

VIVIANE VENTURA GUARACHO

**REMEDIAÇÃO ELETROKINETICA DE CHUMBO E NÍQUEL
EM SOLOS DE LANDFARMING DE REFINARIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria José Jerônimo de Santana Ponte.

CURITIBA

2005

VIVIANE VENTURA GUARACHO

**REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA DE CHUMBO E NÍQUEL
EM SOLOS DE LANDFARMING DE REFINARIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria José Jerônimo de Santana Ponte.

CURITIBA

2005

Aos meus pais, Maria e Raul, pelo incentivo de estudar,
pelas orações e palavras de carinho;
Ao Adriano pela paciência, carinho, companheirismo e força;
Ao Matheus pelos meus momentos de ausência.
Muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a autora agradece a Deus por sua vida e por todos os acontecimentos e presentes que Ele lhe tem proporcionado.

À Prof^ª Dr^ª Maria José Jerônimo de Santana Ponte, pela orientação, pelas sugestões e pela dedicação durante todas as fases do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pelas valiosas sugestões que muito enriqueceram este trabalho.

Ao Prof. Dr. Anselmo Chaves Neto, por seus importantes esclarecimentos em estatística.

À Universidade Federal do Paraná e o Laboratório de Tecnologia Ambiental, pela infra-estrutura concedida para a realização da pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Mecânica (PG-Mec) pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pela concessão de bolsa de mestrado e taxa de bancada vinculada ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH 24 – ANP/MCT).

Ao meu marido Adriano, pelo carinho, compreensão, companheirismo, incentivo e apoio em tudo que faço.

Ao meu filho Matheus, pela paciência que teve (apesar da sua pouca idade de dois anos) de esperar e de se conformar em adiar inúmeras vezes as nossas brincadeiras.

Aos meus pais, Maria e Raul, pelo amor; pelo apoio e incentivo; pelas orações e força nos momentos de dificuldade.

À minha irmã, Patricia, por estar presente em todos os momentos da minha vida com palavras de conforto e carinho.

Aos amigos do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) pela amizade e por todo auxílio prestado. Em especial à Nice e a Patrícia por ajuda importante para realização deste trabalho.

A todos aqueles que, eventualmente, não tenham sido acima citados, mas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a concretização deste trabalho.

A coisa importante é não parar de
questionar. A curiosidade tem suas
próprias razões para existir.
Nunca perca a sagrada
curiosidade.

Albert Einstein

SUMÁRIO

| | |
|--|--------------|
| AGRADECIMENTOS | II |
| LISTA DE FIGURAS | VII |
| LISTA DE TABELAS | X |
| LISTA DE SIGLAS | XII |
| LISTA DE SÍMBOLOS | XIV |
| RESUMO | XVIII |
| ABSTRACT | XIX |
| 1. INTRODUÇÃO | 20 |
| 1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO..... | 20 |
| 1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO..... | 23 |
| 1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO..... | 23 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 25 |
| 2.1. METAIS PESADOS..... | 25 |
| 2.2. CHUMBO..... | 27 |
| 2.2.1. <i>Exposição Ambiental e Efeitos na Saúde</i> | 28 |
| 2.2.2. <i>Propriedades Químicas</i> | 28 |
| 2.3. NÍQUEL..... | 29 |
| 2.3.1. <i>Exposição Ambiental e Efeitos na Saúde</i> | 30 |
| 2.3.2. <i>Propriedades Químicas</i> | 31 |
| 2.4. LEGISLAÇÃO E PARÂMETROS PARA O CHUMBO E NÍQUEL..... | 32 |
| 2.5. LANDFARMING..... | 36 |
| 3. TÉCNICA DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA | 39 |
| 3.1. DESCRIÇÃO..... | 39 |
| 3.2. FENÔMENOS ELETROCINÉTICOS..... | 42 |
| 3.3. CONDIÇÕES PARA USO DA TÉCNICA..... | 45 |
| 3.4. REVISÃO DA LITERATURA..... | 45 |
| 3.5. LIMITES DE METAIS PESADOS NO SOLO..... | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 48 |
| 4.1. MATERIAIS..... | 48 |
| 4.1.1. Equipamentos | 48 |
| 4.1.2. Reator Eletroquímico..... | 49 |
| 4.1.3. Sistema Solução Contaminante-Sólido | 50 |
| 4.2. MÉTODOS..... | 51 |
| 4.2.1. Planejamento Experimental | 51 |
| 4.2.2. Planejamento Composto Central (PCC)..... | 52 |
| 4.2.3. Análise Estatística | 60 |
| 4.2.3.1. Estimativa dos Parâmetros dos Modelos Matemáticos | 60 |
| 4.2.3.1.1. Método dos Mínimos Quadrados | 60 |
| 4.2.3.1.2. Análise da Variância (ANOVA)..... | 61 |
| 4.2.4. Realização dos Experimentos | 67 |
| 4.2.4.1. Determinação da Concentração | 68 |
| 4.2.4.1.1. CHUMBO | 68 |
| 4.2.4.1.2. NÍQUEL..... | 70 |
| 4.2.4.2. Determinação do pH..... | 71 |
| 4.2.5. Tratamento Preliminar dos Dados..... | 71 |
| 5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS | 72 |
| 5.1. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO ÍON CHUMBO | 72 |
| 5.1.1. Resultados Obtidos | 72 |
| 5.1.2. Ajuste da Eficiência de Remoção como Função das Variáveis..... | 74 |
| 5.1.3. Análise da Eficiência de Remoção | 77 |
| 5.1.4. Variação da Concentração em função do Tempo | 78 |
| 5.1.5. Variação do pH em função do Tempo..... | 79 |
| 5.2. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO ÍON NÍQUEL | 87 |
| 5.2.1. Resultados Obtidos | 87 |
| 5.2.2. Ajuste da Eficiência de Remoção como Função das Variáveis..... | 88 |
| 5.2.3. Análise da Eficiência de Remoção | 92 |
| 5.2.4. Variação da Concentração em função do Tempo | 93 |
| 5.2.5. Variação do pH em função do Tempo..... | 94 |
| 5.3. ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA..... | 100 |
| 5.3.1. Eficiência de Remoção (R) do Íon Chumbo | 101 |
| 5.3.1.1. Eficiência de Remoção em função do Potencial..... | 101 |
| 5.3.1.2. Eficiência de remoção em função do Tempo..... | 103 |
| 5.3.1.3. Eficiência de Remoção em função da Concentração | 105 |
| 5.3.2. Eficiência de Remoção (R) do Íon Níquel | 107 |
| 5.3.2.1. Eficiência de remoção em função do Potencial | 107 |
| 5.3.2.2. Eficiência de remoção em função do Tempo..... | 109 |
| 5.3.2.3. Eficiência de remoção em função da Concentração..... | 111 |

| | |
|--|------------|
| 6. CONCLUSÕES | 113 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 115 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 117 |
| APÊNDICES | 123 |
| ANEXOS | 133 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO POTENCIAL-pH PARA O SISTEMA ÁGUA-CHUMBO A 25 °C..... | 29 |
| FIGURA 2 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO POTENCIAL-pH PARA O SISTEMA ÁGUA-NÍQUEL A 25 °C. | 31 |
| FIGURA 3 – MODELO ESQUEMÁTICO DE UM LANDFARMING. | 36 |
| FIGURA 4 – UNIDADE DE TRATAMENTO TÍPICO DE LANDFARMING. | 38 |
| FIGURA 5 – EXEMPLO DE LANDFARMING..... | 38 |
| FIGURA 6 - DIAGRAMA SISTEMÁTICO DO PROCESSO DE REMEDIAÇÃO ELETROQUÍMICA. | 40 |
| FIGURA 7 - DIAGRAMA SISTEMÁTICO DO PROCESSO DE REMEDIAÇÃO ELETROQUÍMICA A SER APLICADO EM UM SISTEMA DE LANDFARMING. | 41 |
| FIGURA 8 – EXEMPLO DE APLICAÇÃO PRÁTICA DA TÉCNICA DE REMEDIAÇÃO ELETROQUÍMICA PARA EXTRAÇÃO DE CROMO E CÁDMIO..... | 41 |
| FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE FENÔMENOS ELETROQUÍMICOS. | 42 |
| FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DE FENÔMENOS ELETROQUÍMICOS NO SOLO. | 44 |
| FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL UTILIZADA. | 49 |
| FIGURA 12 - CÉLULA DE EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA EM VISTA EXPLODIDA. | 50 |
| FIGURA 13 – DECOMPOSIÇÃO DO DESVIO EM RELAÇÃO À MÉDIA GLOBAL, $(y_i - \bar{y})$, NA SOMA DAS PARCELAS $(y_i - \hat{y}_i)$ e $(\hat{y}_i - \bar{y})$ | 62 |
| FIGURA 14 - ESQUEMA DE CORES DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM AO LONGO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA ANÁLISE DO pH. | 68 |
| FIGURA 15 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CHUMBO..... | 69 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 16 – CALIBRAÇÃO DA CURVA EAA. | 71 |
| FIGURA 17 - VALORES OBSERVADOS E PREDITOS PELA EQUAÇÃO [18]. | 76 |
| FIGURA 18 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA A EQUAÇÃO [18]. | 76 |
| FIGURA 19 - CONCENTRAÇÃO PARA ÍON CHUMBO (ppm) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h). | 78 |
| FIGURA 21 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÍON CHUMBO; 4250 ppm: (a) 10 V e (b) 20 V. | 82 |
| FIGURA 22 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÍON CHUMBO; 2000 ppm e 15 V. | 83 |
| FIGURA 23 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON CHUMBO; 5000 ppm e 15 V. | 84 |
| FIGURA 24 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON CHUMBO; 3500 ppm: (a) 5 V, (b) 15 V e (c) 25 V. | 85 |
| FIGURA 25 - VALORES OBSERVADOS E PREDITOS PELA EQUAÇÃO [21]. | 91 |
| FIGURA 26 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA A EQUAÇÃO [21]. | 91 |
| FIGURA 27 - CONCENTRAÇÃO PARA ÍON NÍQUEL (ppm) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h). | 93 |
| FIGURA 28 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON NÍQUEL; 800 ppm: (a) 10 V e (b) 20 V. | 95 |
| FIGURA 29 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON NÍQUEL; 1600 ppm: (a) 10 V e (b) 20 V. | 96 |
| FIGURA 30 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON NÍQUEL; 400 ppm e 15 V. | 97 |
| FIGURA 31 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON NÍQUEL; 2000 ppm e 15 V. | 98 |
| FIGURA 32 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON NÍQUEL; 1200 ppm: (a) 5V, (b) 15 V e (c) 25 V. | 99 |
| FIGURA 33 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ppm) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h) PARA O ÍON CHUMBO: (a) E = -2; (b) E = 0; (c) E = 2. | 101 |

- FIGURA 34 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ppm) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (E) PARA O ÍON CHUMBO: (a) $t = -2$; (b) $t = 0$; (c) $t = 2$ 103
- FIGURA 35 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (V) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h) PARA O ÍON CHUMBO: (a) $C = -2$; (b) $C = 0$; (c) $C = 2$ 105
- FIGURA 36 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ppm) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h) PARA O ÍON NÍQUEL: (a) $E = -2$; (b) $E = 0$; (c) $E = 2$ 107
- FIGURA 37 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ppm) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (V) PARA O ÍON NÍQUEL: (a) $t = -2$; (b) $t = 0$; (c) $t = 2$ 109
- FIGURA 38 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (V) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h) PARA O ÍON NÍQUEL: (a) $C = -2$; (b) $C = 0$; (c) $C = 2$ 111

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 – LOCALIZAÇÃO DAS REFINARIAS DA PETROBRÁS E SUAS CAPACIDADES..... | 21 |
| TABELA 2 – VALORES ORIENTADORES, DE ALERTA E DE INTERVENÇÃO PARA SOLOS E PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DE SÃO PAULO..... | 33 |
| TABELA 3 – NOVA LISTA DA HOLANDA. | 34 |
| TABELA 4 – CONCENTRAÇÃO MÁXIMA PERMITIDA DE METAIS EM SOLOS AGRÍCOLAS, TRATADOS COM LODO DE ESGOTO, EM DIVERSOS PAÍSES. | 35 |
| TABELA 5 - TEOR MÁXIMO DE METAIS PARA SOLO AGRÍCOLA, CONFORME CTC..... | 47 |
| TABELA 6 - TEOR MÁXIMO DE METAIS PARA SOLO AGRÍCOLA, CONFORME NORMA 40 CFR 503/93..... | 47 |
| TABELA 7 – APRESENTAÇÃO DOS VALORES DAS COMPOSIÇÕES QUE CONSTITUEM AS SOLUÇÕES DE TRABALHO..... | 51 |
| TABELA 8 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO..... | 56 |
| TABELA 9 – CODIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA O CHUMBO. | 57 |
| TABELA 10 – CODIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA O NÍQUEL..... | 57 |
| TABELA 11 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO CODIFICADA PARA O CHUMBO. ... | 57 |
| TABELA 12 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO CODIFICADA PARA O NÍQUEL..... | 58 |
| TABELA 13 - TABELA DE ANÁLISE DA VARIÂNCIA (ANOVA)..... | 64 |

| | |
|--|-----|
| TABELA 14 – COMPRIMENTO DE ONDA..... | 69 |
| TABELA 15 – RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO PARA O ÍON CHUMBO..... | 73 |
| TABELA 16 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO [16]. | 74 |
| TABELA 17 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO [17]. | 75 |
| TABELA 18 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO [18]. | 75 |
| TABELA 19 – RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO PARA O ÍON NÍQUEL..... | 87 |
| TABELA 20 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO [19]. | 88 |
| TABELA 21 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO [20]. | 89 |
| TABELA 22 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO [21]. | 90 |
| TABELA 23 – PARÂMETROS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO (FIGURA 15)..... | 129 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|--------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| AM | Amazonas |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| ANOVA | Análise de Variância (<i>Analyses of Variance</i>) |
| APMax | Área de Proteção Máxima |
| BA | Bahia |
| CETESB | Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (São Paulo) |
| CRA | Centro de Recursos Ambientais (Bahia) |
| CTC | Capacidade de Troca Catiônica |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DC | Corrente Direta |
| DNA | Ácido Desoxirribonucléico |
| DOE | Planejamento de Experimentos (<i>Design of Experiments</i>) |
| EAA | Espectroscopia de Absorção Atômica |
| EPA | Agência de Proteção Ambiental (Estados Unidos) |
| FRTR | <i>Federal Remediation Technologies Roundtable</i> |
| GLP | Gás Liquefeito de Petróleo |
| MCT | Ministério de Ciência e Tecnologia |

| | |
|---------|--|
| MG | Minas Gerais |
| NBR | Norma Brasileira |
| NMENV | Departamento Ambiental do Novo México (<i>New Mexico Environment Department</i>) |
| PCC | Planejamento (delineamento) do Composto Central |
| PR | Paraná |
| PVC | Policloreto de Vinila |
| RECAP | Refinaria de Capuava |
| REDUC | Refinaria Duque de Caxias |
| REFAP | Refinaria Alberto Pasqualini |
| REGAP | Refinaria Gabriel Passos |
| REMAN | Refinaria de Manaus |
| REPAR | Refinaria Presidente Getúlio Vargas |
| REPLAN | Refinaria de Paulínia |
| REVAP | Refinaria Henrique Lage |
| RJ | Rio de Janeiro |
| RLAM | Refinaria Landulpho Alves |
| RPBC | Refinaria Presidente Bernardes |
| RS | Rio Grande do Sul |
| SANEPAR | Companhia de Saneamento do Paraná |
| SP | São Paulo |
| UV | Ultravioleta |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|------------------|---|
| °C | Graus <i>Celsius</i> |
| C | Concentração do Íon (ppm) |
| C _i | Concentração Inicial do Íon (ppm) |
| C _f | Concentração Final do Íon (ppm) |
| Cd | Cádmio |
| Cr | Cromo |
| Cu | Cobre |
| e | Número de Níveis (experimento fatorial) |
| E | Potencial (Volts) |
| EDTA | Etileno Diamina Tetra-Acético |
| F | Valor da Estatística F (Distribuição F de <i>Snedecor</i>) |
| F _c | Valor da Estatística F Calculada |
| F _t | Valor da Estatística F Tabelada |
| g | Gramas |
| h | Hora |
| H ₀ | Hipótese Nula |
| H ₁ | Hipótese Alternativa |
| H ₂ O | Água |
| HP | <i>Horsepower</i> (unidade de potência) |
| k | Número de Fatores |
| Kg | Kilograma |

| | |
|------------|---|
| Kg/ha | Kilograma por Hectare |
| M^{Z+} | Representação de Íon |
| mA | Miliampère |
| mg | Miligrama |
| mL | Mililitro |
| MQ | Média Quadrática |
| MQ_{res} | Média Quadrática dos Resíduos |
| MQ_{mod} | Média Quadrática do Modelo |
| m/s | Metro por Segundo |
| mA/cm^2 | Miliampère por Centímetro Quadrado |
| mg/dm^3 | Miligrama por Decímetro Cúbico |
| mg/kg | Miligrama por Kilograma |
| mg/L | Miligrama por Litro |
| mL/h | Mililitro por Hora |
| $\mu g/L$ | Micrograma por Litro |
| $\mu g/m$ | Micrograma por Metro |
| N | Nitrogênio |
| Ni | Níquel |
| n | Número de Observações (Pontos Experimentais) |
| n_c | Número de Pontos Centrais (número onde as variáveis estão em seu valor intermediário) |
| ηm | Nanometro (comprimento de onda) |
| O | Oxigênio |
| P | Fósforo |
| p | Número de Parâmetros Estimados (no Modelo Ajustado) |
| Pb | Chumbo |

| | |
|---------------------|--|
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| ppm | Partes por Milhão |
| q | Elementos Não Nulos Fora da Diagonal Principal da Matriz $X^t.X$ |
| R | Eficiência de Remoção do Íon (%) |
| R_{Ni} | Eficiência de Remoção do Níquel (%) |
| R_{Pb} | Eficiência de Remoção do Chumbo (%) |
| R^2 | Coeficiente de Correlação Múltipla ao Quadrado |
| S | Enxofre |
| SQ | Soma Quadrática |
| SQ_{res} | Soma Quadrática dos Resíduos |
| SQ_{mod} | Soma Quadrática do Modelo |
| SQ_T | Soma Quadrática Total |
| $S_{\hat{\beta}_i}$ | Desvio Padrão da Estatística $\hat{\beta}_i$ |
| t | Estatística t de <i>Student</i> (calculada ou tabelada) |
| T | Tempo de Remediação (h) |
| V | Volts |
| X | Matriz do Modelo de Ordem $[n_x(k+1)]$ |
| X_i, X_j | Valor da Variável Codificada |
| x_i | Fatores Experimentais |
| \underline{Y} | Vetor das Respostas de dimensão u |
| Y_u | Valor da Resposta no u-ésimo Experimento |
| y_i | Valor Observado |
| \bar{y} | Média Global |
| \hat{y}_i | Valor Previsto (predito) |
| Zn | Zinco |

SÍMBOLOS GREGOS

| | |
|---------------------------|---|
| ΔE | Varição de Potencial |
| ΔH | Gradiente Hidráulico |
| Σ | Somatória |
| α | Nível de Significância do Teste de Hipótese |
| α_1 | Ponto Axial do Experimento (número onde as variáveis estão no nível mais baixo ou mais alto assumido pelas variáveis durante os experimentos) |
| $\underline{\beta}$ | Vetor dos Parâmetros de dimensão k+1 |
| β_i | Coeficiente da Variável X_i na Equação Empírica de Ajuste |
| β_{ii} | Coeficiente do Termo de Segunda Ordem na Equação de Ajuste |
| β_{ij} | Coeficiente do Termo Correspondente à Interação entre as Variáveis X_i e X_j |
| $\hat{\beta}_i$ | Estatística β_i |
| $\underline{\varepsilon}$ | Vetor dos Erros de dimensão u |
| ε_u | Erro Aleatório para u-ésimo Experimento |
| v | Número de Graus de Liberdade |
| v_r | Número de Graus de Liberdade da Soma Quadrática Residual |
| v_R | Número de Graus de Liberdade da Soma Quadrática devida à Regressão |
| σ^2 | Variância da Distribuição de Probabilidade Normal |

RESUMO

Em muitas áreas no mundo, o solo tem sido seriamente contaminado, devido às práticas de disposição inadequadas e atividades industriais poluentes. O solo poluído torna-se uma ameaça ao meio ambiente por apresentar substâncias tóxicas, entre estas substâncias podemos citar os metais pesados. É importante considerar que os metais, além de causar danos ao meio ambiente, também oferecem sérios riscos à saúde humana. Como alternativa para solucionar esta ameaça, técnicas são desenvolvidas na tentativa de extrair estes contaminantes do solo, sendo uma delas a técnica da remediação eletrocinética, que tem sido considerada promissora porque apresenta um excelente potencial de recuperação de locais contaminados por metais pesados. Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho da técnica de remediação eletrocinética para remoção dos metais pesados, chumbo e níquel, com composições destes metais na ordem das encontradas nos solos de landfarming de refinarias. O solo foi simulado utilizando areia contaminada com nitrato de chumbo e sulfato de níquel e introduzido no interior do reator com concentrações previamente estabelecidas. Para uma redução nos custos experimentais deste trabalho foi utilizada uma técnica de planejamento estatístico. Foram alterados parâmetros como: concentração dos íons, potencial aplicado e tempo. Buscando uma função resposta para eficiência de remoção do íon chumbo (Pb) e para o íon Níquel (Ni).

Palavras-chave: chumbo, níquel, remediação eletrocinética, solos landfarming.

ABSTRACT

In many areas in the world, the ground has been seriously contaminated, had to practical of inadequate disposal and pollutant industrial activities. This polluted soil becomes a threat to the environment for presenting toxical substances, between these substances we can cite the heavy metals. It is important to consider that metals, besides causing damages to the environment, also offer serious risks to the human being health. As a alternative to solve this threat, new techniques are developed in the attempt to extract these contaminants from the ground, being one of them the technique of electrokinetic remediation, which has been considered promising because it presents an excellent potential of recovery of places contaminated by heavy metals. This way, the objective of this work is to evaluate the performance of the technique of electrokinetic remediation for removal of heavy metals, Lead and Nickel, with composition of these metals in the order of the found in ground of landfarming from refineries. The ground was simulated using contaminated sand with lead nitrate and nickel sulfate and introduced in the interior of the reactor with concentrations previously established. For a reduction in the experimental costs of this work, one technique of statistical planning was used. Parameters were modified as: concentration of ions, applied potential and time. Aiming, a response function for remotion efficiency of the lead ion and the nickel ion.

Key words: lead, nickel, electrokinetic remediation, landfarming.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

O petróleo na forma em que é encontrado na natureza não tem aplicação comercial, são necessários investimentos na construção de oleodutos, gasodutos, estações coletoras de petróleo, instalações para o tratamento, para a separação da água, óleo e gás, além de terminais petrolíferos, para que o petróleo chegue até as refinarias e se transforme em derivados para o consumo final.

Na refinaria é preciso destilá-lo para se obter seus derivados (gasolina, diesel, GLP, querosene para iluminação e aviões a jato, óleos combustíveis e lubrificantes, solventes, parafinas e muitos outros), por diversos processos de refino e tratamento.

A quantidade de cada derivado depende das características do petróleo utilizado, da matéria prima e das características da refinaria.

Com petróleos mais leves, será maior a produção de gasolina, gás e nafta, enquanto os petróleos mais pesados originam maiores volumes de gás combustível e asfalto. O óleo diesel e o querosene são considerados produtos médios.

A Petrobras montou um parque de refino com unidades operacionais que atendem as necessidades internas de consumo no país, tendo como objetivo principal criar uma infra-estrutura de produção e abastecimento de derivados como suporte para o desenvolvimento industrial do Brasil. Estas unidades de refino estão localizadas de maneira estratégica nas regiões de maior consumo, conforme apresentado na Tabela 1.

TABELA 1 – LOCALIZAÇÃO DAS REFINARIAS DA PETROBRÁS E SUAS CAPACIDADES.

| Refinaria | Localização | Capacidade Instalada [barris/dia] | Volume de Petróleo Refinado ^(a) [barris/ano] |
|------------------|-----------------------------|--|--|
| REPLAN | Paulínea – SP | 360.000 | 90.127.790 |
| RLAM | São Francisco do Conde – BA | 307.000 | 78.310.768 |
| REVAP | São José dos Campos – SP | 226.000 | 76.269.695 |
| REDUC | Duque de Caxias – RJ | 242.000 | 41.930.422 |
| REPAR | Araucária – PR | 196.000 | 46.342.556 |
| REFAP | Canoas – RS | 189.000 | 5.680.439 |
| RPBC | Cubatão – SP | 170.000 | 51.643.493 |
| REGAP | Betim – MG | 151.000 | 43.094.580 |
| RECAP | Mauá – SP | 53.000 | 12.670.319 |
| REMAN | Manaus – AM | 46.000 | 16.643.965 |
| Total | | 1.940.000 | 462.714.027 |

FONTES: Tabela construída com base em informações PETROBRAS e ANP.

NOTA: ^(a) Volume de petróleo refinado nacional – ano de 2004.

O petróleo consiste basicamente de uma mistura complexa de hidrocarbonetos dos mais diferentes pontos de ebulição, contendo ainda, em pequenas proporções, compostos orgânicos oxigenados, nitrogenados, sulfurados, organo-metálicos, água, sais minerais e areia que são consideradas impurezas do petróleo.

A mistura de hidrocarbonetos compreende desde aqueles de baixo ponto de ebulição que são gasosos à temperatura ambiente, até os de elevado ponto de ebulição que são sólidos à temperatura ambiente. Esta mistura apresenta-se na forma líquida, devido à predominância dos compostos líquidos, que mantêm os gases e sólidos em solução.

No petróleo pode ocorrer a predominância de um tipo de hidrocarboneto sobre os demais; o tipo predominante define a base do petróleo, que pode ser parafínica, naftênica, aromática ou mista.

Durante o processo de refino do petróleo uma série de efluentes são gerados, em consequência da necessidade de processamento de mais e mais petróleo, decorre a formação de mais resíduos.

