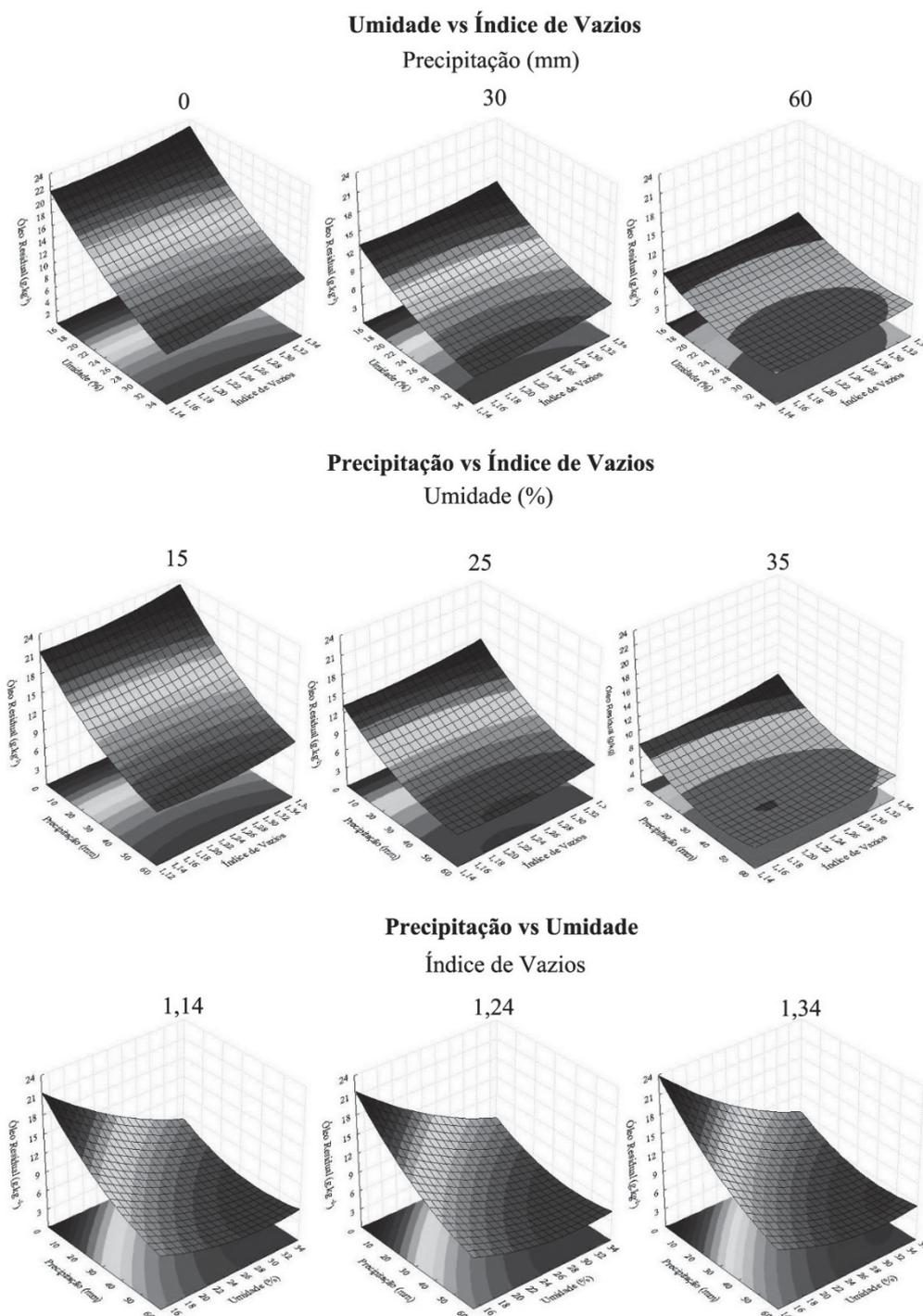
Analisando-se as superfícies de resposta geradas na Figura 34 através do modelo matemático, observa-se que sem a simulação de precipitação, os maiores valores de retenção residual (22 g.kg^{-1}) no menor e no maior índice de vazios, quando em umidade de 15%. Conforme incrementou-se a precipitação no experimento, observou-se uma redução gradual nos resultados de óleo residual presente na estrutura do solo, sendo, entretanto, mantido o mesmo comportamento quanto o índice de vazios e umidade em todas as precipitações analisadas.

Os resultados que apresentam a influência da variação de umidade, acabam demonstrando novamente um decaimento gradativo o teor de óleo residual conforme incrementa-se a saturação nos corpos de prova, partindo de cerca de 21 g.kg^{-1} em umidade de 15% e sem precipitação para cerca de 12 g.kg^{-1} para umidade de 35% e sem precipitação.

Embora o teste de ANOVA tenha indicado que o Índice de Vazios apresentou-se como um fator significativo no experimento, a Figura 34 demonstra pouca variabilidade entre os corpos de prova de diferentes índices de vazios, permanecendo ambos entre 18 e 21 g.kg^{-1} em baixa umidade e sem precipitação e próximo a 6 g.kg^{-1} quando em alta umidade baixa precipitação.

Nos gráficos que demonstram os resultados entre os diferentes índices de vazios acaba nos apresentando, entretanto, a interação entre os fatores umidade e precipitação, os quais apresentaram-se, segundo a análise de variância, como as variáveis mais interferentes. Pode-se observar desta maneira, que o decaimento ocorrido quando incrementa-se a precipitação acaba sendo bem superior ao ocorrido no incremento da umidade, novamente corroborando com a análise de variância realizada. Desta forma, tem-se que a lixiviação decorrente da precipitação acaba produzindo um maior efeito de carreamento do óleo residual do que os efeitos de hidrofobicidade produzido pela umidade inicial presente nos corpos de prova.