Estes resíduos (lamas oleosas) resultantes do processo petroquímico têm um alto teor de hidrocarbonetos derivados do petróleo, principalmente alcanos e parafinas de 1 a 40 átomos de carbono, juntamente com cicloalcanos e componentes aromáticos (OVERCASH e PAL¹, *apud* MARIN *et al.*, 2005), desta maneira é um resíduo potencialmente perigoso.

A disposição destes resíduos, geralmente, acarreta riscos relativos ao meio ambiente devido às suas características, principalmente a incineração e a disposição em aterros. A primeira apresenta problemas de poluição atmosférica e custo elevado que tende a aumentar devido às constantes mudanças na legislação ambiental e à política de licenciamento para as unidades de incineração (CARVALHO *et al.*, 1995). O uso de aterros, ao longo do tempo, implica em riscos para corpos hídricos e para saúde pública, além de dificuldades operacionais e custos, sendo uma solução problemática.

Porém, quando se trata de resíduos passíveis de biodegradação, a disposição final pode ser realizada, de maneira segura e econômica, utilizando o *landfarming*.

O *landfarming* é um sistema de tratamento frequentemente escolhido para tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo porque é de custo relativamente baixo e alto potencial de sucesso (HARMSSEN², *apud* MARIN *et al.*, 2005; CARVALHO *et al.*, 1995).

Este é um processo considerado biotecnológico, pois utiliza a população microbiana do solo para degradação dos poluentes orgânicos.

Para obter melhor desempenho no *landfarming* a toxicidade deve ser avaliada, além do nível de metais pesados presentes nos resíduos oleosos (ALMEIDA e CARVALHO, 1994), considerando que os metais pesados residuais do processamento do petróleo permanecerão nas lamas oleosas, pois não são decompostos pelos microorganismos no *landfarming*, sendo assim permanecem no resíduo como um passivo.

¹ OVERCASH, M.R.; PAL, D. Design of land treatment system for industrial wastes: theory and practice. *Annu. Arbor Sci.*, p. 159–219, 1979.

² HARMSSEN, J. Possibilities and limitations of landfarming for cleaning contaminated soils. In: Ifenbuttel, R.F.H. (Ed.), 1991, *On-site bioremediation process for xenobiotic and hydrocarbons treatment*. Butterworth-Hetmann, Stoneham, MA, p. 255–272.

A técnica de remediação eletrocinética tem sido considerada uma boa alternativa para remoção de metais em solos contaminados. Pode ser utilizada tanto *in-situ* como *ex-situ* e, essencialmente envolve a aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade, na ordem de mA/cm², ou uma diferença de potencial elétrico, na ordem de poucos volts por centímetro (V/cm²), entre placas de eletrodos, promovendo a remoção dos metais (REDDY e CHINTHAMREDDY, 1999; LI *et al.*, 1997; YEUNG *et al.*, 1997b; LI *et al.*, 1996; ACAR e ALSCHAWABKEH, 1993).

Por esta razão, optou-se avaliar o desempenho da técnica de remediação eletrocinética para remoção dos metais pesados chumbo (Pb) e níquel (Ni) simulando um sistema de *landfarming* de petroquímica.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho da técnica de remediação eletrocinética para remoção dos metais pesados chumbo (Pb) e níquel (Ni) em um leito de areia, alterando parâmetros do processo como: concentração do íon metálico, potencial aplicado no reator e tempo de remediação, utilizando uma unidade projetada e construída segundo YEUNG (1997).

A fim de se verificar a influência destas variáveis, foi utilizada a técnica de planejamento composto central (PCC), buscando como função resposta à eficiência de remoção (R) dos íons metálicos chumbo (Pb) e níquel (Ni).

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Buscando uma melhor compreensão, o trabalho foi dividido em capítulos conforme segue:

- Capítulo 2 - Fundamentação Teórica.

As informações sobre metais pesados e seus efeitos no meio ambiente e na saúde humana e, mais especificamente, sobre o Chumbo e o Níquel, são tratadas neste capítulo. Além de uma breve revisão sobre o tratamento *landfarming*.

- Capítulo 3 - A Técnica de Remediação Eletrocinética.

Neste capítulo estão descritos os conceitos básicos do tratamento eletroquímico de solos e os fenômenos eletrocinéticos envolvidos no processo. Faz parte deste capítulo uma revisão bibliográfica sobre estudos já realizados de remoção de metais pesados de solos e os custos da técnica são apresentados.

- Capítulo 4 - Materiais e Métodos.

São apresentados, neste capítulo, os materiais e a metodologia experimental utilizados, a fim de compreender melhor o processo de remediação, bem como o planejamento experimental realizado e o tratamento preliminar dos dados.

- Capítulo 5 - Apresentação e Análise dos Resultados.

Os resultados experimentais são apresentados e discutidos.

- Capítulo 6 - Conclusões.

- Capítulo 7 - Sugestões para Trabalhos Futuros.

CAPÍTULO 2

Neste capítulo são apresentadas algumas informações sobre metais pesados e seu efeito no meio ambiente e na saúde humana, mais especificamente, sobre o chumbo e o níquel. Além de uma breve revisão sobre o tratamento *landfarming*.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. METAIS PESADOS

Os metais pesados são elementos químicos metálicos, de peso atômico relativamente alto, que em concentrações elevadas são muito tóxicos à vida. A denominação “metais pesados” deve-se basicamente ao fato destes metais apresentarem elevado peso atômico e não necessariamente pela sua densidade.

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002).

Os despejos de resíduos industriais são as principais fontes de contaminação das águas dos rios com metais pesados. As indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro e de plástico PVC (vinil), entre outras, utilizam diversos metais em suas linhas de produção e acabam lançando parte deles nos cursos de água.

Outra fonte importante de contaminação do ambiente por metais pesados são os incineradores de lixo urbanos e industriais, que provocam a sua volatilização e formam cinzas ricas em metais, principalmente mercúrio, chumbo e cádmio.

Os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente apresenta-se em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos, formando minerais em rochas. Quando lançados na água como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais.

Uma vez que os rios deságuam no mar, estes poluentes podem alcançar as águas salgadas e, em parte, depositar-se no leito oceânico. Além disso, os metais contidos nos tecidos dos organismos vivos que habitam os mares acabam também se depositando, cedo ou tarde, nos sedimentos, representando um estoque permanente de contaminação para a fauna e a flora aquáticas.

Estas substâncias tóxicas também se depositam no solo ou em corpos d'água de regiões mais distantes, graças à movimentação das massas de ar.

O solo possui uma grande capacidade de retenção de metais pesados, porém, se essa capacidade for ultrapassada, os metais em disponibilidade no meio penetram na cadeia alimentar dos organismos vivos ou são lixiviados, colocando em risco a qualidade do sistema de água subterrânea. A retenção desses metais no solo podem se dar de diferentes formas, já que os argilominerais possuem sítios negativos onde os metais são adsorvidos por forças eletrostáticas (MATOS *et al.*, 1996).

Assim, os metais pesados podem se acumular em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar do homem.

A maioria dos organismos vivos só precisa de alguns poucos metais e em doses muito pequenas. Tão pequenas que costumamos chamá-los de micronutrientes, como é o caso do zinco, do magnésio, do cobalto e do ferro (constituente da hemoglobina). Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações-limite.

Já o chumbo, o mercúrio, o cádmio, o cromo e o arsênio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Tampouco desempenham funções, nutricionais ou bioquímicas, em microorganismos, plantas ou animais. Ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração (GREENPEACE, 2004).

2.2. CHUMBO

O chumbo é um metal cinza-azulado, brilhante, mole, muito maleável, dúctil, insolúvel em solventes orgânicos usuais não se dissolvendo praticamente também na água e um fraco condutor de eletricidade. É muito resistente à corrosão, mas torna-se opaco quando exposto ao ar. É um elemento calcófilo (afinidade com o enxofre) e por isso, isolado ou combinado com outros metais, forma diversos minerais sulfetados (KREUSCH, 2005).

A contaminação de solos com Pb é um processo cumulativo praticamente irreversível aumentando, assim, os teores desse metal na superfície do solo, indicando uma disponibilidade de absorção do mesmo pelas raízes das plantas (ADRIANO³, *apud* DUARTE, 2000).

Os níveis naturalmente presentes de chumbo no solo encontram-se no intervalo de 10 a 70 mg/kg (WHO, 1995). Sendo assim, o teor de chumbo nos solos varia de região a região, onde em vias de tráfego intenso e de indústrias, os teores de chumbo são bem mais elevados que aqueles encontrados em áreas isoladas (Larini⁴, *apud* KREUSCH, 2005).

A adsorção do chumbo é um processo potencialmente importante para a redução da disponibilidade do metal. Devido ao processo de adsorção ser essencialmente irreversível, a presença de uma fonte adsorvente no solo também pode acarretar reduções na disponibilidade do chumbo. Os óxidos de manganês têm sido reconhecidos como fontes adsorventes para o chumbo (PAOLIELLO e CHASIN⁵, *apud* PASSOS, 2004).

Nas plantas superiores, o chumbo está associado à parede celular. Parte do metal que passa para a célula da raiz da planta pode combinar-se com novos materiais da parede celular e, em seguida, ser removido do citoplasma para a parede da célula. Existem evidências de que há pouca translocação do chumbo remanescente nas células da raiz para outras partes da planta, pois os níveis desse metal encontrados no broto e no tecido foliar são geralmente muito menores do que naquela parte da planta. A captação foliar do chumbo ocorre, mas numa extensão muito pequena (WHO, 1995).

³ ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. New York: Springer-Verlag, 533p., 1986.

⁴ LARINI. Índices Biológicos de Exposição ao Chumbo, 1993. Disponível em: <<http://portalteses.cict.fiocruz.br>>. Acesso em: 24 nov. 2004.

⁵ PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. .A. M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. Salvador: CRA, Série Cadernos de Referência Ambiental do CRA, v. 3, 2001.

2.2.1. Exposição Ambiental e Efeitos na Saúde

O chumbo, pertencente ao grupo dos metais pesados, é introduzido no organismo animal através da inspiração e ingestão. Depois de absorvido, o chumbo segue o metabolismo do cálcio, competindo com este, se depositando nos tecidos corpóreos, preferencialmente nos ossos e causando uma doença denominada saturnismo ou plumbismo. Apesar de qualquer ser vivo estar suscetível ao saturnismo, essa doença é tipicamente ocupacional e compromete o funcionamento dos rins, sistema nervoso e produção de hemoglobinas, além de outros efeitos (MACHADO, 2002).

O Pb interfere em funções celulares, principalmente pela formação de complexos com ligantes do tipo S, P, N e O, o sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados críticos para o Pb, devido a desmielinização e à degeneração dos axônios, prejudicando funções psicomotoras e neuromusculares, tendo como efeitos: irritabilidade, cefaléia, alucinações, interfere em várias fases da biossíntese da heme, contribuindo para o aparecimento de anemia sideroblástica (SILVA e MORAES⁶, *apud* DUARTE, 2000); altera os processos genéticos ou cromossômicos, inibindo reparo de DNA e agindo como iniciador e promotor na formação de câncer (OGA⁷, *apud* DUARTE, 2000).

Em seres humanos os teores médios no sangue são de 0,21 mg/dm³, nos ossos 3,6 a 30 ppm, no fígado 3 a 12 ppm, nos músculos 0,23 a 3,3 ppm. A quantidade média de Pb numa pessoa de 70 kg é de 120 mg (principalmente nos ossos) e a ingestão média diária é de 0,06 a 0,5 mg (ATLAS Geoquímico do Paraná, 2001).

2.2.2. Propriedades Químicas

A Figura 1, conhecido como diagrama de POURBAIX, apresenta o diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema água-chumbo a 25 °C, onde se verifica a estabilidade do chumbo.

⁶ SILVA, N. R., MORAES, E. C. F. Papel dos indicadores biológicos na avaliação da exposição ocupacional ao Chumbo. Revista Brasileira Saúde Ocupacional, v.15, n.58, p.7-15, 1987.

⁷ OGA, S. Fundamentos de toxicologia. São Paulo: Atheneu, 1996. 515p.

O chumbo metálico é estável termodinamicamente na presença de soluções neutras ou alcalinas (livres de agentes oxidantes), portanto o chumbo é encontrado em seu estado nativo na porção acima da linha (a). Apresenta uma tendência em decompor a água e formar hidrogênio em soluções ácidas sob pressão atmosférica.

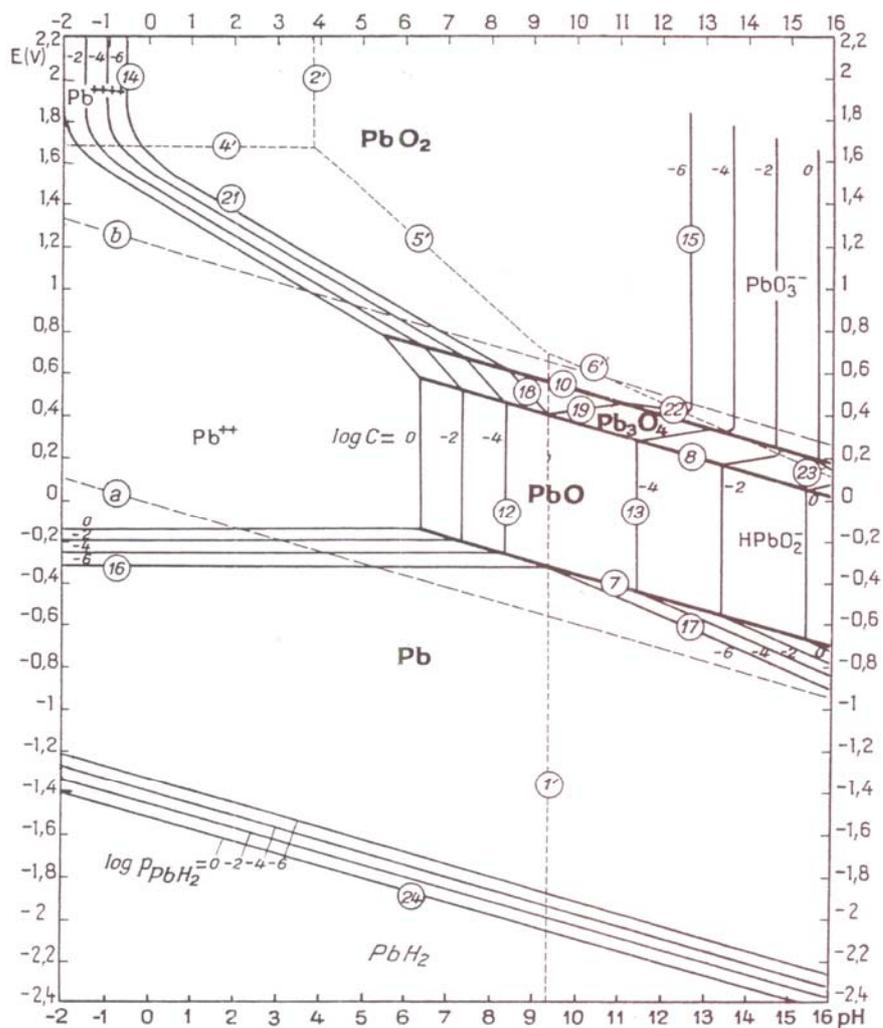


FIGURA 1 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO POTENCIAL-PH PARA O SISTEMA ÁGUA-CHUMBO A 25 °C.

FONTE: POURBAIX, 1974.

2.3. NÍQUEL

O níquel ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 75 mg/kg. É o 24º elemento em ordem de abundância.

A bioacumulação de compostos de níquel, para muitas plantas e animais, requer condições ambientais favoráveis (por exemplo, chuva ácida) que promovam a formação do Ni^{+2} e a complexação/formação de complexos com ligantes orgânicos (ácidos húmicos). Muitos compostos de níquel são relativamente solúveis com valores de pH abaixo de 6,5. O níquel existe, predominantemente, na forma de hidróxidos, que é insolúvel, para valores de pH acima de 6,7 (MERIAN⁸, *apud* PASSOS, 2004).

À temperatura normal, o níquel é um produto muito estável, praticamente inoxidável. Dissolve-se lentamente no ácido nítrico diluído com formação de óxido de azoto, gases irritantes e tóxicos; é dificilmente atacado pelos ácidos clorídrico e sulfúrico. O níquel fundido faz liga com numerosos metais. É um metal estratégico que encontra aplicação na indústria galvânica e na produção de diferentes categorias de aço inoxidável e ligas de aço.

O níquel pode ser considerado um metal ligeiramente nobre, como seu domínio de estabilidade termodinâmica situada em uma pequena zona (POURBAIX, 1974).

Entre as fontes que contribuem para a elevação de níquel nos solos, estão os materiais agrícolas como os fertilizantes fosfatados que possuem uma pequena porção de níquel, a deposição atmosférica resultante da queima de combustíveis e óleos, combustão de carvão, fundição, mineração e aplicação de lodos de esgoto no solo (MALAVOLTA⁹, *apud* DUARTE, 2000).

2.3.1. Exposição Ambiental e Efeitos na Saúde

O níquel é um metal essencial para o organismo humano em baixas concentrações e tóxico em caso contrário. Os efeitos tóxicos dos compostos de níquel dependem das propriedades físico-químicas de cada composto, concentração e via de exposição. A inalação é uma via importante de exposição ao níquel e seus sais em relação a riscos à saúde humana. Está normalmente presente em tecidos humanos e sob condições de alta exposição, esse nível pode crescer significativamente.

⁸ MERIAN, E. Metals and their compounds in the environment. New York: Basel, 1991.

⁹ MALAVOLTA, E. Adubação e seu impacto ambiental. São Paulo: Produquímica Industria e Comércio Ltda., 153p. 1994.

A ocorrência de toxicidade aguda é rara. Exposição crônica pode provocar irritação de pele e olhos. Dermatite é um resultado comum à sua exposição, principalmente para mulheres. Rinite, sinusite e asma têm sido reportadas em exposição ocupacional de trabalhadores de refinarias e siderúrgicas. Há falta de evidência de carcinogenicidade através da inalação de metal níquel presente em poeiras (CETESB, 2001).

2.3.2. Propriedades Químicas

A Figura 2 mostra a estabilidade do elemento níquel em função do potencial de equilíbrio e do pH para um sistema água-níquel a 25 °C. De acordo com este diagrama, a resistência à corrosão do níquel depende do pH e da presença de agentes oxidantes.

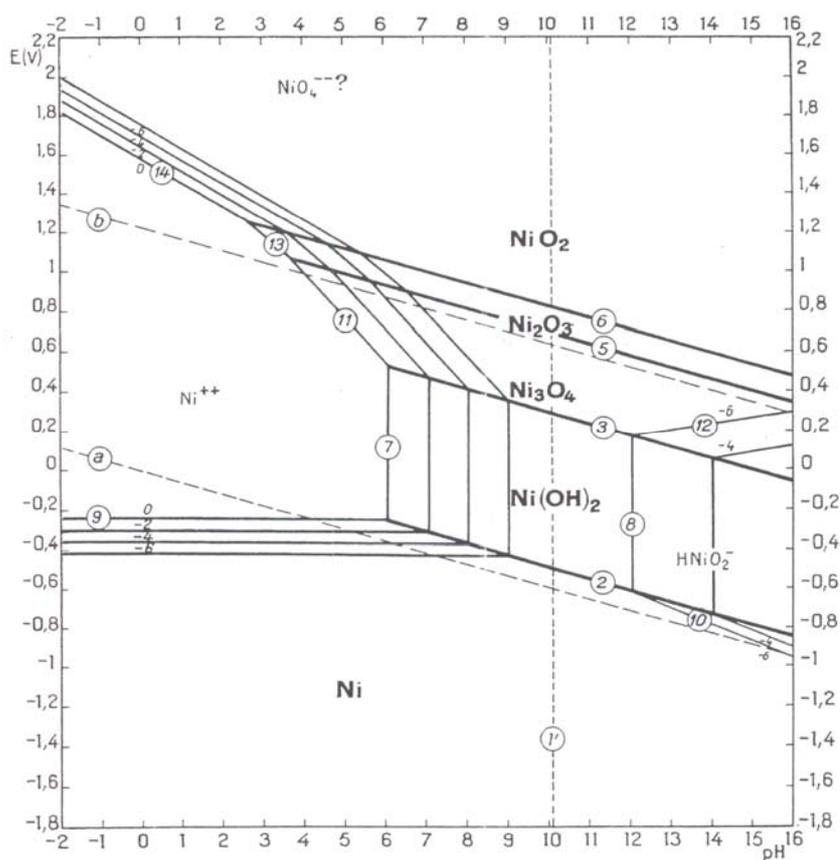


FIGURA 2 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO POTENCIAL-PH PARA O SISTEMA ÁGUA-NÍQUEL A 25 °C.

FONTE: POURBAIX, 1974.

2.4. LEGISLAÇÃO E PARÂMETROS PARA O CHUMBO E NÍQUEL

O solo atua freqüentemente como um “filtro”, tendo a capacidade de depuração e imobilizando grande parte das impurezas nele depositadas. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo, devido ao efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, à aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e à disposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos (MOREIRA-NODERMANN¹⁰, *apud* CETESB, 2001).

Em função das características do solo, a água se infiltra e atravessa os diversos substratos horizontais, classificados de acordo com seu nível de saturação de água (YOSHINAGA¹¹, *apud* CETESB, 2001), em zonas saturadas e zonas não saturadas. A água subterrânea encontra-se nas zonas saturadas; região onde os poros, fraturas ou espaços vazios da matriz sólida estão completamente preenchidos por água.

Como fazem parte do mesmo contexto, o que ocorrer com o solo repercutirá nas águas subterrâneas podendo resultar em alterações de sua qualidade. Desta forma, a migração dos poluentes através do solo, para as águas superficiais e subterrâneas, constitui uma ameaça para a qualidade dos recursos hídricos utilizados em abastecimento público, industrial, agrícola, comercial, lazer e serviços.

Diferente do que acontece com a poluição do ar e das águas, no tocante à legislação, a poluição do solo não tem uma abordagem internacional padronizada em função de sua natureza complexa e variável, sendo o solo um bem econômico de propriedade privada. Muitos fatores são responsáveis pelas diferentes abordagens em diferentes países. Entre estes se destacam o sistema legal e administrativo; as responsabilidades; as regras de propriedade do solo; os históricos industriais; os aspectos culturais e sociais, que definem as atitudes em relação aos bens a proteger; a forma de uso e ocupação do solo, incluindo as pressões de reutilização; os aspectos econômicos e a disponibilidade de recursos e tecnologias (CETESB, 2001).

¹⁰ MOREIRA-NODERMANN, L.M. A Geoquímica e o meio ambiente. *Geochimica Brasiliensis*. v. 1, n. 1, p. 89-107, 1987.

¹¹ YOSHINAGA, S. Conceitos básicos de hidrogeologia. São Paulo: CETESB (apostila de curso), 30p., 1993.

Um solo pode ser considerado “limpo” quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural. Esta concentração foi denominada como valor de referência de qualidade e estes números não serão fixados como padrões em legislação.

A tendência mundial é o estabelecimento de uma lista orientadora geral de valores de referência de qualidade, com base em análises de amostras de solo e de águas subterrâneas, de valores de alerta, com caráter preventivo e de valores de intervenção, derivados a partir de modelos matemáticos de avaliação de risco, utilizando-se diferentes cenários de uso e ocupação do solo previamente definido, considerando-se diferentes vias de exposição e quantificando-se as variáveis toxicológicas (DIAS e CASARINI¹², *apud* CETESB, 2001).

A CETESB (2001) adotou os valores orientadores, de alerta e de intervenção estabelecidos na Tabela 2, aplicando-os tanto na prevenção da poluição de solos e águas subterrâneas, como no controle de áreas contaminadas.

TABELA 2 – VALORES ORIENTADORES, DE ALERTA E DE INTERVENÇÃO PARA SOLOS E PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DE SÃO PAULO.

| Substância | Valores Orientadores | | | | | |
|------------|------------------------------|--------|-------------------|-------------|------------|--------------------------------------|
| | Solos (mg.kg ⁻¹) | | | | | Águas Subt. (µg.L ⁻¹) |
| | Referência | Alerta | Intervenção | | | |
| | | | Agrícola APMax | Residencial | Industrial | Intervenção |
| Chumbo | 17 | 100 | 200 | 350 | 1200 | 10 ^(a) |
| Níquel | 13 | 30 | 50 | 200 | 300 | 50 ^(b) |

NOTA: ^(a) Padrão de Potabilidade da Portaria 1.469 do Ministério da Saúde para Substâncias que apresentam risco à saúde. ^(b) Comunidade Econômica Européia. (CETESB, 2001).

O valor de referência de qualidade indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas a ser utilizado em ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e no controle de áreas contaminadas.

¹² DIAS, C.L.; CASARINI, D.C.P. Gerenciamento da qualidade de solos e águas subterrâneas: Relatório técnico de viagem à Holanda. São Paulo: CETESB, 50p., 1996.

O valor de alerta, indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos, será utilizado em caráter preventivo e quando excedido no solo, será exigido o monitoramento das águas subterrâneas, identificando-se e controlando-se as fontes de poluição.

O valor de intervenção indica o limite de contaminação do solo e das águas subterrâneas, acima do qual, existe risco potencial à saúde humana, e será utilizada em caráter corretivo no gerenciamento de área contaminada e quando excedido requererá alguma forma de intervenção na área avaliada, de forma a interceptar as vias de exposição, devendo ser efetuada uma avaliação de risco.

Para as águas subterrâneas, considerou-se como valor de intervenção, os padrões de potabilidade da Portaria 36 de 1990, atualizados pela Portaria 1.469 de 29 dez. 2000, ambas do Ministério da Saúde.

Para proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas, cada país adota diferentes cenários, como por exemplo:

- Holanda: multifuncionalidade do uso do solo;
- Alemanha: parques infantis, áreas residenciais, parques recreacionais e áreas industriais/comerciais;
- Inglaterra: residencial e parques públicos;
- Canadá: área agrícola, área residencial e área industrial;
- Estados Unidos: residencial e industrial.