Figura 37: Superfícies de resposta obtidas para os corpos de prova com adição de nutrientes



Para as superfícies de resposta submetidas à simulação de precipitação (30 e 60 mm), observa-se um comportamento similar, nos quais é possível perceber uma redução gradual no teor residual do contaminante na estrutura do solo conforme incrementa-se a precipitação.

A percolação da água por entre a estrutura 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 (residual) em sua estrutura (HYUN et al, 2008). Os efeitos observados na Figura 35 acabam sendo associados ao efeito de lixiviação gerado pela percolação de água por entre os vazios do solo, propiciando que o contaminante presente em fase livre seja carregado para fora da estrutura do solo.

Analisando-se as superfícies de resposta geradas através do modelo matemático, obtém-se que sem a simulação de precipitação, os maiores valores de retenção residual ($24 \text{ g.kg}^{-1} > x$) deram-se nos valores mínimos de umidade (15%) para quase toda a abrangência dos índices de vazios. Conforme incrementa-se o teor de umidade nos corpos de prova, o óleo residual presente na estrutura do solo acaba sendo reduzida, independentemente do índice de vazios utilizado. Tal efeito pode ser associado aos fatores de hidrofobicidade, fazendo com que em ambientes com baixa saturação de água, os compostos orgânicos possam permanecer em maior quantidade na estrutura do solo, sendo que tal fenômeno é influenciado, também, pelos efeitos de sucção existente em solos com baixo teor de água.

Quando comparados tais resultados com os obtidos nas mesmas condições com as unidades experimentais sem ausência de nutrientes, percebe-se uma forte influência do teor destes para com a sorção do óleo percolado para com as partículas minerais existentes no solo. Desta maneira, observa-se que as cargas disponíveis nos argilominerais e óxidos de ferro presentes nos corpos de prova, acabam sendo mais suscetíveis à 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 há 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, verifica-se que a simulação de precipitação promove um processo de lixiviação ainda maior quando existe o incremento de nutrientes no meio, considerando-se os resultados obtidos e a curvatura da superfície de resposta obtida.

Deste modo, 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 existente.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho abordou os efeitos das variáveis físico químicas na sorção e migração do biodiesel em um solo argiloso. A partir dos resultados obtidos foi possível chegar as seguintes conclusões:

Quanto à sucção existente no solo, conclui-se que o incremento do índice de vazios do solo argiloso promovem acréscimos consideráveis nos valores de sucção do solo. De mesma forma, tem-se que a adição de nutrientes nos corpos de prova promoveram uma maior sucção osmótica, realçando os valores de sucção total dos corpos de prova.

Os processos de sorção foram diferenciados entre os experimentos estudados, sendo que o teor de nutrientes influenciou diretamente a capacidade de interação solo/contaminante, reduzindo a retenção deste na partícula.

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. Deste modo, tem-se que quando utilizado a técnica de bioestimulação *in situ* com nutrientes 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.

Esse efeito decorre do fato de que os processos de retardamento da contaminação exercido pela interação solo/contaminante acabam sendo reduzidos pela presença dos íons de NPK. Deste modo, os efeitos negativos gerados pela presença destes no solo acabam ocorrendo muito antes do início dos processos de biodegradação, fazendo com que ocorra uma diluição da contaminação inicial em uma área maior, promovendo a falsa impressão de redução da contaminação

A aplicação de técnicas de biorremediação com a utilização de nitrogênio, fósforo e potássio promovem uma maior retenção de contaminantes oleosos no solo em primeira instancia, através de incrementos na sucção osmótica do solo. Entretanto, tem-se que quando o teor de umidade é acrescido no sistema através de precipitações naturais, esta força se estingue e a capacidade de retardamento da pluma de contaminação naturalmente apresentada pelo solo é drasticamente reduzida, proporcionando desta forma uma maior migração da contaminação em um curto espaço de tempo. Portanto, a aplicação de bioestimulação com nutrientes químicos promovem o aumento da pluma de contaminação de biodiesel, sendo necessário considerar este fator antes da intervenção na área impactada.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar simulações com outros estimulantes orgânicos;
- Promover ensaios com outros tipos de solos;
- Comparar contaminações com outros tipos de contaminantes orgânicos;
- Avaliar o comportamento in situ dos resultados obtidos em laboratório;
- Obter parâmetros para a modelagem do comportamento de sorção do contaminante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, A. L.; FILHO, J. C. S.; GODOI, A. R.; CARMO, C. A.; EDUARDO, J. L. P. Utilização de Subprodutos da Indústria de Biodiesel na Alimentação de Ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, p. 260-268, 2008.

ABDANUR, A. **Remediação de Solo e Água Subterrânea Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo: Estudo de Caso na Refinaria de Duque de Caxias/RJ**. 2005. 156 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

ADAMS, M. M. **Estudo de Diferentes Métodos de Extração por Ultra-som de Pesticidas em Latossolo Utilizando Técnicas Cromatográficas**. 2002. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. ANP (BRASIL). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012**. Rio de Janeiro: ANP, 2012. Disponível em :< http://www.anp.gov.br/?pg=61387&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1348433443713#Se_o_1>, acesso em 23/09/2012.

ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. 2.ed. New York: Academic, 1999. 453p.

ALEXANDER, M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. **Environmental Science and Technology**. v. 34, p. 4259 - 4265. 2000.

ALTIPARMAK, D.; KESKIN, A.; KOCA, A.; GÜRÜ, M. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester–diesel fuel blends. **Bioresource Technology**, v.98, n.2, p.241-246,2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard Test Method for Measurement of Soil Potential (Suction) Using Filter Paper – ASTM D 5298-03**. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.09, ASTM International, West Conshohocken, PA, p. 156-161. 2003

ANDERSEN, A. J. C. **Refining of Oils and Fats edible Purpose**, 2° ed. Pergamon Press, 1962.

ANDERSON, M. G. **The Prediction of Soil Suction for Slopes in Hong Kong**. Geotechnical Control Office, Hong Kong, 244p.1983.

ASHTON, F.M.; SHEETS, T.J. The relationship of soil adsorption of EPTC to oats injury in various soil types. **Weeds**. v. 7, p. 88–90.1959.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457**: Amostras de solo - Preparação de ensaios de compactação e caracterização. Rio de Janeiro, 1986.

_____. **NBR 6459**: Solo - Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984.

____ **NBR 7180:** Solo - Determinação do limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.
98

____ **NBR 7181:** Solo - Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.
i

____ **NBR 6508:** Grãos de solos que passam na peneira 4.8mm – determinação de massa específica. Rio de Janeiro, 1984.

ARRAR JAZIA; NADIA CHEKIR; FATIHA BENTAHAR. Treatment of diesel fuel contaminated soil in jet–fluidized bed. **Biochemical Engineering Journal**, V. 37, V.131–138, 2007.

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.

BAMFORTH, S.; SINGLETON, I. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v.80, n.7, p.723-736, 2005.

BAPTISTA, S. J. **Seleção das Melhores Condições de Biodegradação de Petróleo em Solo Argiloso**. 2003. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2003.

BAPTISTA, S. JOSÉ; CAMMAROTA M., CHRISTE; FREIRE D., DIAS DE CARVALHO. Production of co2 in crude oil bioremediation in clay soil. **Brazilian archives of biology and technology**. V.49, p. 249-255, 2005.

BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. **Ground Water Contamination: Transport and remediation**. Prentice Hall. New Jersey, 1994.

BERTAGNOLLI, C. **Preparo e Caracterização de Argilas Organofílicas para Remoção de Derivados do Petróleo**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

BIODIESELBR; **Tudo Sobre Biodiesel**. Disponível em :< [http://www.Biodieselbr .com/](http://www.Biodieselbr.com/)>. Acesso em Set. 2012.

BIRDWELL, J., COOK, R.L., THIBODEAUX, L.J., Desorption kinetics of hydrophobic organic chemicals from sediment to water: a review of data and models. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 26, p. 424 - 434. 2007.

BORGES, A. F. **Avaliação dos Mecanismos de Transporte de Hexaclorociclo-hexano (HCH) no Solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ**. 1996. 182 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1996.

BOYD, S.A.; JOHNSTON, C.T.; LAIRD, D.A.; TEPPEN, B.J.; LI, H. A comprehensive analysis of organic contaminant adsorption by clays. In: Programs and Abstracts, Clay Mineral Society, **46th Annual Meeting, Billings MT**, p 73. 2009.

BOOPATHY R. Anaerobic biodegradation of no. 2 diesel fuel in soil: a soil column study. **Bioresource Technology**, V.94, P.143–151, 2004.

BYUN IM-GYU, HAE-UK NAM, SEUNG KOO SONG, IN-SEONG HWANG, TAE-HO LEE; TAE-JOO PARK. Monitoring of Bioventing Process for Diesel-Contaminated Soil by Dehydrogenase Activity, Microbial Counts and the Ratio of n-Alkane/Isoprenoid. **Korean J.Chem. Eng.**, V. 22, P.917-921, 2005.

BRASIL. **Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n^os 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Presidência da República, Casa Civil, Sub Chefia para Assuntos Jurídicos, 2005.

BURCHIL, S.M.; HAYES, M.H.B.; GREENLAND, D.J. Adsorption. In: GREENLAND, D.J.; HAYES, M.H.B. (eds) **Chemistry of soil processes**. Wiley, New York, p 224–400. 1981.

BUSBY, R. D.; LENHARD, R. J.; ROLSTON, D. E. An Investigation of Saturation: Capillary Pressure Relations in Two and Three-fluid Systems for Several NAPLs in Different Porous Media. **Groundwater Journal** 33, N^o 4, p. 570-578, 1995.

CALVET, R. Behavior of pesticides in unsaturated zone. Adsorption and transport phenomena. In: Yaron B, Dagan G, Goldschmid J (eds) **Pollutants in porous media**. Springer, Heidelberg, p. 143–151. 1984.

CAMPOS, T.M.P.; DELGADO, C.C.; TIBANA, S.; AGUILAR, S.A.S.; FONSECA, E.C. Determinação da Curva Característica de Sucção em Laboratório. In: **1^a Conferência Brasileira sobre Estabilidade de Encostas – 1^a COBRAE, Rio de Janeiro**, Anais. Rio de Janeiro, v. 1 p. 835-851, 1992.

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, 2006.

CARMODY, O.; FROST, R.; XI, Y.; KOKOT, S. Surface characterization of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. **Surface Science**. v. 601, p. 2066-2076. 2007.

CELIS, R.; COX, L.; HERMOSIN, M.C.; CORNEJO, J. Retention of metamitron by model and natural particulate matter. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v. 65, p. 245–260. 1996.

CHENG, H., REINHARD, M., 2006a. Measuring hydrophobic micropore volumes in geosorbents from trichloroethylene desorption data. **Environmental Science & Technology**. v. 40, p. 3595–3602. 2006a.

CHENG, H., REINHARD, M., 2006b. Sorption of trichloroethylene in hydrophobic micropores of dealuminated Y zeolites and natural minerals. **Environmental Science & Technology**. v. 40, p. 7694–7701. 2006b.

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.

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, 2011.

CHIOU, C. T. **Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems**. Publish by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2002.

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.

CHUNG, N., ALEXANDER, M. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil. **Chemosphere**. v. 48, p. 109–115. 2002.

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, 2010.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB); **Áreas Contaminadas no Brasil**. Disponível em : < <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/O-que-s%E3o-%E1%81reas-Contaminadas/1-oquesao>>. Acesso em Set. 2012.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA (CNPE). **Resolução nº 6, de 16 de setembro de 2009**. Diário Oficial da União, Brasília, 26 de Outubro de 2009.

CORNELISSEN, G., VAN NOORT, P.C.M., GOVERS, H.A.J. Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: a study using model sorbents. **Environmental Science & Technology**. v. 32, p. 3124–3131. 1998.