Uma das listas de valores limite mais mencionadas na Europa é a "Nova Lista da Holanda" de 1994 que parte de um eventual efeito de dano em partes do ecossistema (SCHIANETZ, 1999). Nesta lista o menor valor é o valor de meta conforme descreve a Tabela 3. O valor de meta é definido como a concentração que pode ser desprezada quando estiver abaixo do risco para pessoas, plantas, animais e ecossistema.

TABELA 3 – NOVA LISTA DA HOLANDA.

| Substância | Solo (mg/kg resíduo seco) | | Águas Subterrâneas (µg/L) | |
|------------|------------------------------|-------------|------------------------------|-------------|
| | Meta | Intervenção | Meta | Intervenção |
| Chumbo | 85 | 530 | 15 | 75 |
| Níquel | 35 | 210 | 15 | 75 |

FONTES: SCHIANETZ, 1999.

Segundo BERTON¹³, *apud* CESTEB (2001), as espécies vegetais variam grandemente quanto a sua sensibilidade aos metais. A tolerância ou sensibilidade também pode variar dentro da espécie vegetal. Dependendo das condições microambientais, as plantas podem absorver metais em quantidade suficiente para causar danos aos tecidos ou ao seu desenvolvimento e reprodução. A capacidade de um metal causar dano às plantas é chamada de fitotoxicidade.

A concentração máxima permitida de metais em solos agrícolas tratados com lodo de esgoto, em diversos países, é apresentada na Tabela 4.

TABELA 4 – CONCENTRAÇÃO MÁXIMA PERMITIDA DE METAIS EM SOLOS AGRÍCOLAS, TRATADOS COM LODO DE ESGOTO, EM DIVERSOS PAÍSES.

| País | Elementos (mg.kg ⁻¹ solo) | | | | | |
|------------------|--------------------------------------|-----|------|-----|-----|------|
| | Cd | Cu | Cr | Ni | Pb | Zn |
| França | 2 | 100 | 150 | 50 | 100 | 300 |
| Alemanha (a) | 1,5 | 60 | 100 | 50 | 100 | 200 |
| Itália | 3 | 100 | 150 | 50 | 100 | 300 |
| Espanha | 1 | 50 | 100 | 30 | 50 | 150 |
| Reino Unido (b) | 3 | 135 | 400 | 75 | 300 | 300 |
| Dinamarca | 0,5 | 100 | 200 | 60 | 60 | 150 |
| Finlândia | 0,5 | 100 | 200 | 60 | 60 | 150 |
| Noruega | 1 | 50 | 100 | 30 | 50 | 150 |
| Suécia | 0,5 | 40 | 30 | 15 | 40 | 100 |
| Estados Unidos | 20 | 750 | 1500 | 210 | 150 | 1400 |
| Nova Zelândia | 3 | 140 | 600 | 35 | 550 | 280 |
| Canadá (Ontário) | 1,6 | 100 | 120 | 32 | 60 | 220 |

FONTE: SANEPAR, 1999.

NOTA: (a) pH > 6. Para pH < 6, Cd = 1 mg/kg e Zn = 150 mg/kg b) pH entre 6 e 7.

¹³ BERTON R.S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO O. A. Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto. Jaguariuna. EMBRAPA: Meio Ambiente, 2000.

Quando os resíduos destinam-se à degradação em áreas de biorremediação, como no caso de *landfarming*, como critério a aplicação é feita tendo em vista os teores máximos de metais indicados para solos de uso agrícolas. Desta forma, os níveis de metais presentes nos resíduos oleosos também são observados, sendo avaliadas dosagens e toxicidades (ALMEIDA e CARVALHO, 1994).

2.5. LANDFARMING

O sistema de *landfarming* pode ser definido como um processo biotecnológico para tratamento de resíduos sólidos biodegradáveis na camada reativa do solo.

Este processo utiliza microorganismos do solo para tratamento dos resíduos industriais orgânicos biodegradáveis. Para isto, é mantida uma população microbiana aderida nas partículas do solo, que é colocada em contato com o resíduo a ser degradado. A Figura 3 apresenta uma representação esquemática de um *landfarming*.

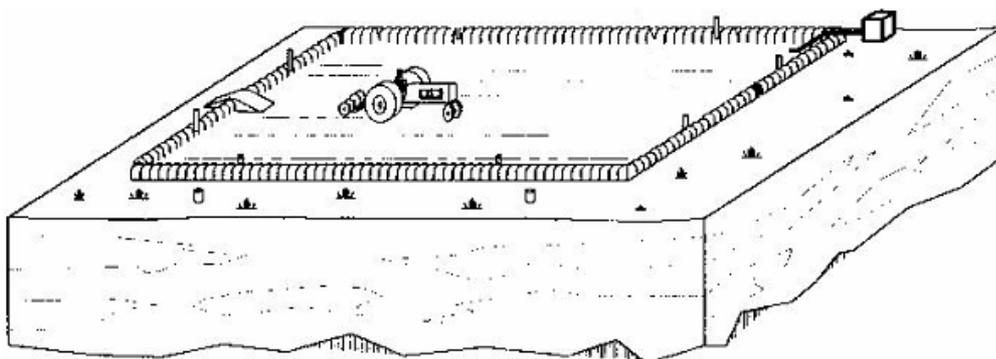


FIGURA 3 – MODELO ESQUEMÁTICO DE UM LANDFARMING.

FONTE: NMENV, 2004.

O *landfarming* geralmente é utilizado para tratar resíduos oleosos provenientes da atividade petrolífera, recebendo os seguintes resíduos:

- Lodos químico e biológico da unidade de tratamento de despejos industriais;
- Lodos da estação de tratamento de água;
- Borras oleosas, provenientes da limpeza de fundo de tanques de petróleo e de tanques da estação de tratamento de despejos líquidos industriais;
- Material flotante das lagoas;
- Água de drenagem contaminada com óleo.

No caso dos resíduos gerados nas refinarias, promove-se uma mistura entre a borra oleosa, por exemplo, e o solo, em condições favoráveis a biodegradação.

São três os requisitos básicos para que um resíduo oleoso possa ser aplicado em *landfarming*:

- Ser passível de biodegradação pela população microbiana da camada reativa do solo;
- Ser tolerado, em relação à toxicidade, pela população microbiana da camada reativa de solo;
- Possuir propriedades físicas, principalmente viscosidade, compatíveis com as operações de aplicação e incorporação no solo.

O lodo químico, gerado no tratamento primário, e removido nos flotores, é constituído, basicamente, de água, óleo, sólidos inorgânicos e metais.

O lodo biológico, produzido no processo de lodo ativado para tratamento de efluentes da unidade de tratamento de despejos industriais é constituído, em média por 70% (na base seca) de biomassa microbiana e contém metais pesados, principalmente zinco, chumbo, cromo, níquel e vanádio, estes metais sofrem processo acumulativo no solo utilizado no *landfarming* causando interferências no desempenho das bactérias e fungos.

Estes dois tipos de lodo são gerados continuamente na unidade de tratamento de despejos industriais, são removidos conjuntamente nos flotores, e podem sofrer espessamento ou não, antes de serem dispostos no *landfarming*.

A própria atividade de tratamento de resíduos líquidos de uma indústria petrolífera, além das gerações contínuas de resíduo oleoso devido à limpeza da grade de contenção de sólidos grosseiros e de lodos químicos e biológicos, gera borras oleosas que se sedimentam no separador de água e óleo, no tanque de equalização e no tanque-pulmão. Estas borras oleosas, resultantes da limpeza de fundo destes tanques, são constituídas de sólidos sedimentados e de óleo e, ainda, contém metais pesados, apresentando toxicidade variada para os microorganismos do solo.

Para o projeto e operação do tratamento *landfarming* deve-se observar o estabelecido na norma ABNT NBR 13.894 - "Tratamento no solo (*landfarming*)".

Na Figura 4 verifica-se uma unidade típica de tratamento *landfarming*, considerando alguns pontos de projeto.

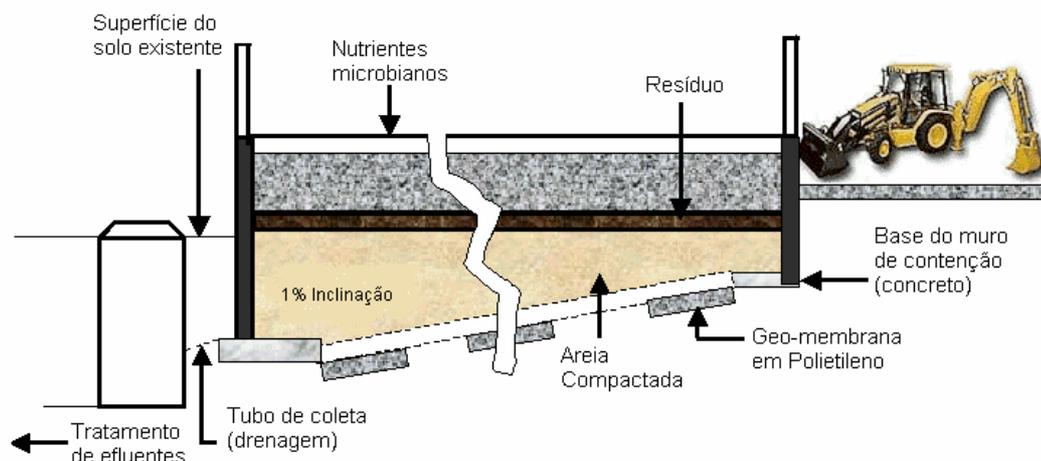


FIGURA 4 – UNIDADE DE TRATAMENTO TÍPICO DE LANDFARMING.

FONTE: FRTR, 2005.

A Figura 5 apresenta um exemplo de uso de *landfarming* para tratamento de resíduos orgânicos biodegradáveis, principalmente borras oleosas, oriundas da linha vermelha.

No Apêndice 1 encontram-se fotos do tratamento *landfarming* da Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) localizada em Araucária (PR), realizadas em visita técnica em 08 out. 2004.



FIGURA 5 – EXEMPLO DE LANDFARMING.

FONTE: SCHIANETZ, 1999.

CAPÍTULO 3

Neste capítulo estão descritos alguns conceitos gerais do tratamento eletroquímico de solos e os fenômenos eletrocinéticos envolvidos no processo e, também, alguns trabalhos que tratam de remoção de metais pesados em solos.

3. TÉCNICA DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA

3.1. DESCRIÇÃO

A remediação eletrocinética, também conhecida como processamento eletrocinético do solo, eletromigração, descontaminação eletrocinética, ou eletrocorreção, pode ser usada para extrair metais pesados e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos e sedimentos (ACAR *et al.*, 1995).

Esta técnica baseia-se na aplicação de uma corrente direta, na ordem de mA/cm², ou de um potencial pelo solo entre dois ou mais eletrodos. Os contaminantes são mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas, a corrente aplicada mobiliza espécies carregadas eletricamente, partículas e íons no solo.

Um diagrama do processo de aplicação típica da correção eletrocinética é apresentado na Figura 6 abaixo.

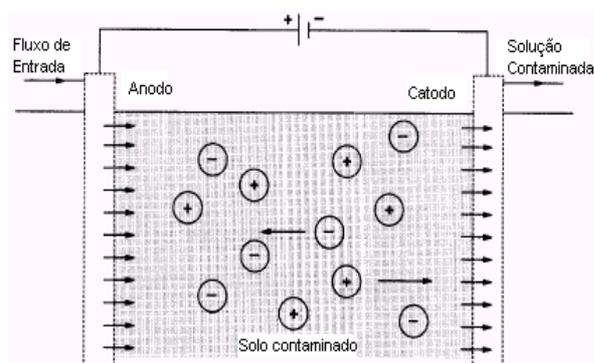


FIGURA 6 - DIAGRAMA SISTEMÁTICO DO PROCESSO DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA.

Fonte: YEUNG *et al.*, 1997b.

A variação do pH nos eletrodos resulta da eletrólise da água. A solução torna-se ácida no ânodo porque os íons hidrogênio são produzidos e o gás oxigênio é liberado, seu pH poderia cair até abaixo de 2. No cátodo a solução torna-se básica, onde os íons hidróxido são gerados e o gás hidrogênio é liberado e seu pH poderia aumentar até acima de 13, em ambos os casos dependeria da corrente total aplicada.

A frente ácida eventualmente migra do ânodo para o cátodo. A movimentação da frente ácida por migração resulta na desorção de contaminantes do solo. O processo conduz à acidificação temporária do solo tratado, e não há um procedimento estabelecido para a determinação do tempo necessário para o restabelecimento do equilíbrio.

Estudos têm indicado que eletrodos metálicos podem dissolver-se como resultado da eletrólise e introdução de produtos corrosivos no solo. Porém, se eletrodos inertes, tais como carbono grafite ou platina forem usados, não serão introduzidos resíduos no solo tratado como resultado do processo.

Os eletrodos podem ser dispostos horizontalmente ou verticalmente, dependendo da localização e forma da porção contaminada.

Com a remediação, contaminantes podem ser isolados para reduzir a permeabilidade do resíduo para menos do que 10^{-7} m/s (de acordo com leis americanas). De qualquer forma, a seleção do mais apropriado método de remediação de solo, depende das características do local, concentração dos metais e os tipos destes poluentes (MULLIGAN *et al.*, 2001).

Nesta tecnologia, uma corrente DC passa pelo solo contaminado, gerando espécies contaminadas para serem transportadas por meio de eletrodos e, então removidas do solo.

Uma representação esquemática da aplicação da técnica de remediação eletrocinética em um sistema de *landfarming* é apresentada na Figura 7.

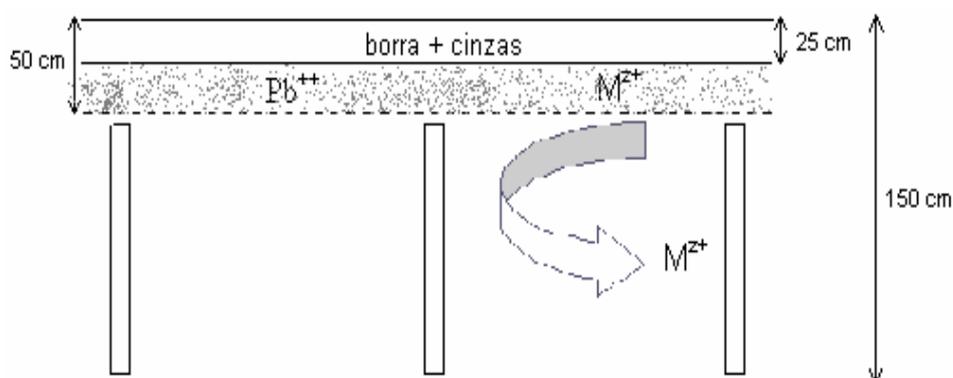


FIGURA 7 - DIAGRAMA SISTEMÁTICO DO PROCESSO DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA A SER APLICADO EM UM SISTEMA DE LANDFARMING.

A Figura 8 apresenta um exemplo de aplicação prática da técnica de remediação eletrocinética para remoção de Cromo e Cádmiio em NAWS Point Mugu, US Army Environmental Center, Northeastern, Boston, USA.

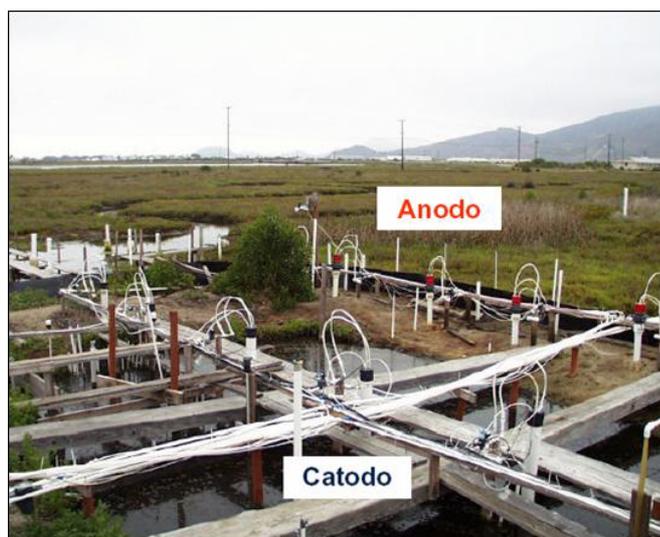


FIGURA 8 – EXEMPLO DE APLICAÇÃO PRÁTICA DA TÉCNICA DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA PARA EXTRAÇÃO DE CROMO E CÁDMIO.

Fonte: ALSHAWABKEH e BRICKA, 2001.

3.2. FENÔMENOS ELETROKINÉTICOS

Os fenômenos eletrocinéticos estão presentes quando as espécies são mobilizadas nos seguintes processos:

- Eletrosmose;
- Eletroforese;
- Potencial de Escoamento;
- Potencial de Sedimentação;
- Eletromigração;
- Eletrólise.

Na Figura 9 tem-se uma representação esquemática dos fenômenos: (a) Eletrosmose, (b) Eletroforese, (c) Potencial de Escoamento e (d) Potencial de Sedimentação.

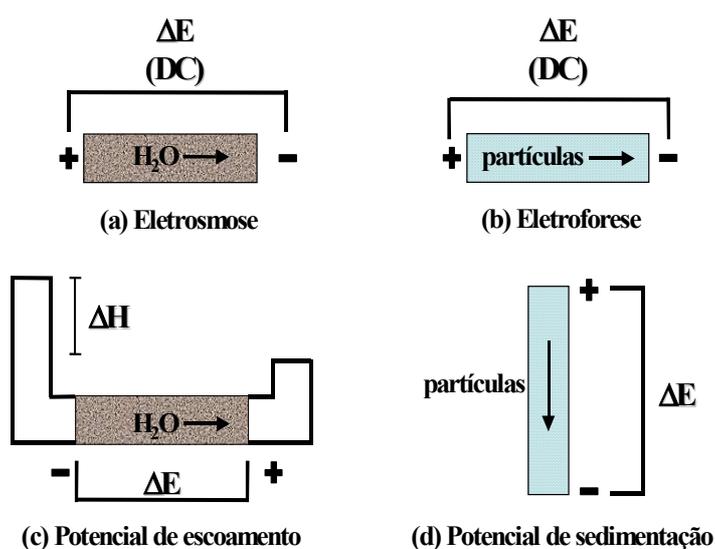


FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE FENÔMENOS ELETROKINÉTICOS.

FONTE: MORENO, 2000.

Eletrosmose refere-se ao movimento da fase líquida devido a uma diferença de potencial elétrico externa, aplicada a uma fase sólida contínua que contém a fase líquida. Para neutralizar as cargas elétricas de superfície da fase sólida (imóvel) existe um excesso de carga de sinal oposto na fase líquida (móvel), próxima à interface. O campo elétrico aplicado age sobre estas cargas (geralmente íons) presentes na fase móvel, e quando elas migram em resposta ao campo, arrastam líquido com elas (Figura 9.a).

Eletroforese refere-se ao movimento da fase sólida (partículas em suspensão) ou líquida descontínua contida em uma fase líquida ou gasosa contínua sob a ação de um campo elétrico externo. Quando um campo contínuo é aplicado ao sistema, as partículas carregadas são atraídas eletrostaticamente por um dos eletrodos e repelidas pelo outro. Se as espécies carregadas são íons, este fenômeno é denominado eletromigração ou migração iônica. Os cátions movem-se para o catodo e ânions para o anodo (Figura 9.b).

Potencial de escoamento é o fenômeno inverso a eletrosmose. Quando um líquido é forçado a escoar em um meio poroso sob aplicação de um gradiente hidráulico, as cargas da dupla camada são deslocadas na direção do fluxo e sua acumulação na corrente de saída causa o crescimento de um campo elétrico que induz a uma corrente elétrica de volta (por condução iônica através do líquido) contra a direção do escoamento de líquido (Figura 9.c).

Potencial de sedimentação é inverso à eletroforese. O movimento de um grande número de partículas carregadas em uma direção, por exemplo, durante a sedimentação de sólidos, produz uma corrente elétrica na direção do movimento das partículas. Isto é causado pelo efeito de arraste viscoso da fase líquida que retarda o movimento dos íons da camada difusa relativo aos íons das partículas (Figura 9.d).

Eletromigração é a migração de espécies iônicas, as quais estão presentes nos vazios do solo, em um campo elétrico. Os cátions se movem através do cátodo, enquanto os ânions se movem através do ânodo. Em alguns casos, a eletromigração provavelmente contribui significativamente para a remoção dos contaminantes, especialmente em altas concentrações dos contaminantes e/ou alta permeabilidade hidráulica do solo (LI *et al.*, 1997).

Uma representação esquemática dos fenômenos eletrocinéticos, descritos anteriormente, é apresentada na Figura 10.

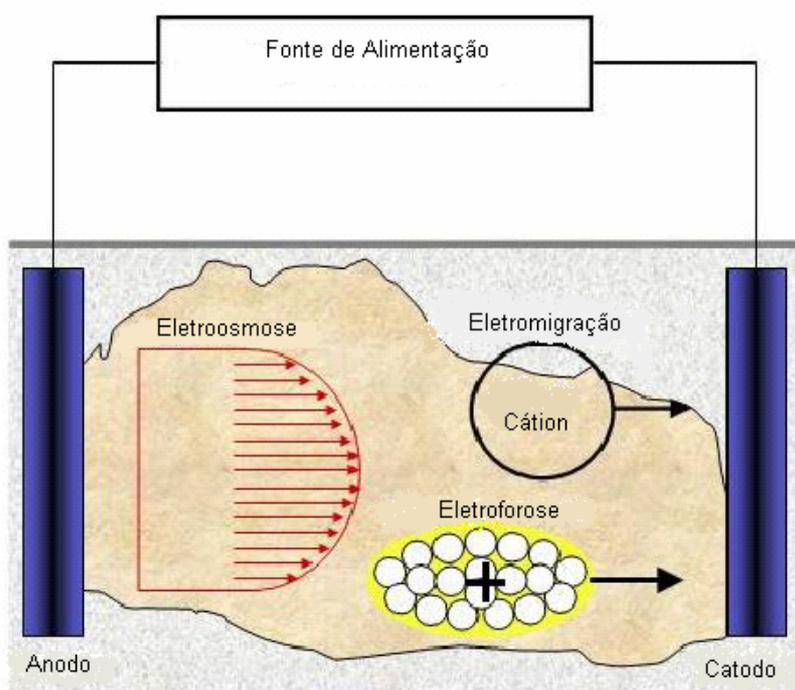


FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DE FENÔMENOS ELETROKINÉTICOS NO SOLO.

Fonte: OYANADER-RIVERA, 2004.

Muitos cientistas têm focado seus estudos na remoção de contaminantes por eletrosmose (LI *et al.*, 1997). Mas, o transporte dos contaminantes é geralmente regido pela eletrosmose e eletromigração (PUPPALA, 1997), além de reações de eletrólise, sorção-dessorção e precipitação que, também, ocorrem simultaneamente durante a remediação eletrocinética (CHUNG e KANG¹⁴, *apud* ALTIN *et al.*, 2004).

¹⁴ CHUNG, H. I.; KANG, B. H. Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. **Eng Geol**, v. 53, p. 139-150, 1999.

Algumas destas reações afetam a remediação eletrocinética negativamente. Por exemplo, a reação de eletrólise nos eletrodos geralmente em meio ácido (pH 2-3) no ânodo e meio alcalino (pH 10-12) no cátodo (REDDY e SHIRANI¹⁵, *apud* ALTIN *et al.*, 2004). Nestas situações, o pH baixo próximo ao ânodo promove a desorção de metais pesados e outros cátions. Ao contrário, o alto pH próximo ao cátodo resulta na precipitação de cátions (HICKS e TONDORF¹⁶, *apud* ALTIN *et al.*, 2004).

Estas reações de precipitação podem ser retardadas por diferentes técnicas, como por exemplo: usando soluções ácidas (ácido acético, ácido cítrico, ácido clorídrico etc) ou agentes complexantes (EDTA etc) e eletrodos especiais e membranas (PUPPALA *et al.*, 1997).

3.3. CONDIÇÕES PARA USO DA TÉCNICA

O sucesso da remediação eletrocinética depende da estrutura mineralógica do solo. Vários estudos têm mostrado que o processo de remediação eletrocinética é aplicado efetivamente a argilas com baixa sorção e capacidade tampão (HAMED *et al.*, 1991).

Antes de a remediação eletrocinética ser adotada em um local, um número de diferentes campos e testes laboratoriais de filtragem devem ser realizados para determinar se o local é propício à técnica de tratamento.

3.4. REVISÃO DA LITERATURA

Estudos para remoção de Pb (II), Cd (II) e Cr (III), usando a técnica de remediação eletrocinética, demonstraram que é possível obter uma remoção maior do que 90% destes metais (LI *et al.*, 1997).

¹⁵ REDDY, K. R.; SHIRANI, A. B. Electrokinetic remediation of metal contaminated glacial tills. **Geotech Geol Eng**, v. 15, p. 3-29, 1997.

¹⁶ HICKS, R. E.; TONDORF, S. Eletrorestoration of metal-contaminated soils. **Environ Sci Technol**, v. 28, p. 2203-2210, 1994.

LI *et al.* (1997) utilizaram em seus estudos uma nova técnica de remediação eletrocinética de solo, na qual a solução condutiva é inserida entre o cátodo e o solo a ser tratado. Neste arranjo, os metais pesados não precipitarão durante o tratamento do solo, eles serão transportados para fora do solo e precipitados na solução condutiva. Além disso, o decréscimo na condutividade, devido aos metais precipitados no solo, tem sido evitado.

REDDY e CHINTHAMREDDY (1999) descreveram uma metodologia para remoção de Cr (VI), Ni (II) e Cd (II) em solos argilosos sob um potencial elétrico induzido, considerando a adição de diferentes agentes complexantes, entre eles: ácido húmico, íon ferroso ou sulfeto, a concentração de 1000 mg/kg. Os experimentos foram conduzidos utilizando dois tipos diferentes de argilas: caolin e *glacial till*. Estes solos foram preparados com Cr (VI), Ni (II) e Cd (II) em concentrações de 1000, 500 e 250 mg/kg, respectivamente, e testados sob um potencial elétrico induzido de 1 V/cm por um período superior a 200 horas.