CORRER, C. J. **Tratamento in situ de Solo Contaminado com Petróleo Utilizando Tensoativos e Peróxido de Hidrogênio**. 2008. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Hídricos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

CORSEUIL, H. X. ; CHIARANDA, H. S. ; ALVAREZ, P. J. J. ; GOMES, A. P. N. ; MONIER, A. L.; DO ROSARIO, M. Biodegradation of Soybean and Castor Oil Biodiesel: Implications on the Natural Attenuation of Monoaromatic Hydrocarbons in Groundwater. **Ground Water Monitoring & Remediation**, v. 31, p. 111-118, 2011.

COUTO, H. J. B. **Remediação de Solos Arenosos Contaminados por Óleo Diesel com Soluções Surfactantes e Espumas**. 2007. 149 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

CRACKER, F.H.; GUERIN, W. F.; BOYD, S.A. Bioavailability of naphthalene sorbed to cationic surfactant-modified smectite clay. **Environmental Science Technology**. v. 29, p. 2953-2958. 1995.

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.

CUI, Y.J.; ALZOGHBI, P.; LEI, L.; DELAGE, P. Mécanismes de Retention des Polluants et Comportement Mécanique des Sols. **Proc. 15th Cong. Int. de Mécanique des sols et de Géotechnique**, Istanbul 3, p. 1959-1962, 2001.

CUI, Y.J.; DELAGE, P.; ALZOGHBI, P. Retention and Transport of a Hydrocarbon in a Silt. **Géotechnique**, Vol. 53, N° 1, p. 83-91, 2003.

D'AGOSTINHO, A. **Estudo Preliminar do Comportamento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em Solo por Isotermas de Sorção**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. 120p.

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.

DEMELLO, J.A.; CARMICHAEL, C.A.; PEACOCK, E.E.; NELSON, R.K.; AREY, J.S.; REDDY, C.M. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. **Marine Pollution Bulletin**, n.54, p.894–904, 2007.

DERMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy policy**, v. 35 (9), p. 4661-4670, 2007.

DERMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy conversion and management**, v. 50, p.14-34, 2009.

DO, D.D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Imperial College Press, London. 1998.

DOMINGUEZ, L. A. E. **Determinação de Focos Secundários de Contaminação por Hexaclorociclo-hexano no Solo da Cidade de Meninos, Duque de Caxias (RJ)**. 2001. 118 f. Tese (Mestrado em Saúde Pública). Escola Nacional de Saúde Pública, Duque de Caxias-RJ, 2001.

DU, H., MILLER, J.D. A molecular dynamics simulation study of water structure and adsorption states at talc surfaces. **International Journal of Mineral Processing**. v.84, p. 172–184. 2007.

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

ENGWAL, M. A., PIGNATELLO, J.J, GRASSO, D. **Degradation and Detoxication of Wood Preservatives Creosote and Pentachlorophenol in Wather by Photo-Fenton Reaction.** *WaterReasearch*, v. 33, n5, pp. 1151-1158, 1999

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, UNITED STATES. **How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers.** Chapter IX - Monitored Natural Attenuation, EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007 and EPA 510-R-04-002, 2004. 77p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, UNITED STATES. **Method3550B: Ultrasonic Extraction. Disponívem em :** < <http://www.trincoll.edu/~henderson/textfi~1/416%20notes/3550b.pdf>>. Acesso: Jan. 2013

EVERETT, D.H., POWL, J.C. Adsorption in slit-like cylindrical micropores in the Henry's law region. **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions. v. 72, p. 619–636. 1976.

EVGIN, E., DAS, B.M. Mechanical behavior of an oilcontaminated sand. In: **Usmen, Acar (Eds.), Environ. Geotechnology Proc., Mediterranean Conference. Balkema Publishers**, Rotterdam, The Netherlands, pp. 101–108, 1992.

FERRARI R. A., OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**, v. 28, n°. 1, p. 19-23, 2005.

FEUERHARMEL, C. **Aspectos do Comportamento Não Saturado de Dois Solos Coluvionares – Gasoduto Bolívia-Brasil.** 2003. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

FINE, P.; YARON, B. Outdoor experiments on enhanced volatilization by venting of kerosene component from soil. **Journal of Contaminant Hydrology.** v. 12, p. 355–374. 1993.

FOON, C.S.; LIANG, Y.C.; DIAN, N.L.H.M.; MAY, C.Y.; HOCK, C.C.; NGAN, M.A. Crystallisation and Melting Behavior of Methyl Esters of Palm Oil. **American Journal of Applied Sciences.** v.3, n.5, p.1859-1863. 2006.

FREDLUND, D.G.; MORGENSTERN, N.R. Stress State Variables for Unsaturated Soils. **Journal of the Geotechnical Engineering Division**, ASCE, Vol. 103, N° GT5, p. 447- 466. 1977.

FREDLUND, D.G.; RAHARDJO, H. **Soil Mechanics for Unsaturated Soils.** New York, Ed. John Wiley & Sons. 1993

GAILLARDO, N.P.; CALVET, R.; TERCE, M. Adsorption et desorption de la terbutryne par une montmorillonite – Ca et des acides humiques seules ou en me ´langes. **Weed Research.** v. 17, p. 41–48. 1977.

GINSBACH, J.W.; KILLOPS, K.L.; OLSEN, R.M.; PETERSON, B.; DUNNIVANT, F.M. Fraction of organic carbon predicts labile desorption rates of chlorinated organic pollutants in

laboratory-spiked geosorbents. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 29, p. 1049-1055. 2010.

GOMES, A. P. N. **Biodegradação de Biodiesel Soja, Mamona e Hidrocarbonetos Monoaromáticos em Ambientes Aquáticos**. 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

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.

GRATHWOHL, P., REINHARD, M. Desorption of trichloroethylene in aquifer material: rate limitation at the grain scale. **Environmental Science & Technology**. v. 27, p. 2360–2366. 1993.