Neste estudo, puderam perceber a interferência da redução de Cr (VI) a Cr (III) na remoção do Níquel e do Cádmiio.

Com relação ao Cromo, a máxima redução ocorre na presença de sulfetos enquanto que a mínima redução ocorre na presença de ácido húmico. Seu perfil de concentração, em ambos os solos, seguindo o tratamento eletrocinético mostra que a migração de Cr (VI) foi retardada significativamente na presença de sulfetos, devido a redução do Cr (VI) para Cr (III), bem como a redução do pH do solo.

Já o Ni (II) e Cd (II) migraram em direção ao cátodo em solo caolin, entretanto, a migração foi significativamente retardada na presença de sulfetos, devido à diminuição de pH por todo o solo. A condição inicial de pH alto no solo *glacial till* resultou na precipitação do Ni (II) e Cd (II), então o efeito dos agentes redutores foi inconsistente.

No geral, o estudo demonstra que agente redutor, particularmente, sulfetos em solos, pode afetar a redução química e o pH do solo, e finalmente, afetando o processo de remediação eletrocinética.

São vários os estudos de tratamentos de remediação eletrocinética de solos contaminados com contaminantes metálicos catiônicos, tais como: Pb, Cu e Cd (ACAR e ALSHAWABKEH, 1993; HAMED *et al.*, 1991; PAMUKCU e WITTLE, 1992; HICKS e TONDORF, 1994).

Estes estudos têm demonstrado a migração de quantidades significantes de metais catiônicos contaminantes na região catódica, onde eles são precipitados devido à condição alcalina (alto pH). Adicionalmente, estes estudos mostraram que a introdução de ácidos fracos, como: ácido acético na célula catódica pode diminuir o pH do solo na região do cátodo, assim previne a precipitação dos contaminantes.

3.5. LIMITES DE METAIS PESADOS NO SOLO

A seguir são apresentadas as Tabela 5 e Tabela 6 com o teor máximo de metais para solo agrícola de acordo com: a capacidade de troca catiônica (CTC) e a norma 40 CFR 503/93, respectivamente.

TABELA 5 - TEOR MÁXIMO DE METAIS PARA SOLO AGRÍCOLA, CONFORME CTC.

| Metal | Capacidade de Troca Catiônica (CTC) [kg/ha] | | |
|--------|---|--------|------|
| | < 5 | 5 a 15 | >15 |
| Chumbo | 500 | 1000 | 2000 |
| Cobre | 125 | 250 | 500 |
| Níquel | 50 | 100 | 200 |
| Cádmio | 5 | 10 | 20 |

TABELA 6 - TEOR MÁXIMO DE METAIS PARA SOLO AGRÍCOLA, CONFORME NORMA 40 CFR 503/93.

| Metal | Teor Máximo [kg/ha] |
|--------|---------------------|
| Cádmio | 39 |
| Cobre | 1488 |
| Chumbo | 298 |
| Níquel | 417 |

No capítulo 2 já foram apresentados parâmetros de metais pesados para disposição em solos.

CAPÍTULO 4

O objetivo do presente capítulo é apresentar o sistema e os principais materiais utilizados para a realização dos experimentos e descrever os procedimentos que foram utilizados para a sua realização. Também é apresentado o método utilizado para o planejamento estatístico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Equipamentos

Para o estudo da recuperação dos íons dos metais pesados (chumbo e níquel) foi projetada e montada uma unidade experimental representada esquematicamente na Figura 11, sendo constituída pelos seguintes componentes:

- Reator eletroquímico (ou célula eletroquímica) composto por compartimento anódico e catódico;
- Fonte da marca Power Supply modelo EMG 18134, com capacidade de fornecer 30 V;
- Bomba dosadora peristáltica marca Milan com potência de 1,0 HP.

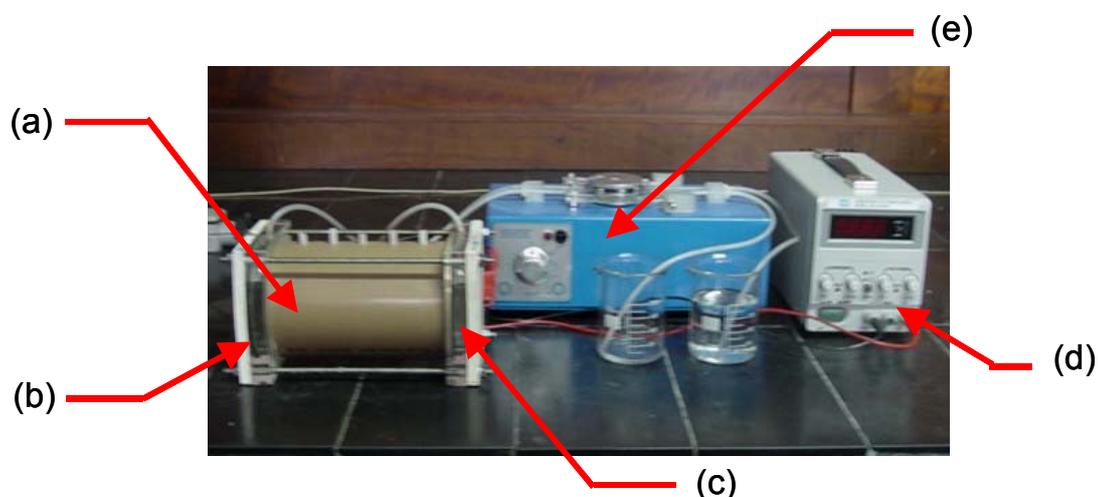


FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL UTILIZADA.

(a) reator eletroquímico; (b) compartimento anódico;
 (c) compartimento catódico; (d) fonte e (e) bomba dosadora.

4.1.2. Reator Eletroquímico

O reator eletroquímico para a remediação eletrocinética, que foi o principal equipamento utilizado no decorrer deste trabalho, encontra-se esquematizado em vista explodida na Figura 12.

Foi projetado e construído em PVC (policloreto de vinila), com geometria cilíndrica com 9 cm de diâmetro interno e 18 cm de comprimento. Ao longo do corpo do reator foram feitos cinco orifícios para que alíquotas do eletrólito fossem retiradas no decorrer do experimento.

O eletrólito, antes de ingressar no reator propriamente dito passava através de um compartimento, de material acrílico.

Nas extremidades do reator estão localizados, como placa alimentadora de corrente, cátodo, de material chumbo e, como contra-eletródo, ânodo, de material aço inoxidável. A fixação destas placas metálicas (ânodo e cátodo) nas placas de acrílico foi feita utilizando cola de silicone.

E, a fixação do conjunto placas de acrílico com placas metálicas (compartimentos anódico e catódico) foram realizadas através de tirantes de aço.

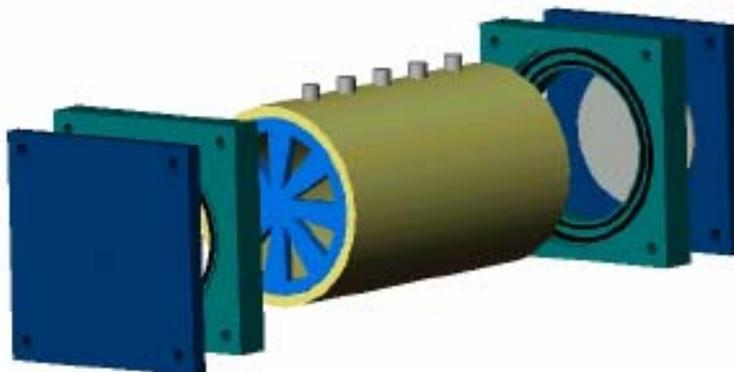


FIGURA 12 - CÉLULA DE EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA EM VISTA EXPLODIDA.

4.1.3. Sistema Solução Contaminante-Sólido

O leito era constituído por areia compactada de forma a se obter uma porosidade típica de leito fixo em torno de 0,4. As partículas de areia apresentam como característica, uma esfericidade próxima de 0,9.

Foi realizada uma determinação da composição química da areia, inicialmente, a areia foi moída no moinho Fritsch e seca a 110 °C por 12 horas. Em seguida, foi colocada na mufla a 1000 °C por 2 horas. Com isto, verifica-se a quantidade de água absorvida.

Para a análise química do solo foram preparadas pérolas de vidro, composta de 0,9 g de areia moída e 9,0 g de tetraborato de lítio. Este material foi colocado em cadinho de platina e moldado na fusora claisse. Em seguida, esta pérola foi analisada em fluorescência de raios-X, marca Philips e modelo PW 2400, conforme se observa no Apêndice 2. A composição química do solo obtida está apresentada no Apêndice 7.

A solução contaminante utilizada nos experimentos foi preparada utilizando água deionizada, nitrato de chumbo e sulfato de níquel (P.A.), cujas concentrações estão apresentadas na Tabela 7.

O volume empregado de solução em cada um dos experimentos foi de 680 mL, tanto para soluções de chumbo como de níquel. Estes valores são usualmente utilizados e foram estabelecidos a partir de dados obtidos da literatura, em trabalhos como de PEDRAZZOLI (2004) para o chumbo e para o níquel foram utilizadas as concentrações normalmente encontradas em sistemas de *landfarming*.

TABELA 7 – APRESENTAÇÃO DOS VALORES DAS COMPOSIÇÕES QUE CONSTITUEM AS SOLUÇÕES DE TRABALHO.

| Condição Concentração Inicial do Íon | (I) | (II) | (III) | (IV) | (V) |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | [ppm] | [ppm] | [ppm] | [ppm] | [ppm] |
| Chumbo | 1940 | 2668 | 3640 | 4144 | 5150 |
| Níquel | 396 | 783 | 1214 | 1624 | 2060 |

4.2. MÉTODOS

Nesta seção serão descritas as metodologias utilizadas para a operação do reator, as medidas das concentrações e dos pH. Também serão apresentadas as metodologias para as análises complementares.

Desta forma, para que os objetivos deste trabalho fossem alcançados as seguintes etapas foram cumpridas:

- a) Escolha do delineamento experimental;
- b) Seleção das variáveis (fatores) a serem estudadas;
- c) Seleção dos valores dos níveis para cada fator;
- d) Execução dos experimentos;
- e) Tratamento dos dados;
- f) Análise dos resultados.

4.2.1. Planejamento Experimental

O planejamento de experimentos é uma metodologia usada para se definir a tipologia do delineamento a ser empregado com o objetivo de descobrir alguma propriedade particular a um fenômeno ou para comparar o efeito de diversas condições no fenômeno. É uma ferramenta poderosa no estudo do efeito conjunto de vários fatores sobre uma variável resposta de interesse, ou seja, para definir quais dados, em que quantidade e, em que condições devem ser coletadas durante um determinado experimento, buscando, basicamente, satisfazer dois grandes objetivos: a maior precisão estatística possível na resposta e o menor custo. Um dos objetivos do planejamento experimental é a otimização do número de ensaios a ser realizado (COLEMAN e MONTGOMERY, 1993; BOX *et al.*, 1978).

Uma das técnicas mais conhecidas é no experimento fatorial, no qual estão envolvidos k fatores (ou variáveis) cada um deles presente em diferentes níveis. Assim, na existência de k fatores, cada um com e níveis tem-se e^k corridas a serem realizadas.

O planejamento fatorial é indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, pois o número de corridas é alto quando se tem muitos fatores. Em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável, e^k , são investigadas. Quando o efeito de um fator depende do nível de outro fator, diz-se que há interação entre estes fatores.

No experimento fatorial completo cada possível combinação dos níveis dos fatores precisa ser testada para se determinar o quanto o fenômeno em estudo é afetado por cada fator. Desta forma o número de experimentos aumenta geometricamente com o número de fatores (e^k), de modo que este delineamento não é usualmente prático quando estão envolvidos números relativamente grandes de fatores. Para evitar a realização do grande número de experimentos necessários pelo fatorial completo, usam-se outros delineamentos experimentais, tais como o fatorial fracionado (frações de experimentos completos), os delineamentos ortogonais de *Taguchi* e os delineamentos de *Plackett* e *Burman* (NEVES *et al.*, 2002).

Fazendo a escolha adequada, é então possível determinar, não somente o efeito de cada fator, mas também o modo que cada um deles interage com os demais. Isto proporciona um experimento mais eficiente em relação ao que seria obtido pelo delineamento fatorial completo. A utilização dos fatoriais fracionados permite a redução do número de observação do experimento obtendo informações relevantes e confiáveis (SCHULTZ, 2003).

Neste trabalho foi utilizado o delineamento composto central que será apresentado a seguir.

4.2.2. Planejamento Composto Central (PCC)

O caso mais simples do experimento fatorial é o 2^k , onde cada fator k está presente em apenas dois níveis. Na realização de um experimento com k fatores em dois níveis, são feitas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta.

O planejamento fatorial clássico em 3 níveis (3^k) é ainda conveniente se o número de fatores (k) for igual a 2 ou a 3, mas se k for grande, precisa-se de um grande número de pontos experimentais (custo muito elevado). Como um caso particular, se $k = 4$, são necessários $3^4 = 81$ pontos experimentais para estimar os 15 parâmetros do modelo (KAMINARI, 2002).

Um planejamento experimental para ajustar um modelo de segunda ordem deve conter pelo menos 3 níveis para cada fator (variável independente) para que os parâmetros do modelo sejam estimados (LUNDSTEDT *et al.*, 1998; ACHCAR, 1995 e MONTGOMERY¹⁷, *apud* GALDÁMEZ, 2002).

Neste caso, a série de experimentos que pode ser utilizada no planejamento superfície de resposta de segunda ordem é o planejamento rotável (*rotatable second design*) (BOX e HUNTER¹⁸, *apud* GALDÁMEZ, 2002).

Um experimento é rotável se a variância da resposta estimada, para algum ponto x_i , é em função da distância do ponto ao centro e não em função da direção (MONTGOMERY¹⁷, *apud* GALDÁMEZ, 2002).

A classe de planejamento rotável mais usado para ajustar o modelo de segunda ordem é o planejamento composto central.

O planejamento composto central, também denominado configuração estrela, consiste de um experimento fatorial clássico em dois níveis (2^k) mais $2k$ pontos axiais (estrelas) a uma distância $\pm \alpha_1$ do ponto central e n_c pontos centrais (BOX e WILSON, 1951; BOX e HUNTER¹⁸, *apud* GALDÁMEZ, 2002). Os $2k$ pontos axiais, são localizados em $(\pm \alpha_1, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm \alpha_1, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \pm \alpha_1, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, 0, \dots, \pm \alpha_1)$ e n_c pontos centrais $(0, 0, 0, \dots, 0)$.

No deslocamento axial utilizou-se a equação [1] desenvolvida por BOX e WILSON (1951):

$$\alpha_1 = (2^k)^{1/4} \quad [1]$$

¹⁷ MONTGOMERY, D. C. **Diseño y análisis de experimentos**. Traduzido por: Jaime Delgado Saldivar. México: Iberoamérica, 1991.

¹⁸ BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. **Experimental design for the exploration and exploitation of response surfaces**. New York: John Wiley & Sons, p. 138-190, 1957.

Em que, k é o número de fatores e o ponto axial no planejamento é utilizado para garantir que o experimento seja rotável. Segundo BOX e DRAPER (1987), com esse ponto é possível estimar os parâmetros do modelo da superfície de respostas.

WU e DING (1998) afirmam que um delineamento de composição central será rotável pela escolha de α_1 e seu valor para a rotabilidade depende do número de pontos na porção fatorial do experimento.

Uma propriedade deste planejamento é que pode ser construído a partir de um planejamento de primeira ordem (2^k) adicionando os pontos axiais (estrelas) e vários pontos centrais. Com uma apropriada escolha do número de pontos centrais, o planejamento é ortogonal e pode ser de precisão uniforme. Nesse caso, a variância da resposta estimada na origem é igual para as distâncias unitárias desde a origem (KAMINARI, 2002; GUEDES¹⁹, *apud* GALDÁMEZ, 2002).

O modelo utilizado para ajustar a superfície de resposta desejada é apresentado pela equação [2]:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad [2]$$

Sendo que:

$\beta_0, \beta_i, \beta_j, \dots, \beta_k$ representam os coeficientes do polinômio;

x_i, x_j, \dots, x_k são os fatores experimentais;

ε é o erro experimental.

A equação [2] pode ser escrita na forma matricial apresentada a seguir na equação [3]:

$$\underline{Y} = X \underline{\beta} + \underline{\varepsilon} \quad [3]$$

Em que:

\underline{Y} = vetor das respostas de dimensão u ;

$\underline{\beta}$ = vetor dos parâmetros de dimensão $k+1$;

X = matriz do modelo de ordem $[n_x(k+1)]$;

$\underline{\varepsilon}$ = vetor dos erros de dimensão u .

¹⁹ GUEDES, T. A. **Procedimentos de otimização no planejamento e controle da qualidade de produtos e processos**. Florianópolis, 1996. 215f. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina.

O objetivo da técnica do PCC é a obtenção do vetor $\underline{\beta}$ a partir da matriz X e do vetor \underline{Y} . Para tal, a matriz X deve ser adequadamente planejada e conseqüentemente tem-se o vetor de respostas \underline{Y} . Neste delineamento é comum codificar os níveis das variáveis. Geralmente, assumem-se três níveis igualmente espaçados, de forma que se tem os valores -1 , 0 e 1 , respectivamente para os valores inferior, intermediário e superior.

O uso de fatores codificados, ao invés dos valores naturais, facilita a construção da matriz de planejamento. A codificação remove as unidades de medida dos fatores do experimento e as distâncias ao longo dos eixos. Os fatores codificados no espaço k -dimensional são padronizados ou definidos na mesma métrica (KAMINARI, 2002).

A atribuição dos sinais de codificação aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou na interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento.

Em resumo, o planejamento experimental envolve as seguintes fases:

- Escolha dos k fatores;
- Escolha dos e níveis igualmente espaçados para cada fator (codificados em -1 , 0 e 1 se $e=3$);
- Escolha de α_1 ;
- Determinação dos níveis α_1 e $-\alpha_1$ para cada fator;
- Montagem da matriz do planejamento (X);
- Com os fatores assumindo os valores fixados na matriz de planejamento (X), obtém-se o vetor de respostas (\underline{Y}) dos resultados experimentais;
- Com a matriz X e o vetor \underline{Y} estima-se o vetor $\underline{\beta}$.

Para a realização desse trabalho foram selecionados $k=3$ fatores para avaliar a influência na resposta (\underline{Y}): eficiência de remoção. Esses fatores são:

- Concentração do íon (C);
- Potencial aplicado (E);
- Tempo (t).

Calculando o valor de α_1 a partir da equação [1], $\alpha_1 = (2^k)^{1/4}$, em que são $k=3$ os fatores trabalhados, obtém-se $\alpha_1 = 1,68$.

A matriz de planejamento, descrita na Tabela 8, foi obtida com a utilização do programa *STATISTICA* (STATSOFT, 2001).

TABELA 8 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO.

| Corrida Experimental | Concentração do Íon (ppm) | Potencial aplicado (V) | Tempo (h) |
|----------------------|---------------------------|------------------------|-----------|
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | -1 | -1 | 1 |
| 3 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | -1 | 1 | 1 |
| 5 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | 1 | 1 | -1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 |
| 9 | -1,68 | 0 | 0 |
| 10 | 1,68 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | -1,68 | 0 |
| 12 | 0 | 1,68 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | -1,68 |
| 14 | 0 | 0 | 1,68 |
| 15 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | 0 | 0 |

Os valores referentes aos níveis -1 , 0 , 1 , $-\alpha$ e α escolhidos para o íon chumbo, estão apresentados na Tabela 9, e para o íon níquel, na Tabela 10.

TABELA 9 – CODIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA O CHUMBO.

| Variável | -1,68 | -1 | 0 | 1 | 1,68 |
|------------------------------|-------|------|------|------|------|
| Concentração de Chumbo (ppm) | 2000 | 2750 | 3500 | 4250 | 5000 |
| Potencial aplicado (V) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| Tempo (h) | 8 | 24 | 32 | 48 | 72 |

TABELA 10 – CODIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA O NÍQUEL.

| Variável | -1,68 | -1 | 0 | 1 | 1,68 |
|------------------------------|-------|-----|------|------|------|
| Concentração de Níquel (ppm) | 400 | 800 | 1200 | 1600 | 2000 |
| Potencial aplicado (V) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| Tempo (h) | 2 | 4 | 8 | 24 | 48 |

Substituindo os valores de codificação das variáveis para o chumbo e para o níquel, respectivamente, Tabela 9 e Tabela 10, teremos as seguintes matrizes de planejamento para a realização dos experimentos, para o chumbo Tabela 11 e para o níquel Tabela 12.

TABELA 11 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO CODIFICADA PARA O CHUMBO.

| Corrida Experimental | Concentração de Chumbo (ppm) | Potencial aplicado (V) | Tempo (h) |
|----------------------|------------------------------|------------------------|-----------|
| 1 | 2750 | 10 | 24 |
| 2 | 2750 | 10 | 48 |
| 3 | 2750 | 20 | 24 |
| 4 | 2750 | 20 | 48 |

CONTINUA

CONTINUAÇÃO

| Corrida Experimental | Concentração de Chumbo (ppm) | Potencial aplicado (V) | Tempo (h) |
|----------------------|------------------------------|------------------------|-----------|
| 5 | 4250 | 10 | 24 |
| 6 | 4250 | 10 | 48 |
| 7 | 4250 | 20 | 24 |
| 8 | 4250 | 20 | 48 |
| 9 | 2000 | 15 | 32 |
| 10 | 5000 | 15 | 32 |
| 11 | 3500 | 5 | 32 |
| 12 | 3500 | 25 | 32 |
| 13 | 3500 | 15 | 8 |
| 14 | 3500 | 15 | 72 |
| 15 | 3500 | 15 | 32 |
| 16 | 3500 | 15 | 32 |
| 17 | 3500 | 15 | 32 |
| 18 | 3500 | 15 | 32 |
| 19 | 3500 | 15 | 32 |
| 20 | 3500 | 15 | 32 |

TABELA 12 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO CODIFICADA PARA O NÍQUEL.

| Corrida Experimental | Concentração de Níquel (ppm) | Potencial aplicado (V) | Tempo (h) |
|----------------------|------------------------------|------------------------|-----------|
| 1 | 800 | 10 | 4 |
| 2 | 800 | 10 | 24 |
| 3 | 800 | 20 | 4 |
| 4 | 1600 | 20 | 24 |

CONTINUA

CONTINUAÇÃO

| Corrida Experimental | Concentração de Níquel (ppm) | Potencial aplicado (V) | Tempo (h) |
|----------------------|------------------------------|------------------------|-----------|
| 5 | 1600 | 10 | 4 |
| 6 | 1600 | 10 | 24 |
| 7 | 1600 | 20 | 4 |
| 8 | 400 | 20 | 24 |
| 9 | 2000 | 15 | 6 |
| 10 | 1200 | 15 | 6 |
| 11 | 1200 | 5 | 6 |
| 12 | 1200 | 25 | 6 |
| 13 | 1200 | 15 | 2 |
| 14 | 1200 | 15 | 48 |
| 15 | 1200 | 15 | 6 |
| 16 | 1200 | 15 | 6 |
| 17 | 1200 | 15 | 6 |
| 18 | 1200 | 15 | 6 |
| 19 | 1200 | 15 | 6 |
| 20 | 1200 | 15 | 6 |

Cada linha da matriz de planejamento corresponde a uma corrida experimental, que deve ser realizada para obtenção da matriz de respostas (Y).

4.2.3. Análise Estatística

4.2.3.1. Estimativa dos Parâmetros dos Modelos Matemáticos

Na descrição do planejamento composto central mostrou-se como foram obtidos a matriz X e o vetor \underline{Y} (resultados experimentais).

O tratamento dos dados experimentais consiste na estimação do vetor $\underline{\beta}$ da equação de ajuste proposta e avaliação da sua significância estatística, bem como a qualidade do ajuste.

Para estimar os coeficientes (vetor $\underline{\beta}$) dos polinômios de primeira e segunda ordem aplicou-se o método dos mínimos quadrados ordinários (BARROS NETO *et al.*, 1996; GALDÁMEZ, 2002).

A técnica estatística de análise de variância (ANOVA) foi utilizada para testar a hipótese nula de que os parâmetros sejam nulos, ou seja,

$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$, contra a hipótese alternativa de que pelo menos um dos coeficientes seja diferente de zero. Para isto fez-se um teste F na ANOVA.

A significância de cada coeficiente é dada pelo valor-p em um teste "t" de *Student*. E, finalmente, a qualidade do ajuste é dada pelo coeficiente de determinação R^2 .

Uma breve descrição do método dos mínimos quadrados ordinários é realizada na sequência, bem como dos testes estatísticos usados para avaliar a significância.

4.2.3.1.1. Método dos Mínimos Quadrados

O método de mínimos quadrados ordinários é usado na regressão para estimar os coeficientes ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$) dos polinômios usados na modelagem da resposta (otimização), de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja o mínimo possível. Qualquer um dos modelos matemáticos pode ser tratado matricialmente. O procedimento é baseado nos conceitos apresentados pela literatura de projetos experimentais (GALDÁMEZ, 2002; KAMINARI, 2002).

Da equação [3] tem-se que:

$$\underline{\varepsilon} = \underline{Y} - X \underline{\beta} \quad [5]$$

A equação [6] representa a forma matricial de um polinômio de n observações disponíveis (n representa os pares de informações $(y_1, x_1), (y_2, x_2), (y_3, x_3), \dots, (y_n, x_n)$).

$$\underline{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} \quad \underline{Y} = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & \cdots & x_{k1} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & \cdots & x_{k2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix} \quad \underline{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad [6]$$

Nesse caso, \underline{Y} é o vetor das respostas observadas ($n \times 1$), X é uma matriz ($n \times k+1$) formada com os valores experimentais dos fatores, $\underline{\beta}$ é o vetor dos coeficientes ($k \times 1$) e $\underline{\varepsilon}$ é um vetor que representa os erros aleatórios dos experimentos ($n \times 1$). O resíduo ε_i deve seguir, aproximadamente, a distribuição de probabilidade normal com média zero e variância σ^2 , $N(0, \sigma^2)$ (BOX e HUNTER²⁰, *apud* GALDÁMEZ, 2002).