GRAY, D. Suction. **Suction Magazine** Vol. 1 Ed. Iowa City, 1969. 30 p.

GREGG, S.J., SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2nd ed. Academic Press, London, UK. 1982

GUIGUER, N. **Poluição das Águas Subterrâneas e do Solo Causada por Vazamentos em Postos de Abastecimento**. Waterloo Hydrogeologic, Inc. 356p., 2000.

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.

HANCE, R.J. Observations on the relationship between the adsorption of diuron and the nature of the adsorbent. **Weed Research**. v. 5, p. 108114. 1965.

HASSAN, S.E. **Geology and Hazardous Waste Management**. Prentice- Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1996. 387 p.

HASSETT, I.J.; BANWART, W.L. The sorption of non polar organics by soil and sediments. In: Sawhney BL, Brown K (eds) **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. SSSA Spec. Pub. 22. SSSA, Madison, WI, p 31–45. 1989.

HATZINGER, P.B., ALEXANDER, M. Effect of aging of chemicals in soils on their biodegradability and extractability. **Environmental Science & Technology**. v. 29, p. 537–545. 1995.

HIGARASHI, M. M. **Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Remediação de Solos Brasileiros Contaminados com Pesticidas**. 1999. 77 f. Tese (Doutorado em Química Analítica), Universidade Estadual de Campinas Campinas, Campinas, 1999.

HILLEL, D. Soil water-physical principles and processes. **Academic Press**, New York, cap. 1-5. 1971.

HINCHEE, R.E.; REISINGER, H.J. A practical application of multiphase transport theory to ground- water contamination problems, **Ground Water Monitoring Review**. v. 84, p. 84-92. 1987.

HOEKMAN, K.S., BROCH, A., ROBBINS, C., CENICEROS, E., NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 143-169, 2012.

HOUSTON, S.L.; HOUSTON, W.N.; WAGNER, A.M.. Laboratory Filter Paper Suction Measurements. *Geotechnical Testing Journal*, Vol. 17, Nº 2, p. 185-194. 1994.

HUANG, W., SCHLAUTMAN, M.A., WEBER, W.J. JR. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains. *Environmental Science Technology*. N. 30 10 , p. 2993–3000. 1996.

HUANG, D., ZHOU,H., LIN,L. Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel. *Energy Procedia*, v. 16, p. 1874-1885, 2012

HUANG, P.M.; GROVER, R.; MCKERCHER, R.B. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. *Soil Science*. v. 138, p. 220–224. 1984.

HUNDAL, L.S., THOMPSON, M.L., LAIRD, D.A., CARMO, A.M., 2001. Sorption of phenanthrene by reference smectites. *Environmental Science & Technology*. v. 35, p. 3456–3461. 2001.

HYUN, S.; AHN, M.; ZIMMERMAN, A.R.; KIM, M.; KIM, J. Implication of Hydraulic Propriets of Bioremediated Diesel-contaminated Soil. *Chemosphere*, v. 71, p. 1646-1653, 2008.

JACQUES, R. J. S.; FÁTIMA M. BENTO; ZAIDA INÊS A.; FLÁVIO A. DE OLIVEIRA C. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. *Ciência Rural*, v. 37, n.4, p. 1192-1201, Jul/ago de 2007.

JARSJÖ, O.J.; DESTOUNI, G.; YARON, B. Retention and volatilization of kerosene: Laboratory experiments on glacial and post-glacial soils. *Journal of Contaminant Hydrology*. v. 17, p. 167–185.1994.

JAYNES, W.F., BOYD, S.A. Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays and Clay Minerals*. v. 39, p. 428–436. 1991.

JU, D., YOUNG, T.M. The influence of natural organic matter rigidity on the sorption, desorption, and competitive displacement rates of 1,2-dichlorobenzene. *Environmental Science and Technology*. v. 39, p. 7956-7963. 2005.

JUNIOR J. S.; ADRIANO, P. M.; DEJANIRA, F. A. Biodegradation of biodiesel/diesel blends by *Candida viswanathii*. *African Journal of Biotechnology*, v. 8(12), p. 2774-2778, 2009.

JURINAK, J.J. The effect of clay minerals and exchangeable cations on the adsorption of ethylene dibromide vapor. Proceedings. *Soil Science Society of America*. v. 21, p. 599–602. 1957.

JURY, W., WILFORD, R.G. e WALTER, H.G. **Soil physics**. New York: John Wiley & Son, 328 p.1991.

KANG, S.H.; XING, B.S. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humans. **Environmental Science Technology**. v. 39, p.134–140. 2005

KARIMI, I.A., FAROOQ, S. Effect of sorbate–sorbate interaction on micropore diffusion in steady-state adsorption processes. **Chemical Engineering Science**. v. 55, p. 3529–3541. 2000.

KNAEBEL, D.B.; FEDERLE, T.W.; MCAVOY, D.C.; VESTAL, J.R. Effect of mineral and organic soil constituents on microbial mineralization of organic compounds in a natural soil. **Applied Environmental Microbiology**. v. 60, p. 4500-4508. 1994.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KTAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. 1° Edition Champaign, Illinois, Ed. AOCS, 2005. 286 p.

KOTTLER, B.D.; WHITE, J.C; KELSEY; J.W. Influence of soil moisture on the sequestration of organic compounds in soil. **Chemosphere**. v.42, p. 893-898. 2001.

KOWALSKA, M.; GÜLER, H.; COCKE, D. L. Interactions of clay minerals with organic pollutants. **The Science of the Total Environment**, v. 141, p. 223-240, 1994.

KROP, H.B.; VELZEN, M.J.M.V.; PARSONS, J.R.; GOVERS, H.A.J. n-Octanol-Water Partition Coefficients, Aqueous Solubilities and Henry's Law Constants of Fatty Acid Esters. **Chemosphere**. v.34, n.1, p.107-119. 1997.