O objetivo principal de resolver as equações normais é determinar o vetor $\underline{\beta}$ que minimiza a função de mínimos quadrados. O resultado é dado pela equação [7]²¹:

$$\hat{\underline{\beta}} = (X^t X)^{-1} X^t \underline{Y} \quad [7]$$

Que é o vetor dos parâmetros estimados.

4.2.3.1.2. Análise da Variância (ANOVA)

O método da Análise da Variância é utilizado para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, a hipótese investigada para o fenômeno.

O objetivo desta técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema (GALDÁMEZ, 2002).

²⁰ BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. **Experimental design for the exploration and exploitation of response surfaces**. New York: John Wiley & Sons, p. 138-190, 1957.

²¹ O expoente t indica matriz transposta.

O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum: todas as suas previsões (ou predições) coincidiriam com os resultados observados (BARROS NETO *et al.*, 1996).

O procedimento usual de avaliação do desempenho de um modelo começa pela análise dos desvios das observações em relação a média global. Como mostra a Figura 13, o desvio de um valor observado em relação à média de todas as observações, $(y_i - \bar{y})$, pode ser decomposto em duas parcelas:

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad [8]$$

A primeira parcela $(\hat{y}_i - \bar{y})$, representa o afastamento da previsão do modelo para o ponto em questão, \hat{y}_i , em relação à média global, (\bar{y}) . A segunda parcela é a diferença entre o valor observado e o valor previsto. Num modelo bem ajustado essa diferença deve ser pequena, o que significa dizer, em termos da equação [8], que o desvio $(y_i - \bar{y})$ deve ser aproximadamente igual ao desvio $(\hat{y}_i - \bar{y})$. Isso é outra maneira de dizer que as previsões estão em boa concordância com as observações.

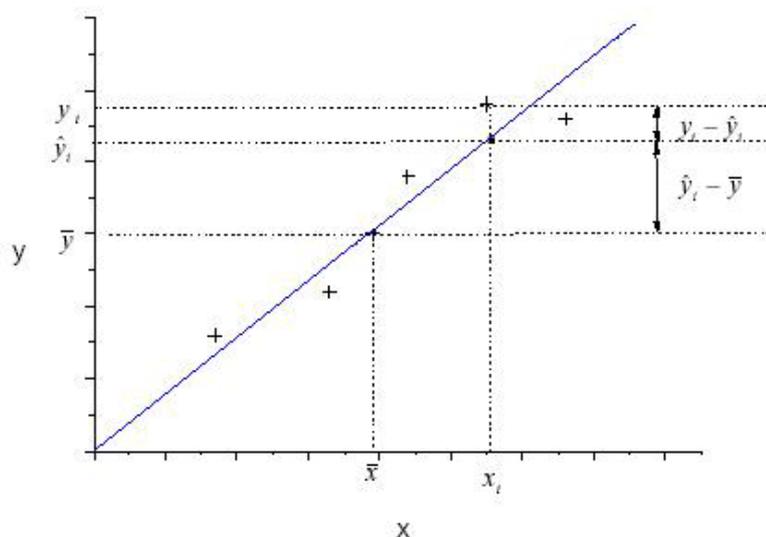


FIGURA 13 – DECOMPOSIÇÃO DO DESVIO EM RELAÇÃO À MÉDIA GLOBAL, $(y_i - \bar{y})$, NA SOMA DAS PARCELAS $(y_i - \hat{y}_i)$ E $(\hat{y}_i - \bar{y})$.

FONTE: BARROS NETO *et al.*, 1996.

Esta comparação de desvios pode ser apresentada em termos quantitativos, elevando a equação [8] ao quadrado e em seguida fazendo o somatório de todos os pontos, obtém-se a equação [9]:

$$\begin{aligned}\Sigma(y_i - \bar{y})^2 &= \Sigma[(\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i)]^2 \\ \Sigma(y_i - \bar{y})^2 &= \Sigma(\hat{y}_i - \bar{y})^2 + 2\Sigma(\hat{y}_i - \bar{y})(y_i - \hat{y}_i) + \Sigma(y_i - \hat{y}_i)^2\end{aligned}\quad [9]$$

Como o somatório dos produtos $(\hat{y}_i - \bar{y})(y_i - \hat{y}_i)$ é igual a zero, porque a soma dos desvios é nula, reduz-se a equação [9] à equação [10]:

$$\Sigma(y_i - \bar{y})^2 = \Sigma(\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \Sigma(y_i - \hat{y}_i)^2 \quad [10]$$

Estas somas de quadrados de desvios costumam ser chamada de somas quadráticas, ou, abreviadamente, SQ. Exposto isto, a equação [10] pode ser descrita numa notação mais compacta, conforme mostra a equação [11]:

$$SQ_T = SQ_{\text{mod}} + SQ_{\text{res}} \quad [11]$$

Onde:

SQ_T = Soma quadrática total;

SQ_{mod} = Soma quadrática devida ao modelo (explicada pelo modelo ajustado);

SQ_{res} = Soma quadrática devida aos resíduos (não explicada pelo modelo).

Uma parte da variação total das observações y_i em torno da média é descrita pelo modelo ajustado, e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração SQ_{mod} , melhor será o ajuste do modelo. Isso pode ser quantificado por meio da razão, apresentada na equação [12]:

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{mod}}}{SQ_T} = \frac{\Sigma(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\Sigma(y_i - \bar{y})^2} \quad [12]$$

O maior valor possível para o R^2 (coeficiente de correlação múltipla ao quadrado) é 1 ($0 < R^2 < 1$), e ele só ocorrerá se não houver resíduo algum e, portanto toda a variação em torno da média for explicada pelo modelo. Quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados, R^2 indica a qualidade do ajuste.

O número de graus de liberdade da soma quadrática residual (v_r) é a diferença entre o número de observações e o número de parâmetros estimados (p), isto é, $(n - p)$. O número de graus de liberdade da soma quadrática devida à regressão é o número de parâmetros menos 1, $v_R = (p - 1)$.

Dividindo as somas quadráticas pelos seus respectivos números de graus de liberdade obtêm-se as médias quadráticas (MQ). A seguir apresenta-se a Tabela 13 com uma análise ANOVA típica:

TABELA 13 - TABELA DE ANÁLISE DA VARIÂNCIA (ANOVA).

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | Número de Graus de Liberdade | Média Quadrática |
|-------------------|---------------------------------|------------------------------|--|
| Modelo | $\Sigma(\hat{y}_i - \bar{y})^2$ | $p - 1$ | $MQ_{\text{mod}} = \frac{SQ_R}{(p-1)}$ |
| Resíduos | $\Sigma(y_i - \hat{y}_i)^2$ | $n - p$ | $MQ_{\text{res}} = \frac{SQ_r}{(n-p)}$ |
| Total | $\Sigma(y_i - \bar{y})^2$ | $n - 1$ | |

FONTE: BARROS NETO *et al.*, 1996.

Agora podemos utilizar as médias quadráticas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa.

Um teste usual de significância do modelo ajustado é verificar a seguinte hipótese nula e alternativa:

H_0 : todos os β_i (com exceção de β_0) são iguais a zero;

H_1 : pelo menos um β_i é diferente de zero.

Para tal, calcula-se o valor da estatística F (distribuição F de *Snedecor*) dada pela equação [13]:

$$F = \frac{\frac{SQ_{\text{mod}}}{(p-1)}}{\frac{SQ_{\text{res}}}{(n-p)}} = \frac{MQ_{\text{mod}}}{MQ_{\text{res}}} \quad [13]$$

Se H_0 é verdadeira, a estatística F segue a distribuição F com $(p - 1)$ e $(n - p)$ graus de liberdade no numerador e denominador, respectivamente. Em seguida, compara-se o valor de F calculado acima, usando a equação [13], com o valor da estatística $F_{p-1, n-p}$ tabelado no nível de confiança desejado.

A tabela da distribuição F de *Snedecor* que especifica valores exigidos para alcançar um nível de significância de 5% é fornecida no Anexo 1.

Para determinar se um valor F está suficientemente grande (estatisticamente significativo), três aspectos dos dados devem ser considerados: o nível de significância necessário, os graus de liberdade associados à variância do numerador e os graus de liberdade associados à variância do denominador.

Se o valor calculado ($MQ_{\text{mod}}/MQ_{\text{res}}$) é maior que o valor de F tabelado ($F_{p-1, n-p}$), então a hipótese nula (H_0) é rejeitada, com isto tem-se a evidência estatística suficiente que existe uma relação linear entre as variáveis Y e X e admite-se que o fator seja significativo. Quanto maior o valor de $MQ_{\text{mod}}/MQ_{\text{res}}$, melhor (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Pode-se concluir, também, que a porção de variabilidade explicada pelo modelo é muito maior que a não explicada, com isto se percebe a utilidade do teste F para testar a significância do modelo ajustado.

Fatores que possuem razão da estatística F menor que a crítica não causam efeito algum sobre a média, ou seja, não afetam a resposta.

Pode acontecer, porém, que uma regressão, embora significativa do ponto de vista do teste F, não seja útil para realizar previsões, por cobrir uma faixa de variação pequena dos fatores estudados.

Sugeriu-se que para isso não ocorra, isto é, para que uma regressão seja não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão $MQ_{\text{mod}}/MQ_{\text{res}}$ deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor de $F_{p-1, n-p}$ (BARROS NETO, 1996).

Para um nível de significância de 5%, por exemplo, quer dizer que um fator é significativo, equivale a afirmar que a probabilidade da resposta se manter inalterada quando este muda de nível, é igual ou inferior a 5% (CASTRO²², *apud* SCHULTZ, 2001).

Em muitas áreas de pesquisa o valor-p de 0,05 é habitualmente tratado como margem de erro aceitável. Quando os valores-p dos testes de significância são menores que 0,05 têm-se efeitos significativos desses fatores e, neste caso, rejeita-se a hipótese H_0 (BARROS NETO, 2002).

Para determinar a importância de um coeficiente individual (β_i) num modelo de regressão, usa-se um teste baseado na estatística t de *Student*.

Um teste usual é testar a seguinte hipótese nula e alternativa:

$$H_0 : \beta_i = 0, \text{ se } |t_i| \leq t_{(\alpha/2; n-p)}$$

$$H_1 : \beta_i \neq 0, \text{ se } |t_i| > t_{(\alpha/2; n-p)}$$

Em que:

p = parâmetros do modelo ajustado;

n = tamanho da amostra;

α = nível de significância.

Para tal, calcula-se o valor da estatística t (distribuição t de *Student*) dada pela equação [14]:

$$t = \frac{\hat{\beta}_i}{S_{\hat{\beta}_i}} \quad [14]$$

onde, $S_{\hat{\beta}_i}$ é o desvio padrão da estatística $\hat{\beta}_i$.

Comparando-se o valor calculado com o valor da variável aleatória t de *Student* (tabelado), t_{α} , onde este valor é tirado da coluna correspondente a $t_{\alpha/2}$ associado a $(n-p)$ graus de liberdade, rejeita-se ou se aceita a hipótese nula. Uma tabela com o valores da estatística t de *Student* é fornecida no Anexo 2.

4.2.4. Realização dos Experimentos

Para a realização de cada corrida experimental foram seguidas algumas etapas:

- Tratamento do solo para simular as condições de um solo contaminado:

O solo utilizado foi areia passada em peneira 60 mesh. Em seguida, foi mantida em solução 10% de ácido clorídrico por 24 h para não ocorrer formação de óxidos e, posteriormente, foi lavada com água. Após este processo de lavagem, permaneceu em repouso por 24 h em solução 10% de ácido sulfúrico para retirada de orgânicos e, novamente, lavada com água e foi mantida em estufa para secagem.

- Contaminação da areia tratada:

Procedendo a homogeneização da solução, de nitrato de chumbo ou sulfato de níquel, de acordo com o experimento, na concentração estabelecida na referida matriz de planejamento, com a areia seca.

- Preencher o reator com a uma massa de 1600 g de areia de maneira uniforme e compacta.
- Regular a fonte de acordo com o potencial e ligar os eletrodos à mesma;
- Ligar a bomba dosadora para circulação de água deionizada. Esta água foi utilizada com uma vazão de, aproximadamente, 20 mL/h para auxiliar no fluxo eletrosmótico.
- Ligar a fonte para aplicação do potencial e dar início à reação eletrocinética por um intervalo de tempo pré-estabelecido, ambos de acordo com matriz de planejamento.

²² CASTRO, P. M. M. Método de Taguchi: Controle de qualidade com recurso não-convencional ao desenho estatístico de experiências (DOE). **Revista de Estatística**, n. 23, 16 p., Lisboa, 2001.

Foram retiradas alíquotas de solução nos intervalos de tempo estabelecidos e ao longo do reator para a determinação da concentração do íon, além da monitoração de pH.

As alíquotas retiradas ao longo do reator foram realizadas conforme esquema de cores apresentado na Figura 14. Este esquema de cores será utilizado nos gráficos que serão apresentados no Capítulo 5 - Apresentação e Análise dos Resultados.

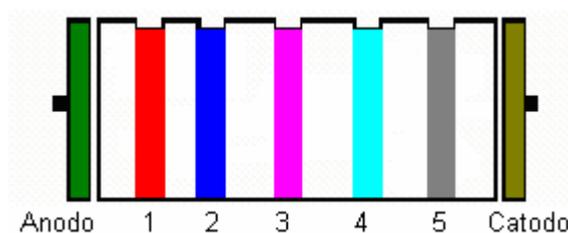


FIGURA 14 - ESQUEMA DE CORES DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM AO LONGO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA ANÁLISE DO pH.

4.2.4.1. Determinação da Concentração

Para determinar a concentração dos íons utilizaram-se metodologias e equipamentos diferentes, conforme segue:

- Chumbo (Pb): espectrofotômetro de UV modelo FEMTO 600 PLUS (ver foto no Apêndice 3);
- Níquel (Ni): espectrofotômetro de absorção atômica modelo SpectrAA-200 marca Varian (ver foto no Apêndice 5).

4.2.4.1.1. CHUMBO

O valor do comprimento de onda descrito na Tabela 14, foi escolhido de modo a obter a máxima absorbância ou o mínimo de transmitância, pois, deste modo, obtém-se a máxima sensibilidade do equipamento.

TABELA 14 – COMPRIMENTO DE ONDA.

| Íon metálico | Comprimento de onda (nm) |
|--------------|--------------------------|
| Chumbo | 408 |

A Figura 15 mostra a curva de calibração (concentração em função da absorbância) para o chumbo, obtida conforme a lei de Beer-Lambert (BASSETT, 1981). No Apêndice 6 estão apresentados os coeficientes de correlação desta curva de calibração.

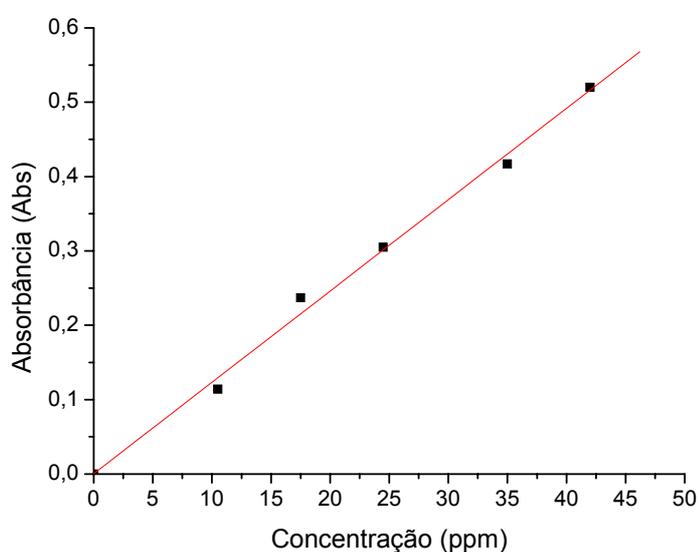


FIGURA 15 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CHUMBO.

A curva de calibração pode ser usada para a determinação de concentrações desconhecidas de soluções contendo os mesmos reagentes utilizados para a calibração do equipamento. Para a calibração do espectrofotômetro foram utilizados os mesmos reagentes usados nas soluções dos experimentos.

Para a obtenção da curva de calibração do chumbo e determinação da concentração das alíquotas retiradas foi necessário colorir as soluções e diluí-las até a faixa de detecção do aparelho. Para isto, o seguinte procedimento foi adotado (BASSETT, 1981):

- a) Pipetar 20 mL da solução diluída contendo íons chumbo em um balão volumétrico de 50 mL;

- b) Acrescentar 4 gotas de uma solução de cianeto de potássio (5 g para 50 mL);
- c) Acrescentar 12,5 mL de uma solução de hidróxido de amônia (1:2);
- d) Acrescentar 0,5 mL de uma solução de sulfeto de sódio (15,38 g para 50 mL);
- e) Completar o volume do balão volumétrico de 50 mL com água deionizada.

A cor final da solução de chumbo, após realização do procedimento descrito acima, está representada no Apêndice 4.

4.2.4.1.2. NÍQUEL

A concentração de níquel foi determinada por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama, ou seja, a análise foi feita através da injeção de padrões (rastreadáveis) para calibrar o equipamento e logo após injetou-se a amostra. O espectrofotômetro de absorção atômica é da SpectrAA-200 marca Varian, conforme pode ser observado no Apêndice 5. Os parâmetros instrumentais recomendados a serem utilizados EAA são:

- Corrente da lâmpada: 5 mA;
- Combustível: acetileno;
- Suporte: ar comprimido;
- Estequiometria de chama: oxidante (chama com pouco acetileno e mais ar);
- Comprimento de onda: 217 nm;
- Abertura da fenda: 1 nm;
- Limite de trabalho mais favorável: 0,1-30 µg/m.

A Figura 16 mostra a curva de calibração (concentração em função da absorbância), obtida através do EAA. Estas curvas podem ser usadas para a determinação de concentrações desconhecidas de soluções do mesmo material usado para realizações das calibrações.

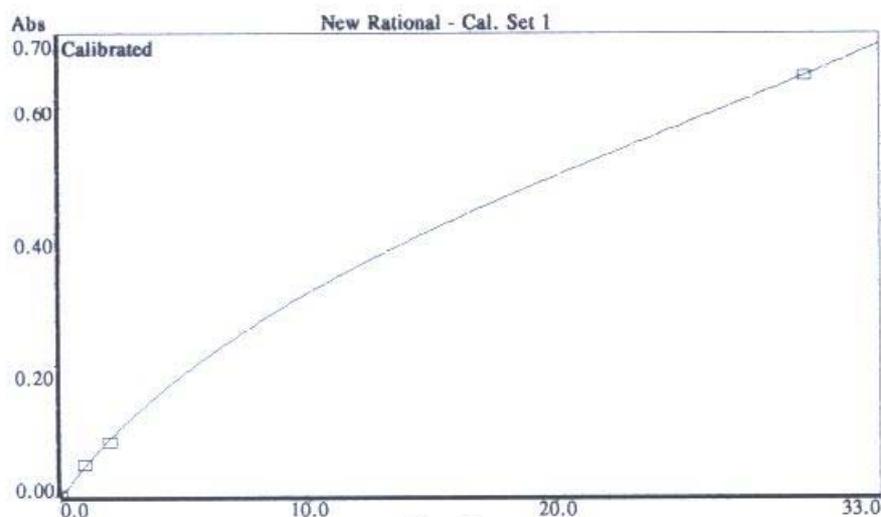


FIGURA 16 – CALIBRAÇÃO DA CURVA EAA.

4.2.4.2. Determinação do pH

Para a obtenção do pH foi utilizado o papel indicador universal da Merck, com divisão de 0,5. Esta medida foi feita em todos os pontos do reator ao longo do tempo.

4.2.5. Tratamento Preliminar dos Dados

Os resultados de concentração final obtidos foram utilizados para calcular eficiência de remoção, utilizando-se a equação [15].

$$R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad [15]$$

Sendo:

R = eficiência de remoção do íon (%);

C_i = concentração inicial do íon (ppm);

C_f = Concentração final do íon, no respectivo tempo da matriz de planejamento (ppm).

CAPÍTULO 5

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para todos os experimentos realizados. Em seguida, os resultados obtidos para a eficiência de remoção nas diversas corridas experimentais. Com base nesses resultados e de acordo com o método de mínimos quadrados é apresentada, então, a equação empírica ajustada para esses resultados. Essas análises foram baseadas nas respectivas correlações ajustadas e na metodologia da superfície de respostas.

5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO ÍON CHUMBO

5.1.1. Resultados Obtidos

Na Tabela 15 abaixo está disposta os valores de eficiência de remoção obtidos para as diversas corridas experimentais utilizando a equação [15] apresentada no capítulo anterior. Optou-se por apresentar os resultados na forma não codificada, embora o ajuste se refira à forma codificada, de modo a permitir uma visualização das condições utilizadas nos experimentos realizados.

TABELA 15 – RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO PARA O ÍON CHUMBO.

| Corrida Experimental | Concentração de Chumbo (C) [ppm] | Potencial Aplicado (E) [V] | Tempo (t) [h] | Eficiência de Remoção (R) [%] |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------|-------------------------------|
| 1 | 2750 | 10 | 24 | 98,55 |
| 2 | 2750 | 10 | 48 | 99,56 |
| 3 | 2750 | 20 | 24 | 98,92 |
| 4 | 2750 | 20 | 48 | 96,70 |
| 5 | 4250 | 10 | 24 | 92,42 |
| 6 | 4250 | 10 | 48 | 99,04 |
| 7 | 4250 | 20 | 24 | 98,84 |
| 8 | 4250 | 20 | 48 | 98,97 |
| 9 | 2000 | 15 | 32 | 97,36 |
| 10 | 5000 | 15 | 32 | 98,85 |
| 11 | 3500 | 5 | 32 | 98,90 |
| 12 | 3500 | 25 | 32 | 95,40 |
| 13 | 3500 | 15 | 8 | 96,52 |
| 14 | 3500 | 15 | 72 | 99,27 |
| 15 | 3500 | 15 | 32 | 98,31 |
| 16 | 3500 | 15 | 32 | 98,39 |
| 17 | 3500 | 15 | 32 | 98,67 |
| 18 | 3500 | 15 | 32 | 98,05 |
| 19 | 3500 | 15 | 32 | 98,82 |
| 20 | 3500 | 15 | 32 | 97,75 |

Os resultados obtidos para a taxa de remoção estão todos na faixa de 90-100%, indicando que esse processo se mostrou bastante eficiente. As taxas de menor e maior remoção foram de 92,42% (corrida experimental 5) e de 99,56% (corrida experimental 2) respectivamente.

5.1.2. Ajuste da Eficiência de Remoção como Função das Variáveis

Utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados, descrita no capítulo 4 (item 4.2.3.1.1) foram estimados os coeficientes para a equação [16] do tipo:

$$R_{pb} = \beta_0 + \beta_1 C + \beta_2 E + \beta_3 t + \beta_{11} C^2 + \beta_{22} E^2 + \beta_{33} t^2 + \beta_{12} CE + \beta_{13} Ct + \beta_{23} Et \quad [16]$$

Os coeficientes obtidos (β), bem como os respectivos erros-padrão, testes t de *Student* e níveis de significância encontram-se na Tabela 16.

TABELA 16 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO [16].

| Coeficiente | Valor Estimado | Desvio Padrão | t de <i>Student</i> | p |
|--------------|----------------|---------------|---------------------|------|
| β_0 | 98,33 | 0,47 | 209,20 | 0,00 |
| β_1 | -0,29 | 0,62 | -0,46 | 0,66 |
| β_2 | -0,30 | 0,62 | -0,48 | 0,64 |
| β_3 | 1,49 | 0,62 | 2,39 | 0,04 |
| β_{11} | -0,08 | 0,61 | -0,13 | 0,90 |
| β_{22} | -0,75 | 0,61 | -1,24 | 0,24 |
| β_{33} | -0,23 | 0,61 | -0,37 | 0,72 |
| β_{12} | 2,21 | 0,81 | 2,71 | 0,02 |
| β_{13} | 1,99 | 0,81 | 2,44 | 0,03 |
| β_{23} | -2,43 | 0,81 | -2,98 | 0,01 |

Adotando um nível de 5% de significância, pode-se observar que os coeficientes β_1 , β_2 , β_{11} , β_{22} e β_{33} , apresentaram níveis de significância maiores que 5%.

Isto quer dizer que estes não apresentam valores estatisticamente significativos, somente serão considerados estaticamente significativos quando o nível de significância calculado for menor que o adotado. Portanto, estes coeficientes podem ser retirados da equação [16] e as variáveis não são importantes no ajuste.

Assim, a equação [17] a ser ajustada apresenta a seguinte forma:

$$R_{pb} = \beta_0 + \beta_3 t + \beta_{12} CE + \beta_{13} Ct - \beta_{23} Et \quad [17]$$

Os coeficientes ajustados para essa nova equação encontram-se na Tabela 17 seguidos pelos respectivos erros-padrão, testes t de *Student* e níveis de significância.

Sendo que agora todos os coeficientes apresentam nível de significância inferior a 5% e devem ser mantidos no ajuste.

TABELA 17 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO [17].

| Coeficiente | Valor Estimado | Desvio Padrão | t de <i>Student</i> | p |
|--------------|----------------|---------------|---------------------|------|
| β_0 | 97,96 | 0,23 | 424,36 | 0,00 |
| β_3 | 1,49 | 0,56 | 2,66 | 0,02 |
| β_{12} | 2,21 | 0,73 | 3,03 | 0,01 |
| β_{13} | 1,99 | 0,73 | 2,73 | 0,02 |
| β_{23} | -2,43 | 0,73 | -3,33 | 0,00 |

Assim, a equação [18] empírica que relaciona eficiência de remoção do íon chumbo às variáveis estudadas tem a seguinte forma:

$$R_{pb} = 97,96 + 1,49t + 2,21CE + 1,99Ct - 2,43Et \quad [18]$$

A Tabela 18 traz o quadro de análise de variância para o ajuste da equação [18], juntamente com o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) e os valores calculados (F_c) e tabelado (F_t) da distribuição F para um nível de significância de 5% do modelo (ver Anexo 1).