KURESHY, R. I., KHAN, N. H., ABDI, S. H. R., AHMAD, I., SINGH, S., JASRA, R. V.. Dicationic chiral Mn(III) salen complex exchanged in the inter-layers of montmorillonite clay: A heterogeneous enantioselective catalysts for epoxidation of nonfunctionalised alkenes., **Journal of Catalysis**., 221- 234, 2004.

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, p. 288 -295, 2011

LENHARD, R.J.; PARKER, J.C. Experimental Validation of the Theory of Extending Two-Phase Saturation-Pressure Relations to Three Fluid Phase Systems for Monotonic Drainage Paths. **Water Resour**: 24, N° 3, p. 373-380. 1988.

LI, Y.; GUPTA, G. Adsorption/desorption of hydrocarbons on clay minerals. **Chemosphere**. v. 28, p. 627-638. 1994.

LOPES, T. J. **Desenvolvimento de Estratégias para Aperfeiçoar a Utilização de Argilas Adsorventes em Processos Industriais**. 2006. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

LUO, L., ZHANG, S.Z., MA, Y.B. Evaluation of impacts of soil fractions on phenanthrene sorption. **Chemosphere**. v. 72, 891-896. 2008.

LUO, L.L.; LIN, S.; HUANG, H.; ZHANG, Z. Relationships between aging of PAHs and soil properties. **Environmental Pollution**. v. 170, p. 177-182. 2012.

MACKAY, D. IN: CALABRESE, E.J. e KOSTECKI, P.T. (Eds) **Soils Contaminated by Petroleum: Environmental and Public Health Effects**, 1988, 458 p.

MAGDALINIUK, S.; BLOCK, J.C.; LEYVAL, C.; BOTTERO, J.Y.; VILLEMIN, G.; BABUT, M. Biodegradation of naphthalene in montmorillonite /polyacrylamide suspensions. **Water Science Technology**. v. 31, p. 85-94. 1995.

MARIANO, A. P. **Avaliação do Potencial de Biorremediação de Solos e de Águas subterrâneas contaminadas com Óleo Diesel**. Rio Claro: UNESP, 2006. 162 f. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

MARINHO, F.A.M. **Shrinkage Behaviour of some Plastic Soils**. 1994. 216 f. PhD Thesis – Imperial College, University of London, Londres, 1994.

MARSHAL, T.J.; HOLMES, J.W.; ROSE, C.W. **Soil Physics**. 1996. 3 ed. Cambridge: Cambridge University Press. 1996

MATTIUZI, C. D. P. Poluição Atmosférica do Biodiesel – Estado da Arte. **Biodiesel: Impacto Ambiental, Agronômico e atmosférico**. Porto Alegre: FEPAM, 2012.

MCBRIDE, M.B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (eds) **Minerals in soil environments**. Second ed. SSSA Book Series 1, Madison, WI, pp 35–88. 1989.

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, 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, 2004.

MEYER, D. D. **Avaliação da Biodegradabilidade de Misturas de Diesel e Biodiesel (B0, B20 e B100) em dois Solos com Diferentes Granulometrias**. 2011. 144 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MILLER, M. E.; ALEXANDER, M. Kinetics of bacterial degradation of benzylamine in a montmorillonite suspension. **Environmental Science Technology**. v. 25, p. 240-245. 1991.

MONCADA, M. P. H. **Estudo em Laboratório de Características de Colapso e Transporte de Solutos Associadas à Infiltração de Licor Cáustico em um Solo Laterítico**. 2004. 190 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. Lavras: Ed. UFLA, 2002.

MOSER, B. R. Biodiesel Production, Properties, and Feedstocks. **Vitro Cellular & Developmental Biology – Plant**, v. 45, p. 229–266, 2009.

NADIM, F.; HOAG, G.E.; LIU, S.L.; CARLEY, R.J.; ZACK, P. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. **Journal of Petroleum Science Engineer**. v. 26, p. 169–178. 2000.

NAM, K., ALEXANDER, M. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: tests with model solids. **Environmental Science & Technology**. v. 32, p. 71–74. 1998.

NASCIMENTO, L. A. **Remediação de Solos Contaminados com Óleo Diesel Utilizando um Sistema de Lavagem com Microemulsões**. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

NDIAYE, P.M.; FRANCESCHI, E.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C.;TAVARES, F.W.; OLIVEIRA, J.V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **Journal of Supercritical Fluids**. v.37, n.1, p.29-37. 2006.

NEUMANN, M. G., GESSNER, F., CIONE, A. P. P., SARTORI, R.A. CAVALHEIRO, C.C.S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, vol.23, n.6, p 818-824, 2000.

NGUYEN, C., DO, D.D. New method for the characterization of porous materials. **Langmuir**. v. 15, p. 3608–3615. 1999.

NIST- National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=112-63-0&Units=SI&cMS=on>>. Acesso em setembro de 2012.

NORRIS, F. A.; ALLEN, R. R.; FORMO, M. W.; KRISHNAMURTHY, R. G.; McDERMOTT, G. N.; SONNTAG, N. O. V. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, vol, 2, 4° ed. John Wiley & Sons, 1982.

NORTHCOTT, G.L., JONES, K.C. Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration. **Environmental Science and Technology**. v. 35, p. 1103-1110. 2001.

NRC (NATIONAL RESEARCH COUNCIL), 1999. **Size Limits of Very Small Microorganisms: Proceedings of a Workshop**. National Academy Press, Washington, D.C. 1999.

OLIVEIRA, E. **Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamento de tanques de armazenamento subterrâneo**. 1992. 112 f. Dissertação (Mestrado em geociências). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

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.

ORTEGA-CALVO, J.J.; TEJEDA-AGREDANO, M.C.; JIMENEZ-SANCHES, C.; CONGIU, E.; SUNGTHONG, R.; NIQUI-ARROYO, J.L; CANTOS, M. Is Possible to Increase Bioavailability but not environmental Risk of PAHs in Bioremediation?. **Journal of Hazardous Materials**, *in press*, 2013.