TABELA 18 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO [18].

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | Nº de Graus de Liberdade | Média Quadrática | Teste F | p |
|-------------------|-----------------|--------------------------|------------------|---------|------|
| Modelo | 37,06 | 4 | 37,06 | 34,77 | 0,05 |
| Resíduo | 15,99 | 15 | 1,07 | - | - |
| TOTAL | 53,05 | 19 | - | - | - |

Coeficiente de correlação múltipla (R^2) = 0,6986

Valor de F tabelado (F_t) = 5,86

5.1.3. Análise da Eficiência de Remoção

Na correlação obtida para a eficiência de remoção, equação [18], o valor do teste F calculado foi superior ao tabelado para um nível de significância (5%) do ajuste de 95% (ver Tabela 18). Logo, a equação [18] é estatisticamente significativa.

O valor do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) foi de 0,6986 que implica em uma qualidade moderada do ajuste dos pontos experimentais.

A Figura 17 fornece uma boa visualização desse ajuste, na qual se verifica que os valores para a eficiência de remoção experimental estão muito próximos dos valores da eficiência encontrados pela equação [18] e ajuste. Isto significa, que 69,86% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando apenas 30,14% com os resíduos.

A distribuição aleatória dos resíduos, apresentada na Figura 18, confirma a validade da correlação, pois os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero, sem nenhuma observação muito discrepante.

Pode-se observar na equação [18] uma grande dificuldade na análise da influência direta das variáveis na eficiência de remoção, uma vez que alguns dos termos desta equação estão inter-relacionados. A concentração do íon chumbo se encontra sob a influência da concentração dos íons chumbo, do potencial e do tempo.

5.1.4. Variação da Concentração em função do Tempo

A Figura 19 abaixo apresenta a evolução da concentração do íon chumbo em função do tempo.

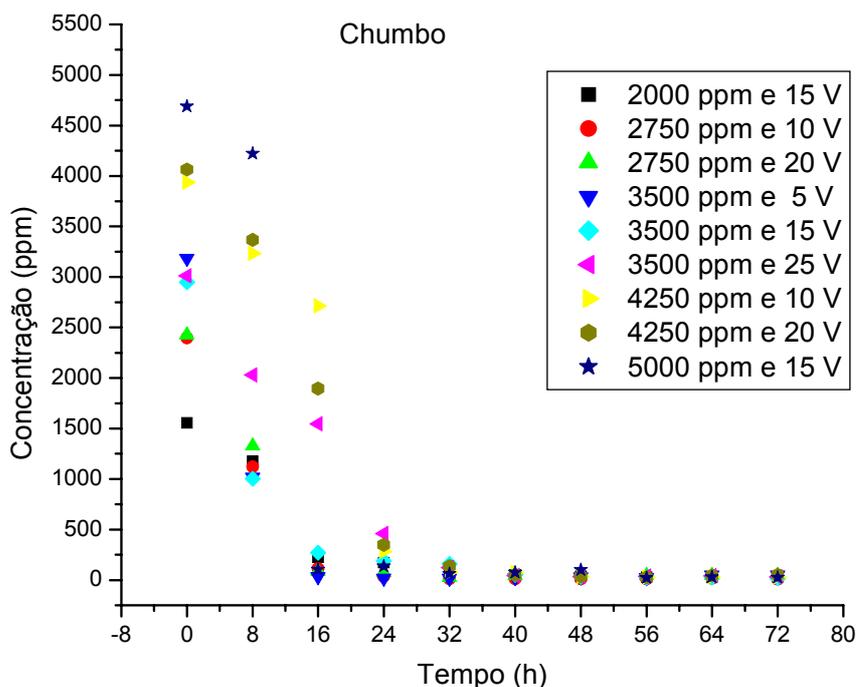


FIGURA 19 - CONCENTRAÇÃO PARA ÍON CHUMBO (ppm) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h).

Observa-se na Figura 19 que o processo de remoção do chumbo inicia-se em torno de, aproximadamente, 8 horas de remediação para todas as concentrações utilizadas neste trabalho. Com o dobro do tempo, por volta das 16 horas, é possível constatar que a remediação atinge uma condição da remoção considerável. E, finalmente, com 50% a mais que o tempo anterior, 24 horas, a remoção não sofre grandes alterações, também para todas as condições de concentração utilizadas.

De acordo com os dados apresentados na Figura anterior, considera-se um tempo satisfatório para aplicação da técnica de remediação de aproximadamente 24 horas, para as condições experimentadas aqui estudadas.

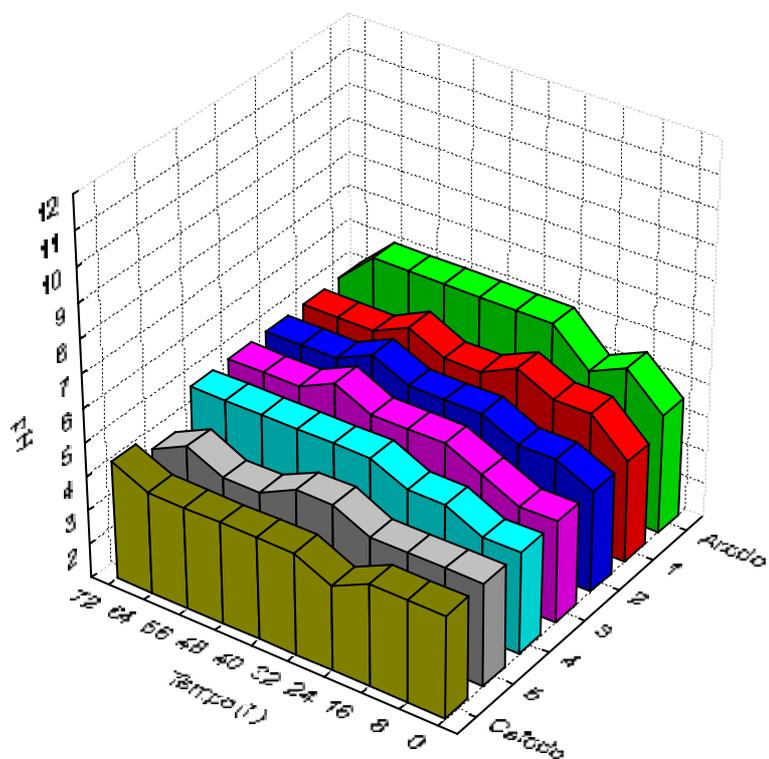
5.1.5. Variação do pH em função do Tempo

As Figuras 20 a 24 mostram o perfil do pH ao longo do tempo para os diversos experimentos realizados.

O esquema de cores dos pontos de amostragem estão de acordo com representação apresentada na Figura 14 (Capítulo 4).

Nas Figuras 20 (a) e (b) apresentadas abaixo pode ser observado que o pH no tempo inicial é praticamente constante para todas as condições adotadas ao longo do reator. Com o decorrer do tempo e para a condição que utiliza o maior potencial o pH aumenta para qualquer tempo. Utilizando o diagrama de *Pourbaix* (Figura 1) observa-se que o chumbo se torna mais estável em pH maior.

(a) 2750 ppm / 10 V



(b) 2750 ppm / 20 V

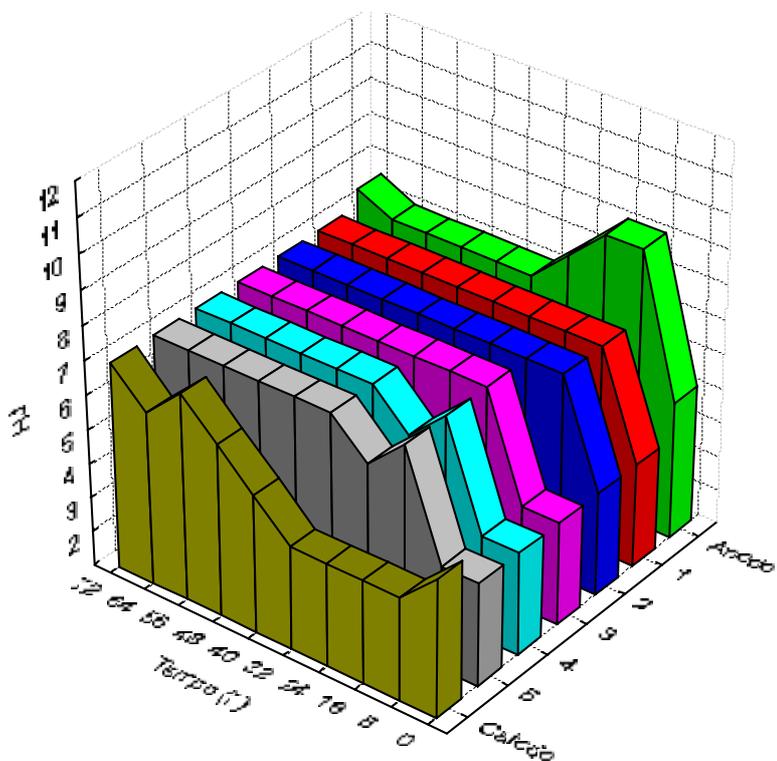
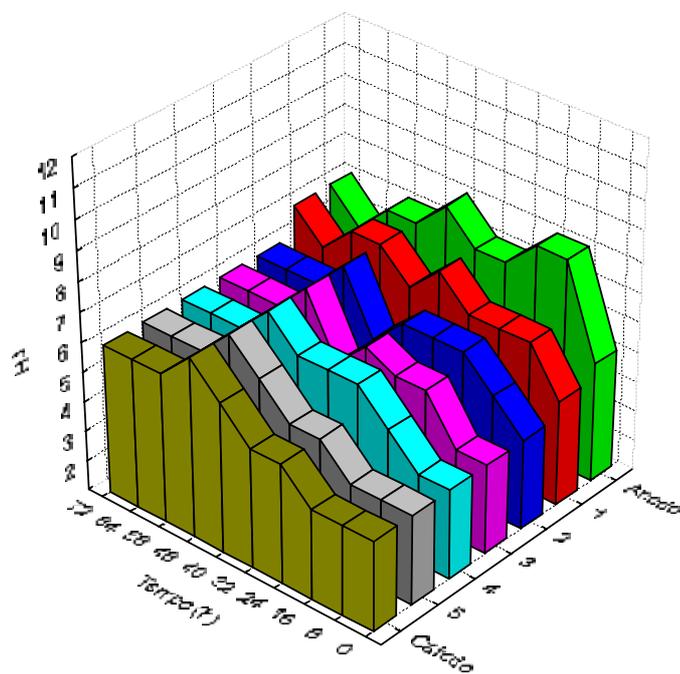


FIGURA 20 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON CHUMBO; 2750 ppm: (A) 10 V e (B) 20 V.

Nas Figuras 21 (a) e (b) apresentadas abaixo pode ser observado que o pH no tempo inicial é praticamente constante para todas as condições adotadas ao longo do reator. Com o decorrer do tempo em ambos os potenciais se tem uma maior variação do pH ao longo do reator. Principalmente quando comparadas com relação às Figuras 20 (a) e (b), talvez isso ocorra porque nessa condição a concentração esteja bem menor.

(a) 4250 ppm / 10 V



(b) 4250 ppm / 20V

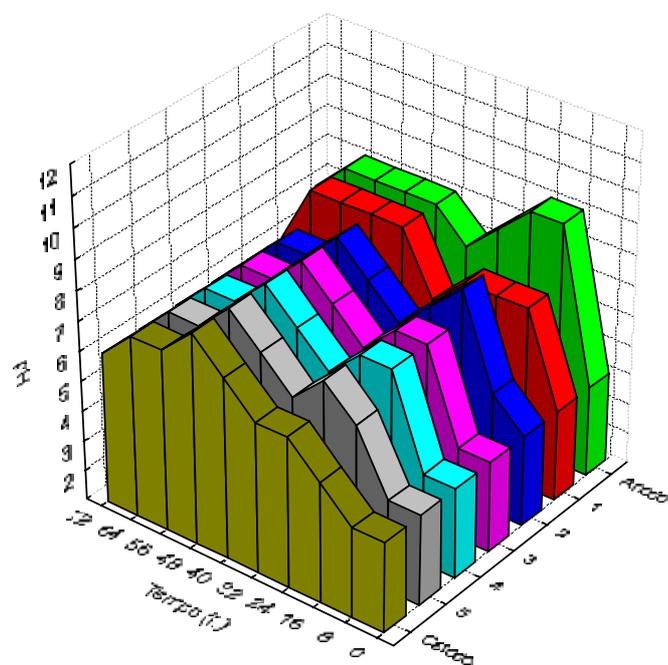


FIGURA 21 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÍON CHUMBO; 4250 ppm: (a)10 V e (b) 20 V.

A Figura 22 mostra que neste caso o pH iniciou em torno de 4 e passando, após 16 horas de tratamento eletrocinético, para pH = 6 e permanecendo, aproximadamente, neste patamar até o fim do tratamento. Como nos casos anteriores, o pH não apresentou alterações significativas para esta condição.

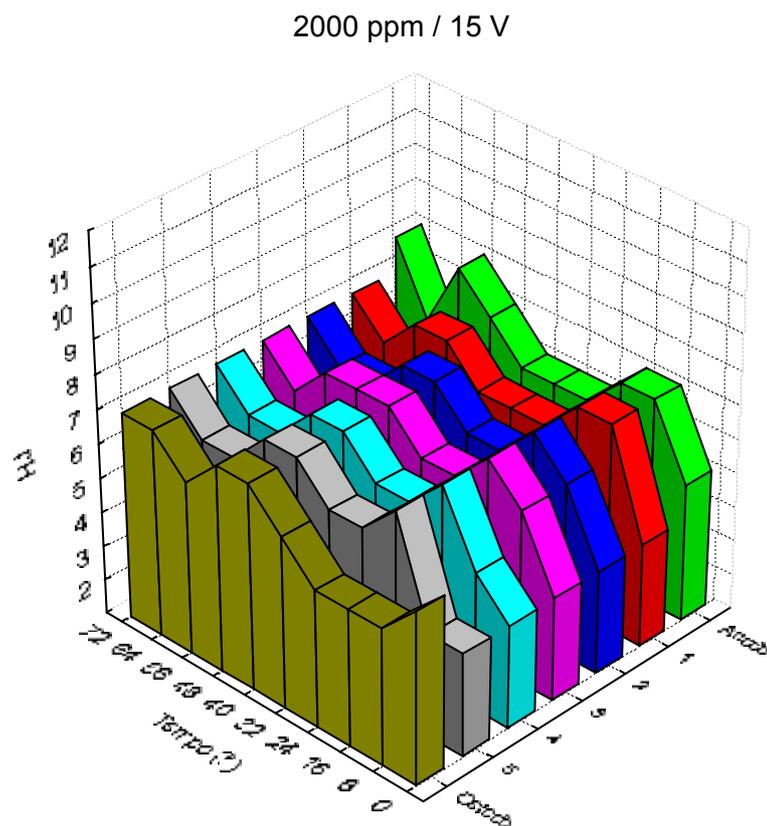


FIGURA 22 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ÍON CHUMBO; 2000 ppm e 15 V.

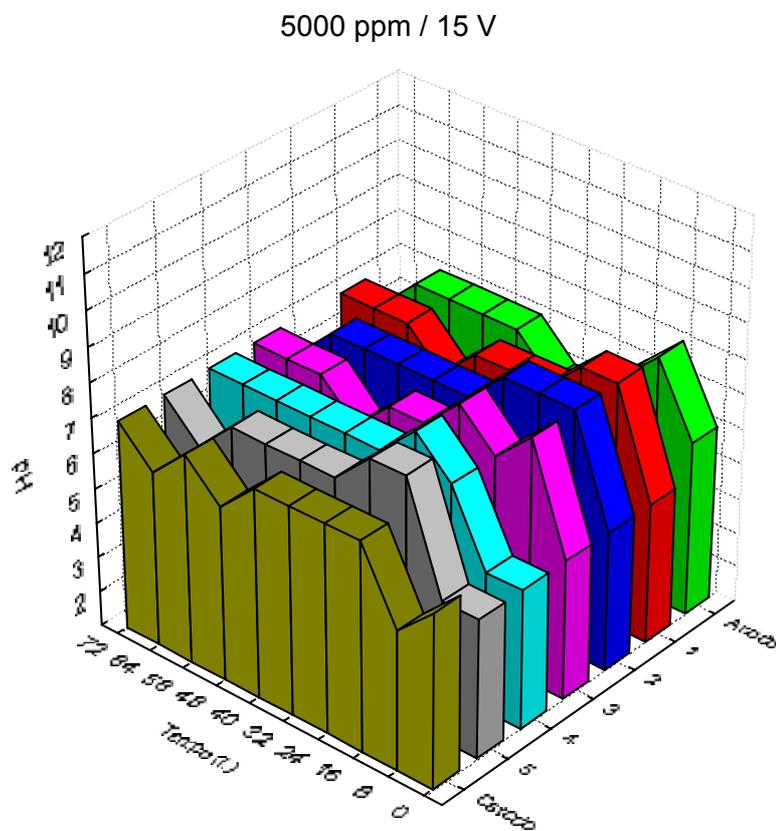
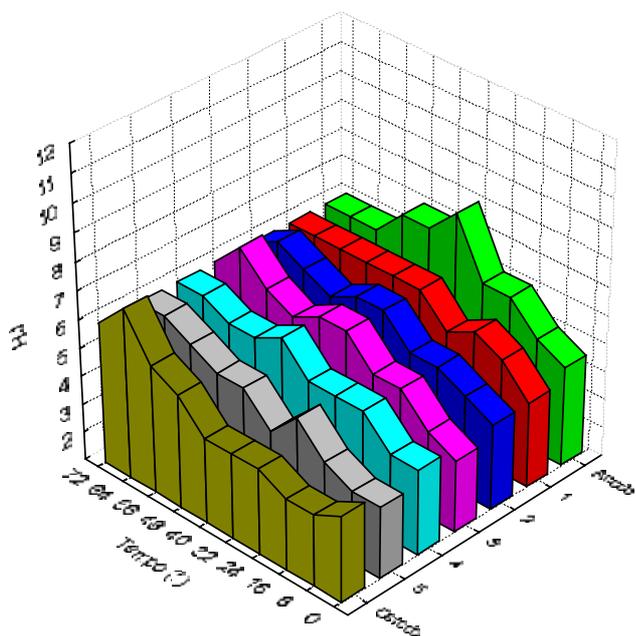


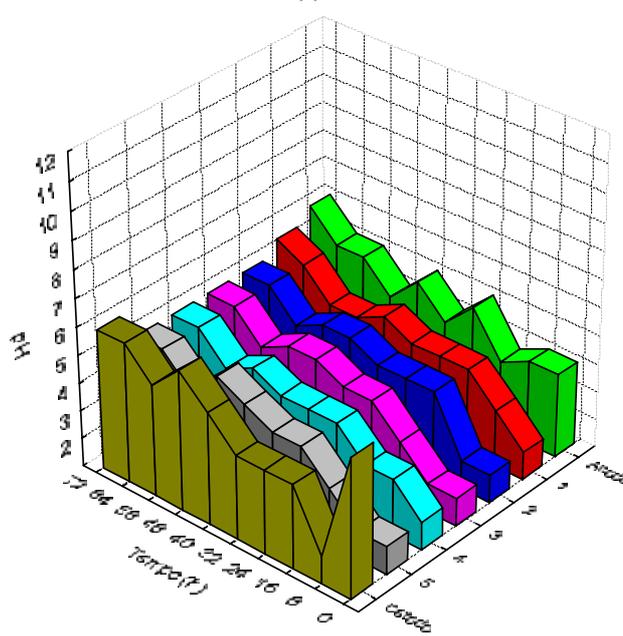
FIGURA 23 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON CHUMBO; 5000 ppm e 15 V.

Observa-se na Figura 23 que, assim como no caso anterior, inicia-se o tratamento em pH = 5 passando para pH = 7 já nas primeiras 8 horas de tratamento, finalizando o pH entre 6 e 7. Também, não apresentando grandes alterações para o pH para esta condição de concentração maior.

(a) 3500 ppm / 5 V



(b) 3500 ppm / 15 V



(c) 3500 ppm / 25 V

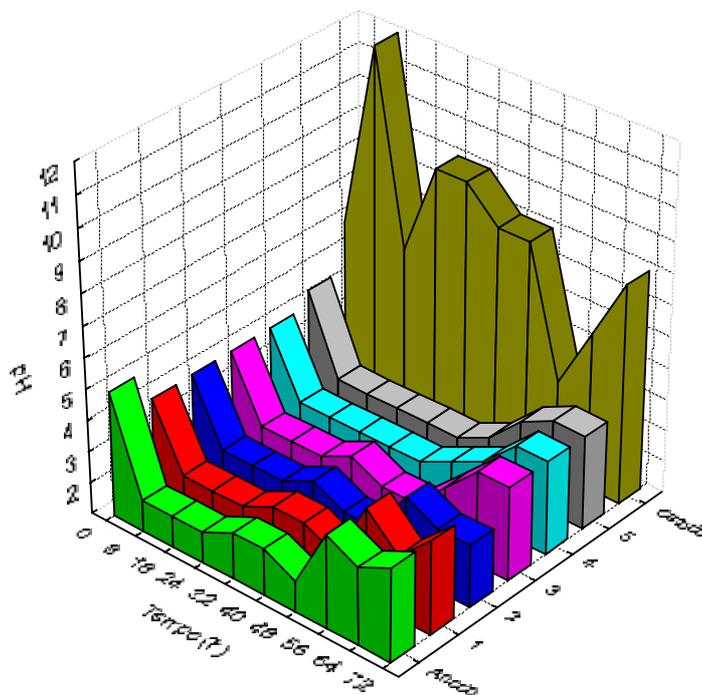


FIGURA 24 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON CHUMBO; 3500 ppm: (a) 5 V, (b) 15 V e (c) 25 V.

A partir da Figura 24 nota-se que para o caso do potencial maior (Figura 24.c) existe uma maior variação do pH na região do cátodo, no início do tratamento, partindo de pH = 12 com 8 horas de tratamento e finalizando o tratamento em pH = 7.

Nas condições das Figuras 24 (a) e (b) não se percebe grandes variações no pH ao longo do tratamento, iniciando o tratamento em pH = 4 e finalizando em torno de pH 5 e 6; demonstrando que um potencial mais alto, o pH torna-se mais alto também.

5.2. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO ÍON NÍQUEL

5.2.1. Resultados Obtidos

Na Tabela 19 abaixo está disposta os valores de eficiência de remoção obtidos para as diversas corridas experimentais do níquel utilizando a equação [20] apresentada no capítulo anterior.

TABELA 19 – RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO PARA O ÍON NÍQUEL.

| Corrida Experimental | Concentração de Níquel (C) [ppm] | Potencial Aplicado (E) [V] | Tempo (t) [h] | Eficiência de Remoção (R) [%] |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------|-------------------------------|
| 1 | 800 | 10 | 4 | 30,50 |
| 2 | 800 | 10 | 24 | 67,00 |
| 3 | 800 | 20 | 4 | 37,00 |
| 4 | 800 | 20 | 24 | 71,50 |
| 5 | 1600 | 10 | 4 | 32,79 |
| 6 | 1600 | 10 | 24 | 55,38 |
| 7 | 1600 | 20 | 4 | 38,00 |
| 8 | 1600 | 20 | 24 | 76,24 |
| 9 | 400 | 15 | 8 | 54,96 |
| 10 | 2000 | 15 | 8 | 56,24 |
| 11 | 1200 | 5 | 8 | 66,53 |
| 12 | 1200 | 25 | 8 | 76,80 |
| 13 | 1200 | 15 | 2 | 21,60 |
| 14 | 1200 | 15 | 48 | 77,93 |
| 15 | 1200 | 15 | 8 | 47,67 |
| 16 | 1200 | 15 | 8 | 48,25 |
| 17 | 1200 | 15 | 8 | 43,50 |

CONTINUA

CONTINUAÇÃO

| Corrida Experimental | Concentração de Níquel (C) [ppm] | Potencial Aplicado (E) [V] | Tempo (t) [h] | Eficiência de Remoção (R) [%] |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------|-------------------------------|
| 18 | 1200 | 15 | 8 | 46,31 |
| 19 | 1200 | 15 | 8 | 47,86 |
| 20 | 1200 | 15 | 8 | 49,25 |

Os resultados obtidos para a taxa de remoção do níquel estão todos na faixa de 30 a 78%, indicando que esse processo não se mostrou tão eficiente como às taxas de remoção que foram obtidas para o chumbo. As taxas de menor e maior remoção foram de 30,50% (corrida experimental 1) e de 77,93% (corrida experimental 14) respectivamente.

5.2.2. Ajuste da Eficiência de Remoção como Função das Variáveis

Utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados foram estimados os coeficientes para a equação [19] do tipo:

$$R_{Ni} = \beta_0 + \beta_1 C + \beta_2 E + \beta_3 t + \beta_{11} C^2 + \beta_{22} E^2 + \beta_{33} t^2 + \beta_{12} CE + \beta_{13} Ct + \beta_{23} Et \quad [19]$$

Os coeficientes obtidos (β), bem como os respectivos erros-padrão, testes t de *Student* e níveis de significância encontram-se na Tabela 20.

TABELA 20 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO [19].

| Coeficiente | Valor Estimado | Desvio Padrão | t de <i>Student</i> | Nível de Significância |
|--------------|----------------|---------------|---------------------|------------------------|
| β_0 | 47,42 | 2,27 | 20,86 | 0,00 |
| β_1 | -0,21 | 3,02 | -0,07 | 0,95 |
| β_2 | 7,96 | 3,02 | 2,64 | 0,03 |
| β_3 | 33,18 | 3,02 | 11,00 | 0,00 |
| β_{11} | 2,32 | 2,94 | 0,79 | 0,45 |

CONTINUA

CONTINUAÇÃO

| Coeficiente | Valor Estimado | Desvio Padrão | t de <i>Student</i> | Nível de Significância |
|--------------|----------------|---------------|---------------------|------------------------|
| β_{22} | 13,68 | 2,94 | 4,66 | 0,00 |
| β_{33} | -1,81 | 2,94 | -0,62 | 0,55 |
| β_{12} | 3,77 | 3,94 | 0,96 | 0,36 |
| β_{13} | -2,54 | 3,94 | -0,65 | 0,53 |
| β_{23} | 3,41 | 3,94 | 0,87 | 0,41 |

Adotando um nível de 5% de significância, pode-se observar que os coeficientes β_1 , β_{11} , β_{33} , β_{12} , β_{13} e β_{23} , apresentaram níveis de significância maiores que 5%.

Isto quer dizer que estes não apresentam valores estatisticamente significativos, somente serão considerados estaticamente significativos quando o nível de significância calculado for menor que o adotado. Portanto, estes coeficientes podem ser retirados da equação [19].

Assim, a equação [20] a ser ajustada apresenta a seguinte forma:

$$R_{Ni} = \beta_0 + \beta_2 E + \beta_3 t + \beta_{22} E^2 \quad [20]$$

Os coeficientes ajustados para essa nova equação encontram-se na Tabela 21 seguidos pelos respectivos erros-padrão, testes t de *Student* e níveis de significância.

Sendo que agora todos os coeficientes apresentam nível de significância inferior a 5% e devem ser mantidos no ajuste.

TABELA 21 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO [20].

| Coeficiente | Valor Estimado | Desvio Padrão | t de <i>Student</i> | Nível de Significância |
|--------------|----------------|---------------|---------------------|------------------------|
| β_0 | 47,61 | 1,45 | 32,89 | 0,00 |
| β_2 | 7,96 | 2,74 | 2,91 | 0,01 |
| β_3 | 33,18 | 2,74 | 12,11 | 0,00 |
| β_{22} | 13,63 | 2,64 | 5,16 | 0,00 |

Assim, a equação [21] empírica que relaciona eficiência de remoção do íon níquel às variáveis estudadas tem a seguinte forma:

$$R_{Ni} = 47,61 + 7,96E + 33,18t + 13,63E^2 \quad [21]$$

A Tabela 22 traz o quadro de análise de variância para o ajuste da equação [21], juntamente com o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) e os valores calculados (F_c) e tabelado (F_t) da distribuição F para um nível de significância de 5% do modelo (ver Anexo 1).

TABELA 22 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO [21].

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | Nº de Graus de Liberdade | Média Quadrática | Teste F | p |
|-------------------|-----------------|--------------------------|------------------|---------|------|
| Regressão | 4656,73 | 3 | 4656,73 | 181,76 | 0,01 |
| Resíduo | 409,95 | 16 | 25,62 | - | - |
| TOTAL | 5066,68 | 19 | - | - | - |

Coeficiente de correlação múltipla (R^2) = 0,9191

Valor de F tabelado (F_t) = 8,69

A Figura 25 mostra que os pontos dos pares (observado, predito) estão muito próximos de uma reta, mostrando qualidade do ajuste de $R^2 = 0,9191$.

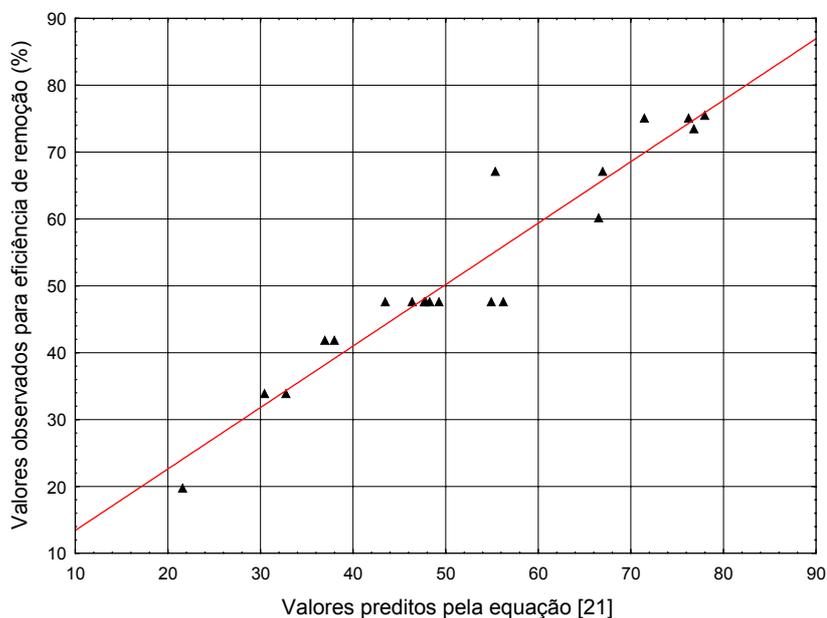


FIGURA 25 - VALORES OBSERVADOS E PREDITOS PELA EQUAÇÃO [21].

A distribuição dos pontos apresentada na Figura 26 é completamente caótica, indicando que o modelo ajustado é o ideal.

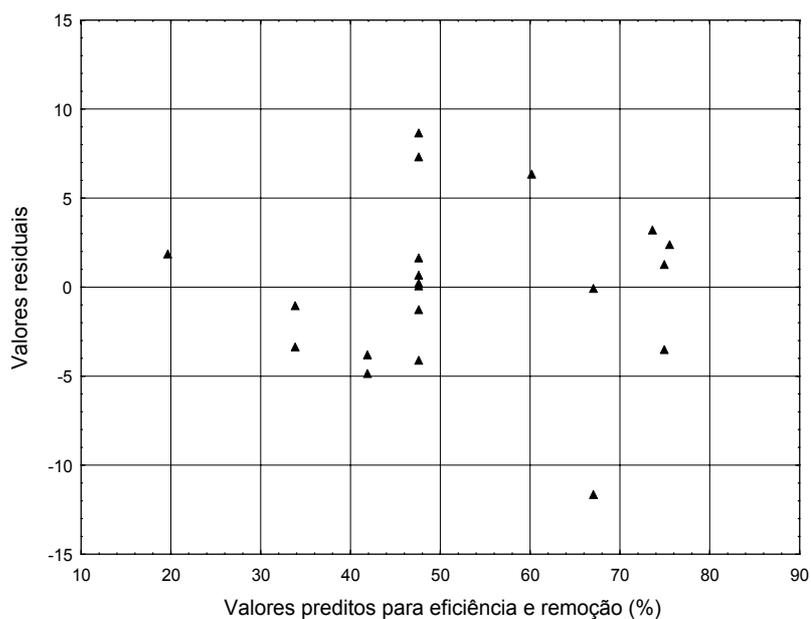


FIGURA 26 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA A EQUAÇÃO [21].

5.2.3. Análise da Eficiência de Remoção

No caso do níquel, a correlação obtida para a eficiência de remoção, equação [21], o valor do teste F calculado foi superior ao tabelado para um nível de significância (5%) do ajuste de 95% (ver Tabela 22). Logo, a equação [21] é estatisticamente significativa.

O valor do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) foi de 0,9191 que implica em uma boa qualidade do ajuste dos pontos experimentais.

A Figura 25 fornece uma boa visualização desse ajuste, na qual se verifica que os valores para a eficiência de remoção experimental estão muito próximos dos valores da eficiência encontrados pela equação [21] de ajuste. Isto significa que 91,91% da variação total em torno da média são explicadas pela regressão, ficando apenas 8,09% com os resíduos.

A distribuição aleatória dos resíduos, apresentada na Figura 26, confirma a validade da correlação, pois os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero, sem nenhuma observação muito discrepante e os pontos parecendo respeitar as probabilidades de uma distribuição normal.

5.2.4. Variação da Concentração em função do Tempo

A Figura 27 abaixo apresenta a evolução da concentração do íon níquel em função do tempo, conforme procedimento experimental apresentado anteriormente.

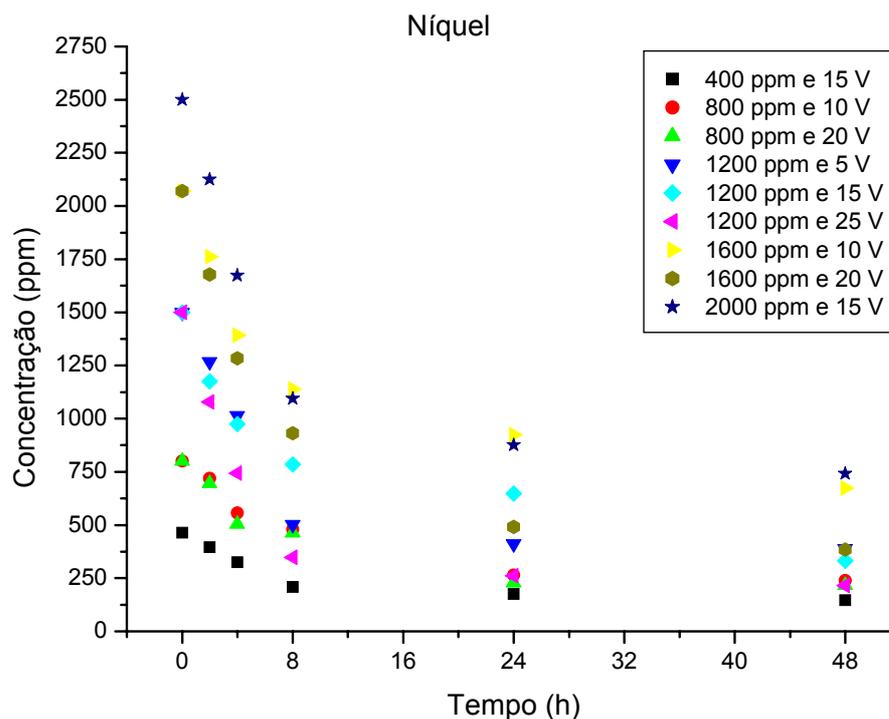


FIGURA 27 - CONCENTRAÇÃO PARA ÍON NÍQUEL (ppm) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h).

Na Figura 27 acima pode ser observada que o processo de remoção do níquel inicia-se em torno de, aproximadamente, 8 horas de remediação para todas as concentrações utilizadas neste trabalho. Com um tempo de remediação de 24 horas é possível constatar que a remediação não apresenta alteração significativa da concentração removida para 8 horas. Talvez em decorrência deste fato as taxas de remoção para o íon níquel ter sido bem menor quando comparado ao chumbo.

5.2.5. Variação do pH em função do Tempo

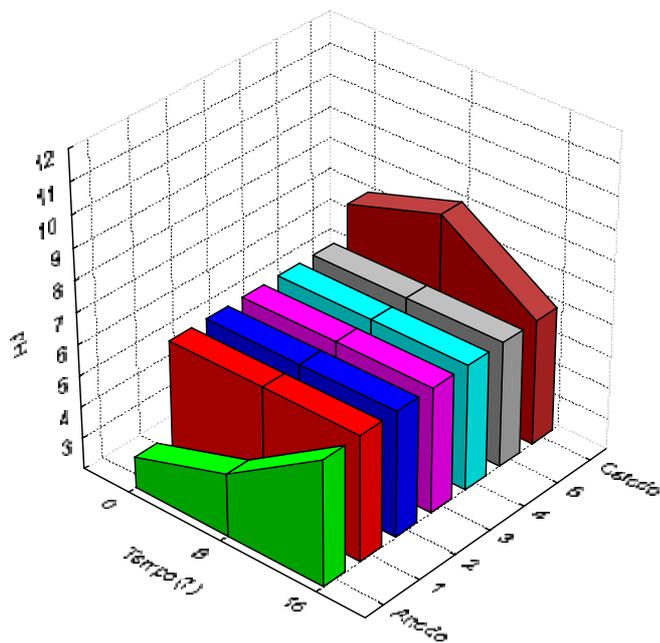
As Figuras 28 a 32 apresentam o perfil do pH ao longo do tempo para os diversos experimentos realizados.

Na Figura 28 pode ser observado que o pH no tempo inicial é praticamente constante para todas as condições adotadas ao longo do reator, principalmente quando o reator operou com 10 V diferentemente do que ocorreu para a situação de aplicação de maior potencial.

Com o decorrer do tempo para a situação de menor potencial aplicado o pH praticamente não foi alterado só muito próximo ao anodo e ao catodo. Já para o caso de maior potencial aplicado ocorreu variação ao longo do reator no decorrer do tempo. Analisando o diagrama de *Pourbaix* para o níquel observa-se que este elemento torna-se mais estável em situações em que os potenciais utilizados são menores.

Percebe-se que para um potencial mais alto (20 V) o pH apresenta um pico, chegando à, aproximadamente, pH = 10 na região do catodo o que não ocorre quando é aplicado um potencial menor onde o pH ficou em torno de 7,5.

(a) 800 ppm / 10 V



(b) 800 ppm / 20 V

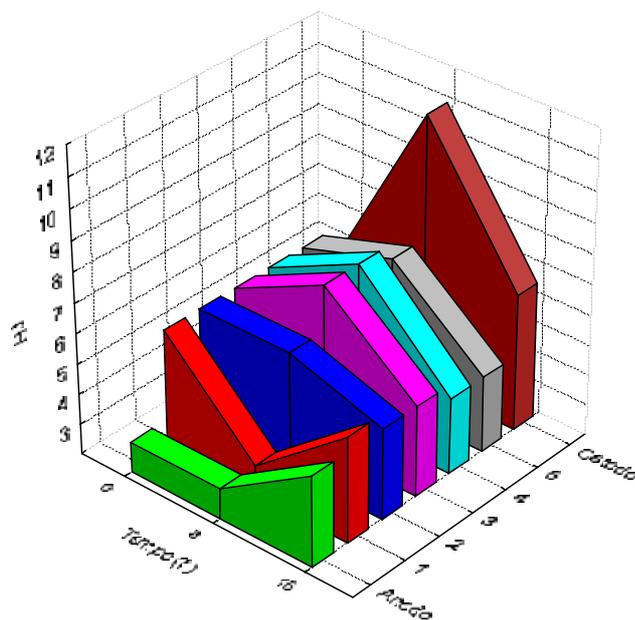
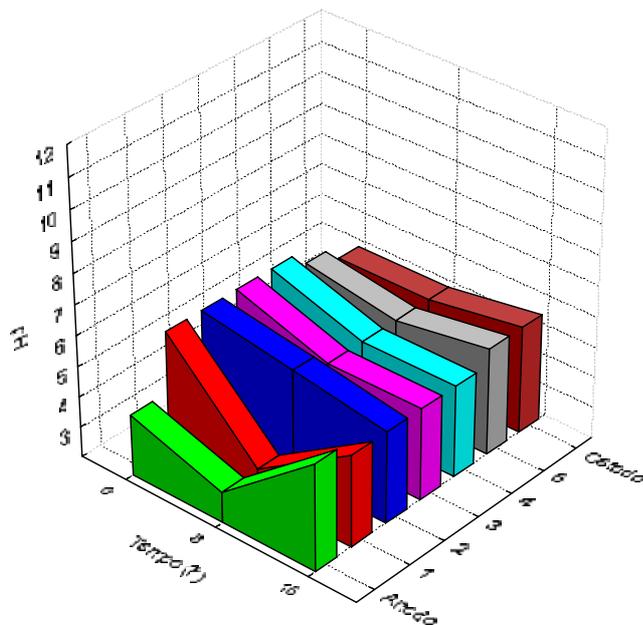


FIGURA 28 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON NÍQUEL; 800 ppm:
(a) 10 V e (b) 20 V.

A tendência observada na Figura 28 não é apresentada na Figura 29, pois tanto para o potencial em 10 V como para 20 V o pH apresenta-se na faixa de 5,5.

(a) 1600 ppm / 10 V



(b) 1600 ppm / 20 V

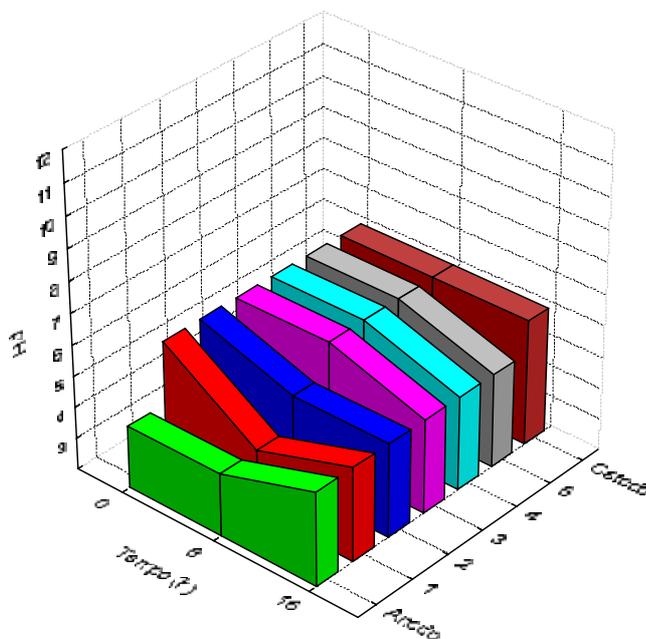


FIGURA 29 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON NÍQUEL; 1600 ppm: (a) 10 V e (b) 20 V.

Comparando as Figuras 28 e 29 pode-se dizer que, provavelmente, para concentrações menores o aumento de pH ocorre devido à menor quantidade de espécies disponíveis.

A Figura 30 pode ser observada que o pH ao longo do reator está com valores de, aproximadamente, 4 (quatro) passando para um valor em torno de 3 (três) que, segundo o diagrama de *Pourbaix*, nesta faixa de pH com o aumento do potencial encontram-se os íons níquel.

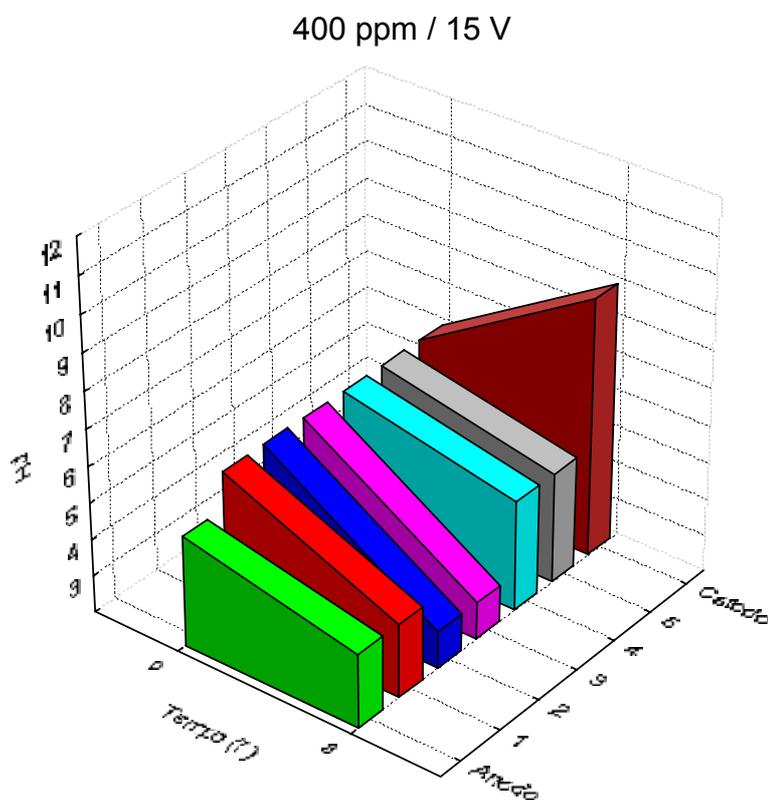


FIGURA 30 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON NÍQUEL; 400 ppm e 15 V.

Na Figura 31 percebe-se que a partir da metade do reator (3º ponto de coleta, ponto 3) até a região catódica o pH praticamente se mantém constante. Diferentemente do que ocorre na direção anódica.

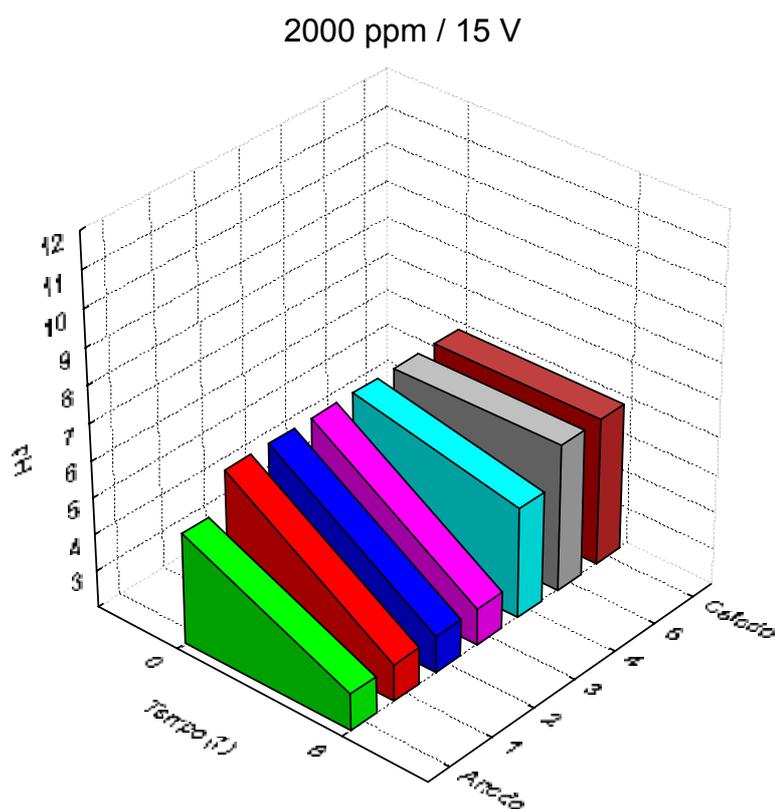
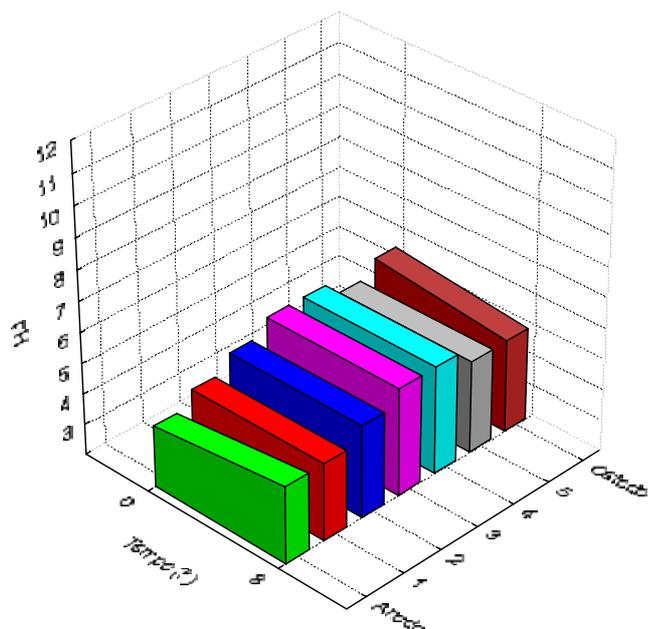


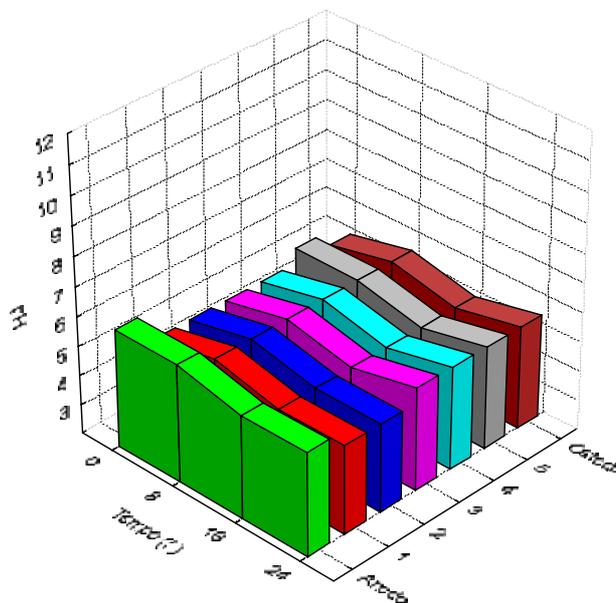
FIGURA 31 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON NÍQUEL; 2000 ppm e 15 V.

Observando a Figura 32 nota-se que com o aumento do potencial o pH aumenta na região catódica de pH = 5 (Figura 32.a e Figura 32.b) para pH = 9 (Figura 32.c).

(a) 1200 ppm / 5 V



(b) 1200 ppm / 15 V



(c) 1200 ppm / 25 V

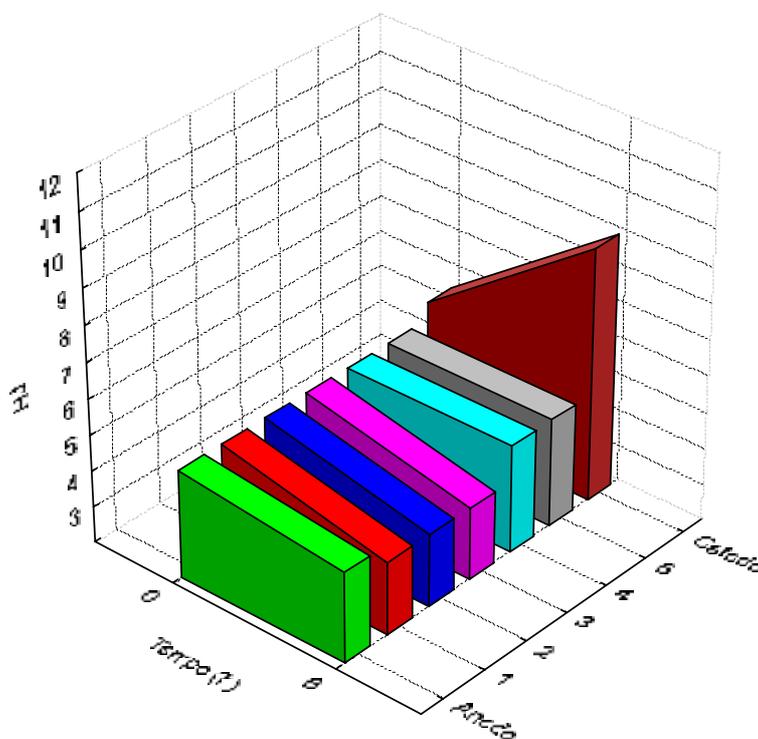


FIGURA 32 – pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ÍON NÍQUEL; 1200 ppm: (a) 5V, (b) 15 V e (c) 25 V.