PARIA, S. Surfactant-enhance Remediation of Organic Contaminated Soil and Water. **Advances in Colloid and Interface Science**, Vol 138, n. 1, p. 24-58. 2007.

PARSONS, I., LEE, M.R., SMITH, J.V. Biochemical evolution II: origin of life in tubular microstructures on weathered feldspar surfaces. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v. 95, p. 15173–15176. 1998.

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.

PENNELL, K.D., RHUE, R.D., RAO, P.S.C., JOHNSTON, C.T. Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals. **Environmental Science & Technology**. v. 26, p. 756–763. 1992.

PETERSON, M.S., LION, L.W., SHOEMAKER, C.A. Influence of vapor-phase sorption and diffusion on the fate of trichloroethylene in an unsaturated aquifer system. **Environmental Science & Technology**. v. 22, p. 571–578. 1988.

PICARELLI, S. **Avaliação da Contaminação de Solos por Hidrocarbonetos e Metais Pesados em Diques de Contenção**. 2003. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

PICÓ, Y. ; MOLTÓ, J. ; MAÑES, J. ; FONT, G. Solid Phase Techniques in the Estration of pesticides and Related Compounds from Foods and Soils. **Journal of Micro colum Separations**: 331-359, 1994.

PIGNATELLO, J.J., COHEN, S.Z. Environmental chemistry of ethylene dibromide in soil and ground water. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. v.112, p. 1–47. 1990.

POIGER, H.; SCHLATTER, C. Influence of solvents and adsorbents on dermal and intestinal absorption of TCCD. **Food Cosmetic Toxicology**. v. 18, p. 477-481.1980.

RAHARJO, H e LEONG, E. C. Soil-water Characteristic Curves and Flux Boundary Problems. **Unsaturated Soil Engineering Praticce ASCE**, Geotechnical Special Publication n. 68, New York, p. 88-112. 1997.

REGINATTO, C. **Bioventilação em um Solo Argiloso Contaminado com Mistura de Diesel e Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia: área de concentração: Infra-

estrutura e Meio Ambiente). Faculdade de Engenharia e Arquitetura. Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2012.

REGITANO, J.B., TORNISIELO, V.L., LAVORENTI, A., PACOVSKY, R.S., 2001. Transformation pathways of 14 C-chlorothalonil in tropical soils. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 40, p. 295–302. 2001.

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.

RESENDE, M. CURI, N. RESENDE, S.B. CORRÊA, G.F. **Pedologia – Base para distinção de ambientes**. 4º ed. Viçosa: NEPUT, 2002. 338p.

RHUE, R.D., PENNELL, K.D., RAO, P.S.C., REVE, W.H. Competitive adsorption of alkylbenzene and water vapors on predominantly mineral surfaces. **Chemosphere**. v. 18, p. 1971–1986. 1989.

RIDLEY, A.M. (1995). Discussion on ‘Laboratory Filter Paper Suction Measurements’ by Sandra L. Houston, William N. Houston, and Anne-Marie Wagner, **Geotechnical Testing Journal**, v.18(3), p. 391-396, 1995.

RISER-ROBERTS, V. **Remediation of petroleum contaminated soil: biological, physical, and chemical process**. Lewis Publishers. 542p. 1998.

RODRIGUES, N. M. **Avaliação do Efeito da Lavagem na Biodegradação de um Solo Contaminado por Óleo Diesel**. 2011. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SALTZMAN S, KLIGER L, YARON B. Adsorption-desorption of parathion as affected by soil organic matter. **Journal Agricultural Food Chemistry**. v. 20, p. 1224–1227. 1972.

SARIKAYA, Y. Blanqueo de Aceites Vegetales y Tierras de Blanqueo. **Aceites y Grasas**, p. 69-72,1994.

SCHMIDT, C. A. B. **Aplicação da Técnica de Eletrocínética em Laboratório a dois tipos de Solos Argilosos**. 2004. 333 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SCHULTZ, F. M. **Avaliação de Microrganismos com Potencial de Degradação de Diesel e Biodiesel**. 2010. Dissertação (Mestrado em Microbiologia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. 113 p.

SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEM, D.M. **Environmental Organic Chemistry**. 2ª Ed. Wiley Interscience. NY, 2003. 1313p.

SCIENCE LAB.COM - Chemicals and Laboratory Equipment. **Material Safety Data Sheet**. Disponível em: <http://www.sciencelab.com/xMSDS-Methyl_linolenate-8363>. Acesso em setembro de 2012.

SEABRA, P. N. C. **Aplicação de Biopilha na Biorremediação de Solos Argilosos Contaminados com Petróleo**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SEABRA, P. N. C. **Uso de Tensoativos na Mobilização e Biodegradação de Óleo Diesel em Solos Impactados**. 1997. Tese (Mestrado em Engenharia Química) COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 1997.

SEMPLE, K. T., REID, B. J., FERMOR, T. R. Impact of Composting Strategies on Treatment of Soils Contaminated with Organic Pollutants. **Environmental Pollution**, v. 112, pp. 269-283, 2001.

SHARMA, H. D. E REDDY, K. R. 2004. **Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment, and Emerging Waste Management Technologies**. New Jersey: John Wiley & Sons, 992 p.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/Local/SA_Splash.html>. Acesso em setembro de 2012.

SILVA, B. C. P.; VIDAL, D. M.; QUEIROZ, P. I. B. Efeito da Sorção no Transporte de Contaminantes Orgânicos em Solos Argilosos. In. **4º Congresso Brasileiro de Geotecnia REGEO**. Anais. Salvador, v.1, p. 307 – 314. 1999.

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.

SILVA, J. A. F. **Sistematização e Avaliação de Técnicas de Investigação aplicadas à caracterização e Diagnóstico de área Contaminada por Hidrocarbonetos de Petróleo**. 2002. 138 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2002.

SILVA, M. L. B. & CORSEUIL, H. X. Groundwater microbial analysis to assess enhanced BTEX biodegradation by nitrate at a gasohol-contaminated site. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 67, p. 21-27, 2012.

SILVA, M. T. M. G. **Metodologia para Determinação de Parâmetros para Solos Não Saturados Utilizando Ensaio com Umidade Conhecidos**. 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. São Paulo, Edgard Blücher, v.3, 2º ed, 1992.

SOUZA, R. A. S. **Metais Pesados e Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em Solos Após dois Anos de Aplicação de Composto de Lixo e Lodo de Esgoto**. 2009. 189 f. Tese

(Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SPOSITO, G., SKIPPER, N.T., SUTTON, R., PARK, S.H., SOPER, A.K., GREATHOUSE, J.A. Surface geochemistry of the clay minerals. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v. 96, p.3358–3364. 1999.

STRECK, E. V. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2. ed. Porto Alegre: EMATER/RS, Brasil, 2008.

SUGII, T., YAMADA, K. AND KONDOU, T. (2002) Relationship between soil-water characteristic curve and void ratio, Unsaturated Soils. Proc. **3rd Int. Conf. on Unsaturated Soils** (UNSAT 2002), Recife, Brazil (ed. Jucá, J.F.T., de Campos, T.M.P. and Marinho, F.A.M.), Lisse: Swets & Zeitlinger, Vol. 1, pp. 209-214.

TAN, K.H. Colloidal chemistry of organic soil constituents. In: TAN, K.H. **Principles of soil chemistry**. New York, Marcel Dekker, 1998.

TAO, S., XU, F.L., LIU, W.X., CUI, Y.H., COVENEY JR., R.M. A chemical extraction method for mimicking bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to wheat grown in soils containing various amounts of organic matter. **Environmental Science and Technology**. v. 40, p. 2219-2224. 2006.

TEDESCO, M. J.; ALTHAUS, D.; GIANELLO, C. Utilização de Resíduos do Processamento de Óleo Combustível (Biodiesel) no Solo. **Biodiesel: Impacto Ambiental, Agrônômico e Atmosférico**. Porto Alegre: FEPAM, 2012.

TEDESCO, M; ANGHINONI, I; VOLKWEISS, S. J.; MIELNICZUK, J.; BOHNEN, H; GIANELLO, C; STANNL, J. G.; BIASSANI, C. A.; MEURER, E. **Apostila da Disciplina de Princípios de Fertilidade de Solos**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1992. 230 p.

TERCE, M.; CALVET, R. **Some observation on the role of Al and Fe and their hydroxides in the adsorption of herbicides by montmorillonite**. Sonderdruck Z Pflanzen – kr Pflanzenschutz Sonderheft VIII. 1977.

TGSC - The Good Scents Company. Disponível em: <<http://www.thegoodscentscopy.com/data/rw1477771.html>>. Acesso em setembro de 2012.

TOXNET – Toxicology Data Network. **Hazardous Substances Data Bank (HSDB)**. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>>. Acesso em setembro de 2012.

VANAPALLI, S.K.; FREDLUND, D.G.; PUFAHL, D.E. The Relationship between the Soil-Water Characteristic Curve and the Unsaturated Shear Strength of a Compacted Glacial Till. **Geotechnical Testing Journal**, Vol. 19, N° 3, p. 259-268, 1996.

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, 2010.

VIEIRA, L. S. **Manual da Ciência do Solo: com ênfase em solos arenosos**. 2° Ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres Ltda, 1975.

VIVIAN, J. B. **Utilização do Método do Papel Filtro para a Determinação das Curvas Características de um Solo Coluvionar Não Saturado Contaminado com óleo Diesel**. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

VON WEDEL, R. **Technical Handbook for Marine Biodiesel**. 2a ed. National Renewable Energy Laboratory - U.S. Department of Energy. 1999.

WANG, Y., BRYAN, C., XU, H., GAO, H. Nanogeochemistry: geochemical reactions and mass transfers in nanopores. **Geology**. v. 31, p. 387–390. 2003.

WAYCHUNAS, G.A.; KIM, S.C.; BANFIELD, J.F. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. **Journal of Nanoparticles Research**. v. 7, p. 409–433. 2005.

WEBBER JR, W.J., YU, W.H.H., Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 31, p. 149-165. 1998

WEISSENFELS, W.D.; KLEWER, H.; LANGHOFF, J. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by Soils Particles: Influence on Biodegradability and Biototoxicity. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 36, p. 689-696, 1992.

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.

WIEBE, B.J. **The Effect of Confining Pressure, Temperature and Suction on the Shear Strength and Stiffness of Unsaturated Buffer**. 1996. 266 f. Master's Thesis – University of Manitoba, Canadá, 1996.

WU, S.C.; GSCHWEND, P.M. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds onto natural sediments and soils. **Environmental Science and Technology**. v. 20, p. 717-725. 1986.

YARON, B., DROR, Y., GRABER, E.R., GERSTL, Z., FINE, P., JARSJO, J. Behavior of Volatile Organic Liquid Mixtures in the Soil Environment. In: **Soil and Aquifer Pollution**, Ch. 3. (H. Rubin, N. Narkis, and J. Carberry, eds.); Springer-Verlag Publishers, pp. 37-58. 1998.

YARON, B.; DROR, I.; BERKOWITZ, B. **Soil-Subsurface Change - Chemical Pollutant Impacts**. Springer, 378 p. 2012.

YARON, B.; SALTZMAN, S. Soil-parathion surface interactions. **Residue Review**. v. 69, p. 1–34. 1978.

ZANG, Z. F., ZHONG, L., WHITE, M. D., SZECSODY, J. E. Experimental Investigation of the Effective Foam Viscosity in Unsaturated Porous Media. **Vadose Zone Journal**. v. 11, p. ???, 2012.

ZARTH, C. S. P. **Reações Químicas em Óleo de Soja Utilizando Celadonita**. 2008. 134 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

ZYTNER, R.G Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes to various media. **Journal of hazardous Materials**. v.38. p. 113-126. 1994.