5.3. ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais que vem sendo usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Ela é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias e têm como objetivo atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatorial. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Buscando uma melhor visualização do comportamento da resposta de eficiência de remoção em função das variáveis estudadas, foram traçadas superfícies de respostas baseadas na equação [18] para o íon chumbo e equação [21] para o íon níquel.

Adotou-se a seguinte estratégia para obtenção das superfícies:

- Escolha de duas variáveis dentre as estudadas: concentração (C), potencial (E) e tempo (t);
- Manutenção da terceira variável constante assumindo valores de seus níveis - 2, 0 e 2, respectivamente, mínimo, intermediário e máximo (em termos das variáveis codificadas: Tabela 9, para o íon chumbo e Tabela 10, para o íon níquel).

Esse procedimento foi realizado para todas as combinações de duas variáveis possíveis, ou seja, concentração em função do tempo, concentração em função do potencial e potencial em função do tempo.

Desta forma, as superfícies demonstram a influência das variáveis na eficiência de remoção dos íons. As equações relativas a cada superfície podem ser encontradas no Apêndice 8, para o íon chumbo, e no Apêndice 9, para o íon níquel.

A seguir será discutido como essas variáveis alteram o comportamento da resposta e está demonstrada na Figura 33 até a Figura 38.

5.3.1. Eficiência de Remoção (R) do Íon Chumbo

5.3.1.1. Eficiência de Remoção em função do Potencial

A Figura 33 (a, b e c) apresenta o comportamento da eficiência de remoção (R) em função da concentração (C) e do tempo (t), mantendo o potencial (E) constante nos níveis de valor mínimo, de valor intermediário e de nível máximo, respectivamente.

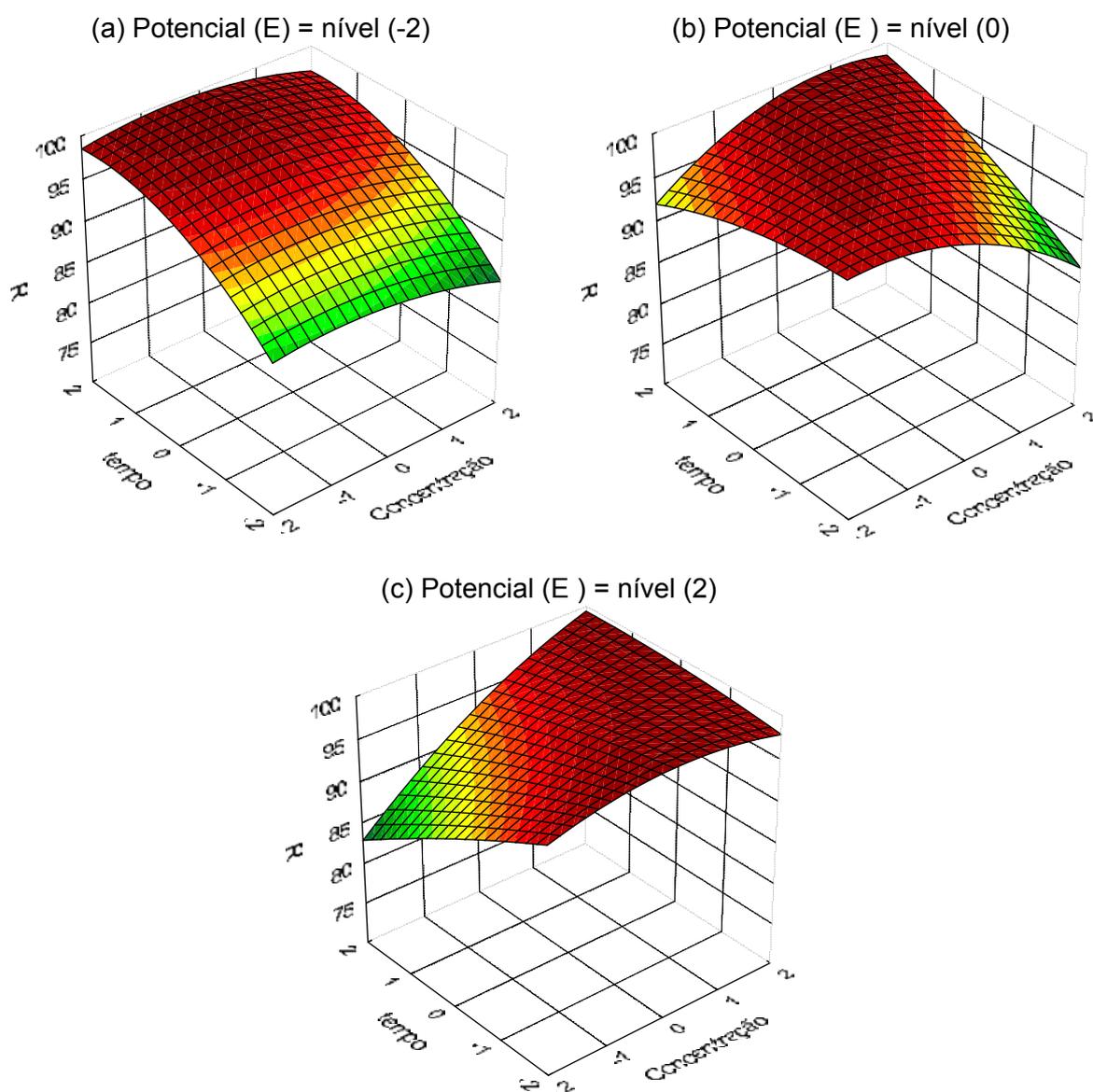


FIGURA 33 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ppm) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h) PARA O ÍON CHUMBO: (a) E = -2; (b) E = 0; (c) E = 2.

Na Figura 33.a está apresentado que a menor eficiência de remoção é obtida para o nível menor de tempo, provavelmente, isto se deve ao fato do potencial não ser suficiente para que ocorra a reação.

Observa-se, ainda, que a eficiência de remoção é consideravelmente constante, no maior nível de tempo, tendo um possível ponto de ótimo na concentração de nível intermediário. Isto, provavelmente, ocorre porque as reações que estão ocorrendo nesta condição ainda não atingiram a sua saturação.

Aumentando o potencial para o nível intermediário (Figura 33.b) nota-se que a condição do nível menor do tempo apresenta-se melhor para a eficiência de corrente comparando-se com a condição anterior (Figura 33.a).

Entretanto, surge uma tendência para o tempo de maior nível de diminuir a eficiência de remoção, discretamente percebida, ainda na Figura 33.b.

Na Figura 33.c percebe-se com mais intensidade esta tendência de menor eficiência de remoção no nível maior do tempo.

Já, para a concentração em seu maior nível observa-se que para o potencial em seu nível maior, condição da Figura 33.c, a eficiência de remoção aumenta significativamente.

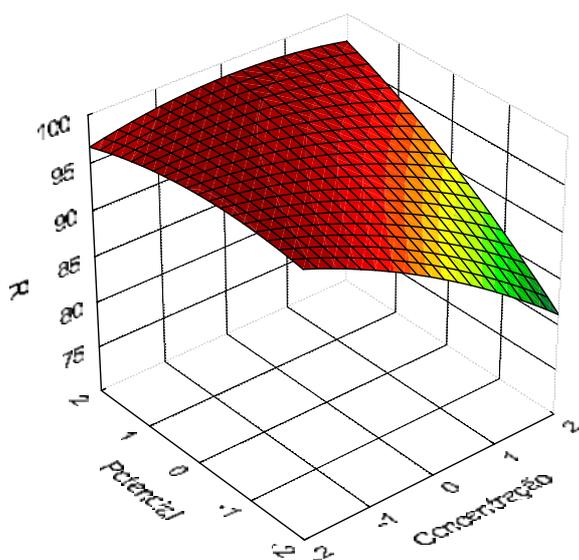
Exposto isto, percebe-se que o potencial é quem fornece a condição para que a reação de remediação aconteça, considerando a concentração e tempo nos níveis mínimos.

Percebe-se, ainda, que o tempo e o potencial são inversamente proporcionais. Entretanto, a concentração é diretamente proporcional ao potencial e ao tempo.

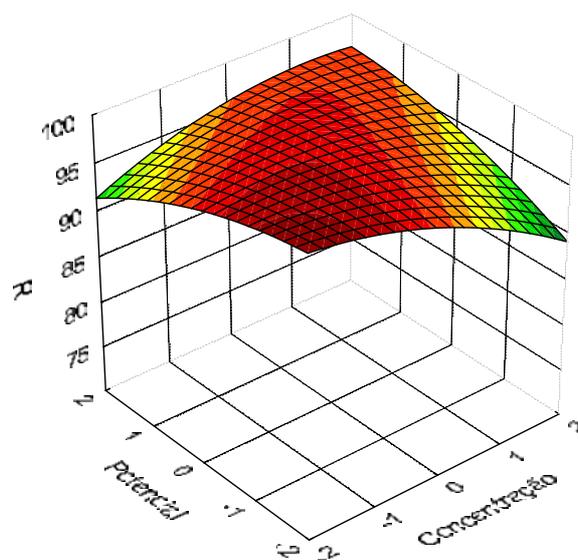
5.3.1.2. Eficiência de remoção em função do Tempo

A Figura 34 (a, b e c) apresenta o comportamento da eficiência de remoção (R) em função da concentração (C) e do potencial (E), mantendo o tempo (t) constante nos níveis de valor mínimo, de valor intermediário e de nível máximo, respectivamente.

(a) Tempo (t) = nível (-2)



(b) Tempo (t) = nível (0)



(c) Tempo (t) = nível (2)

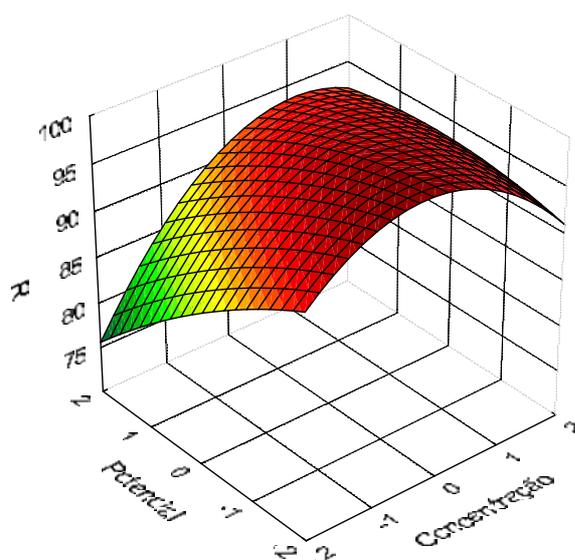


FIGURA 34 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ppm) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (E) PARA O ÍON CHUMBO: (a) t = -2; (b) t = 0; (c) t = 2.

Na Figura 34 pode ser observada, de certa forma, uma tendência muito semelhante à figura apresentada anteriormente (Figura 33).

Para o tempo em seu nível menor, a menor eficiência de remoção é obtida com o maior nível da concentração. Este fato já não ocorre para a condição de menor nível da concentração, diferentemente de como ocorre na Figura 33.

Isto, provavelmente, ocorre por estar sendo fornecido um nível maior de potencial, desta forma nota-se que para uma concentração menor é possível obter uma melhora significativa da eficiência de remoção, considerando o menor nível do tempo.

Com as condições de tempo em seu nível intermediário (Figura 34.b) nota-se que para o potencial em seu maior nível e concentração no nível menor, a eficiência de remoção começa a decair.

Esta mesma tendência é percebida na Figura 33.c, só que de forma bastante acentuada, com a diferença que para a concentração em seu nível maior, ao contrário, ocorre melhora significativa na eficiência de remoção comparativamente com a Figura 33.b. Pode estar ocorrendo a formação de precipitados já que o pH está próximo de 7 e segundo o diagrama de *Pourbaix* esse fenômeno é suscetível que ocorra.

5.3.1.3. Eficiência de Remoção em função da Concentração

A Figura 35 (a, b e c) apresenta o comportamento da eficiência de remoção (R) em função do potencial (E) e do tempo (t), mantendo a concentração (C) constante nos níveis de valor mínimo, de valor intermediário e de nível máximo, respectivamente.

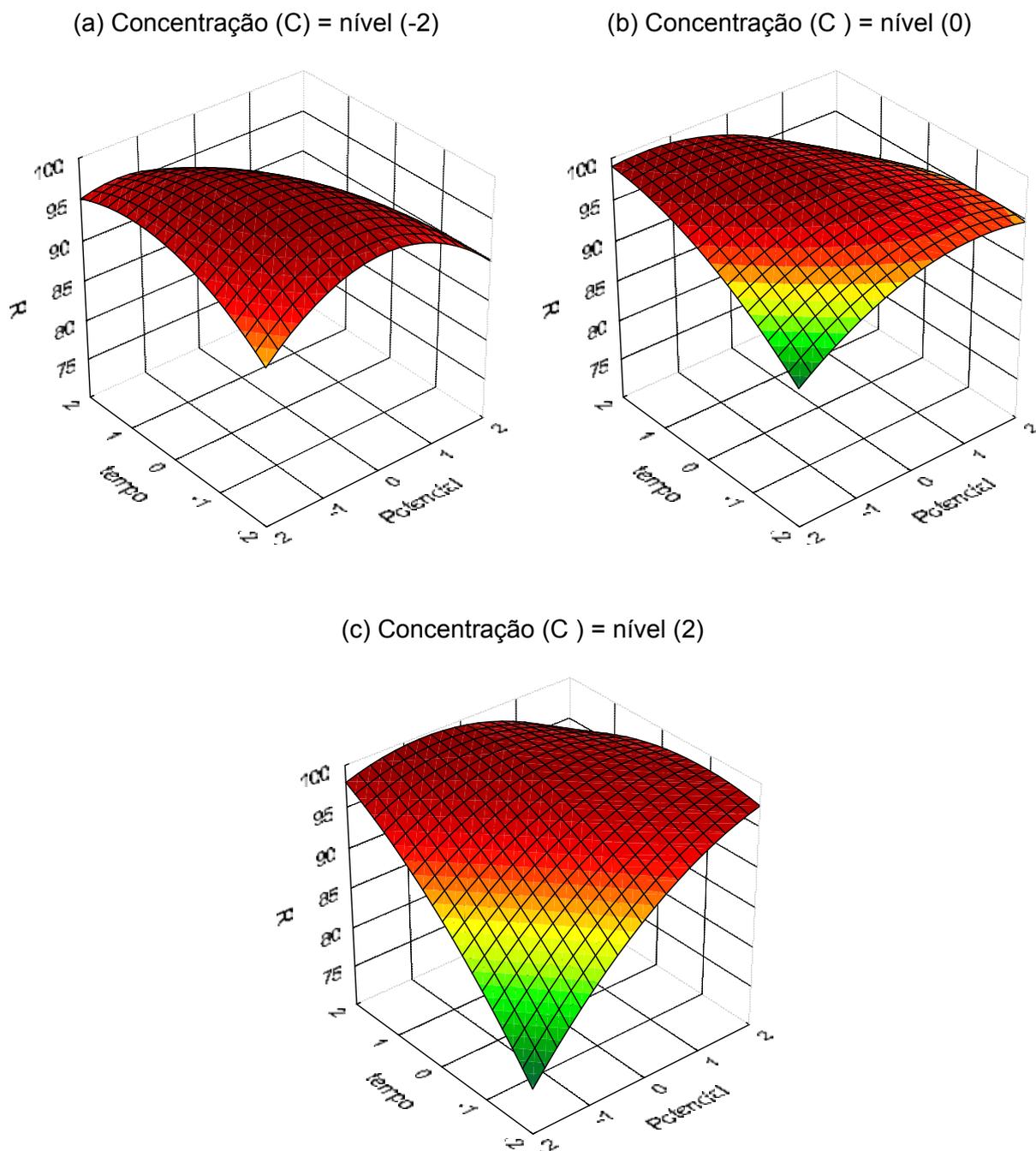


FIGURA 35 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (V) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h) PARA O ÍON CHUMBO: (a) C = -2; (b) C = 0; (c) C = 2.

Avaliando a Figura 35, onde temos o comportamento da eficiência de remoção variando os níveis de concentração, verifica-se que para o potencial e o tempo em seus níveis menores a eficiência de remoção vai diminuindo à medida que a concentração vai aumentando. Isto demonstra a mesma tendência percebida nas Figura 33 (a) e Figura 34 (a).

Este fato pode ser observado com melhor clareza na Figura 33.c onde na condição de tempo e potencial em seus maiores níveis encontram-se os pontos de ótimo para a eficiência de remoção.

5.3.2. Eficiência de Remoção (R) do Íon Níquel

5.3.2.1. Eficiência de remoção em função do Potencial

A Figura 36 (a, b e c) apresenta o comportamento da eficiência de remoção (R) em função da concentração (C) e do tempo (t), mantendo o potencial (E) constante nos níveis de valor mínimo, de valor intermediário e de nível máximo, respectivamente.

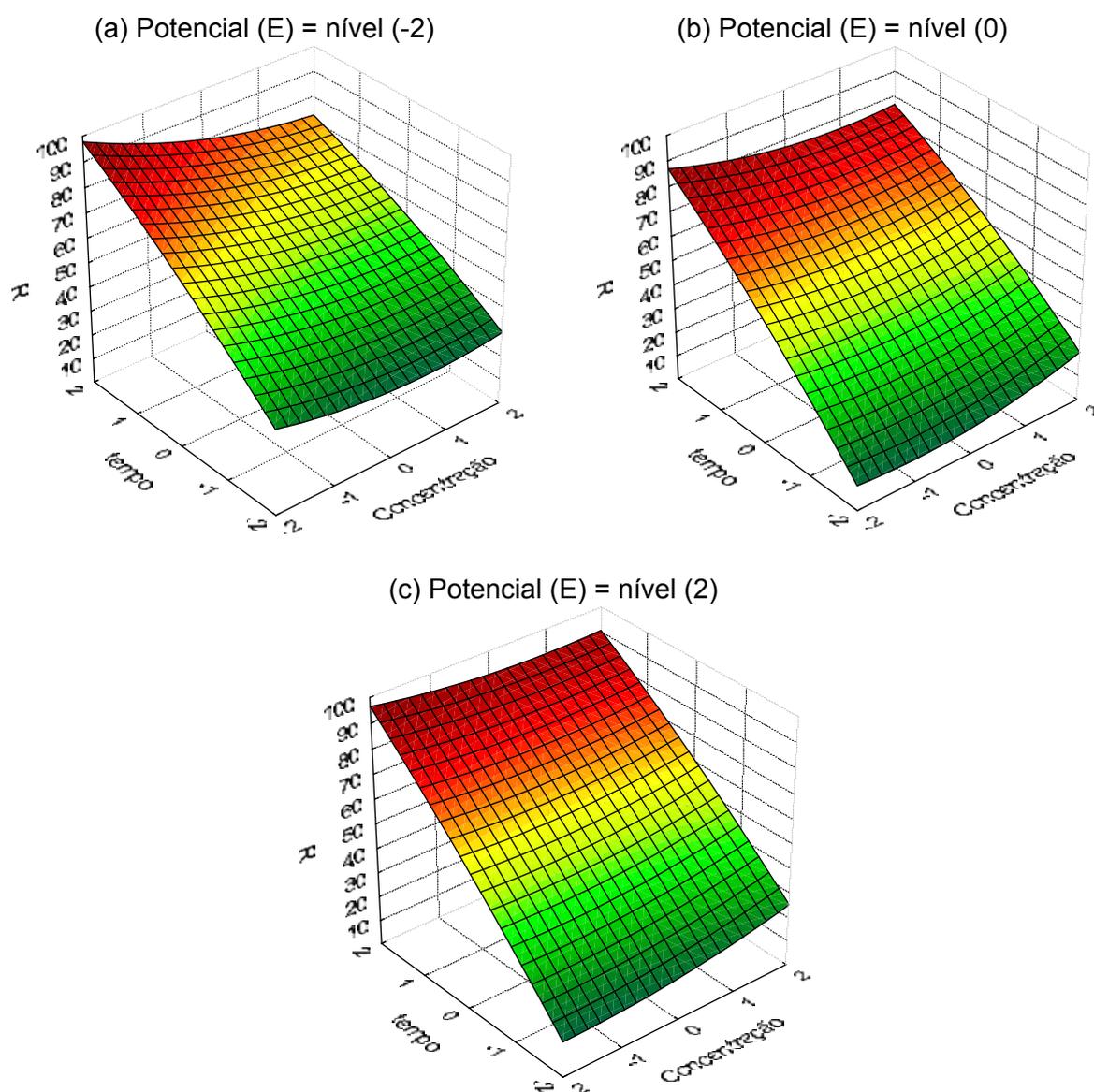


FIGURA 36 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ppm) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h) PARA O ÍON NÍQUEL: (a) E = -2; (b) E = 0; (c) E = 2.

A Figura 36 mostra que para o maior nível de tempo obtém-se a melhor eficiência de remoção, principalmente, ao comparar este aumento ao longo das Figuras 35 (a), (b) e (c).

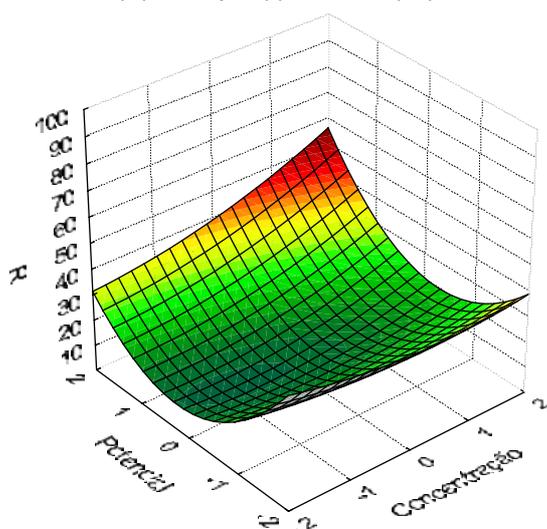
Já a concentração não sofre influencia quando o potencial é aumentado.

De qualquer forma, pode-se dizer que com o tempo seu nível maior e potencial, também, em seu nível maior obtêm-se uma melhor eficiência de remoção.

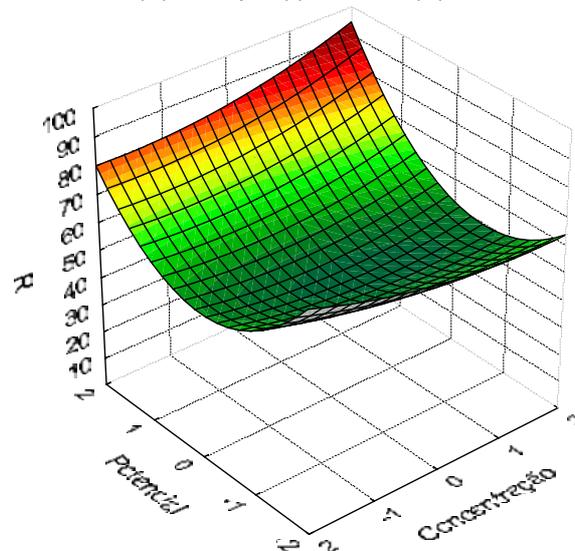
5.3.2.2. Eficiência de remoção em função do Tempo

A Figura 37 (a, b e c) apresenta o comportamento da eficiência de remoção (R) em função da concentração (C) e do potencial (E), mantendo o tempo (t) constante nos níveis de valor mínimo, de valor intermediário e de nível máximo, respectivamente.

(a) Tempo (t) = nível (-2)



(b) Tempo (t) = nível (0)



(c) Tempo (t) = nível (2)

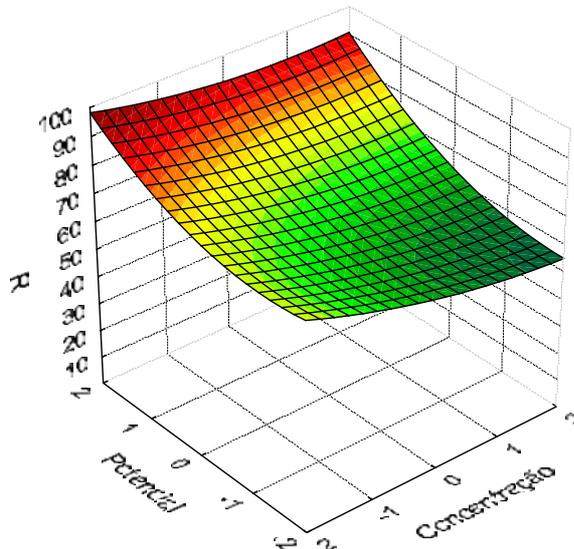


FIGURA 37 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ppm) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (V) PARA O ÍON NÍQUEL: (a) $t = -2$; (b) $t = 0$; (c) $t = 2$.

Novamente, percebe-se que a variação do tempo para os vários níveis da concentração não tem influência para aumento da eficiência de remoção, conforme a Figura 37.

Entretanto, nota-se que para o tempo em seu nível maior e potencial, também, em seu nível maior obtém-se uma maior eficiência de remoção (Figura 37.c).

O potencial em maior nível e maior nível do tempo favorece o aumento da eficiência de remoção para o menor nível da concentração, percebido no decorrer das Figuras 36 (a), (b) e (c).

Este fenômeno pode estar acontecendo provavelmente devido à reação estar ocorrendo em um período mais longo.

5.3.2.3. Eficiência de remoção em função da Concentração

A Figura 38 (a, b e c) apresenta o comportamento da eficiência de remoção (R) em função do potencial (E) e do tempo (t), mantendo a concentração (C) constante nos níveis de valor mínimo, de valor intermediário e de nível máximo, respectivamente.

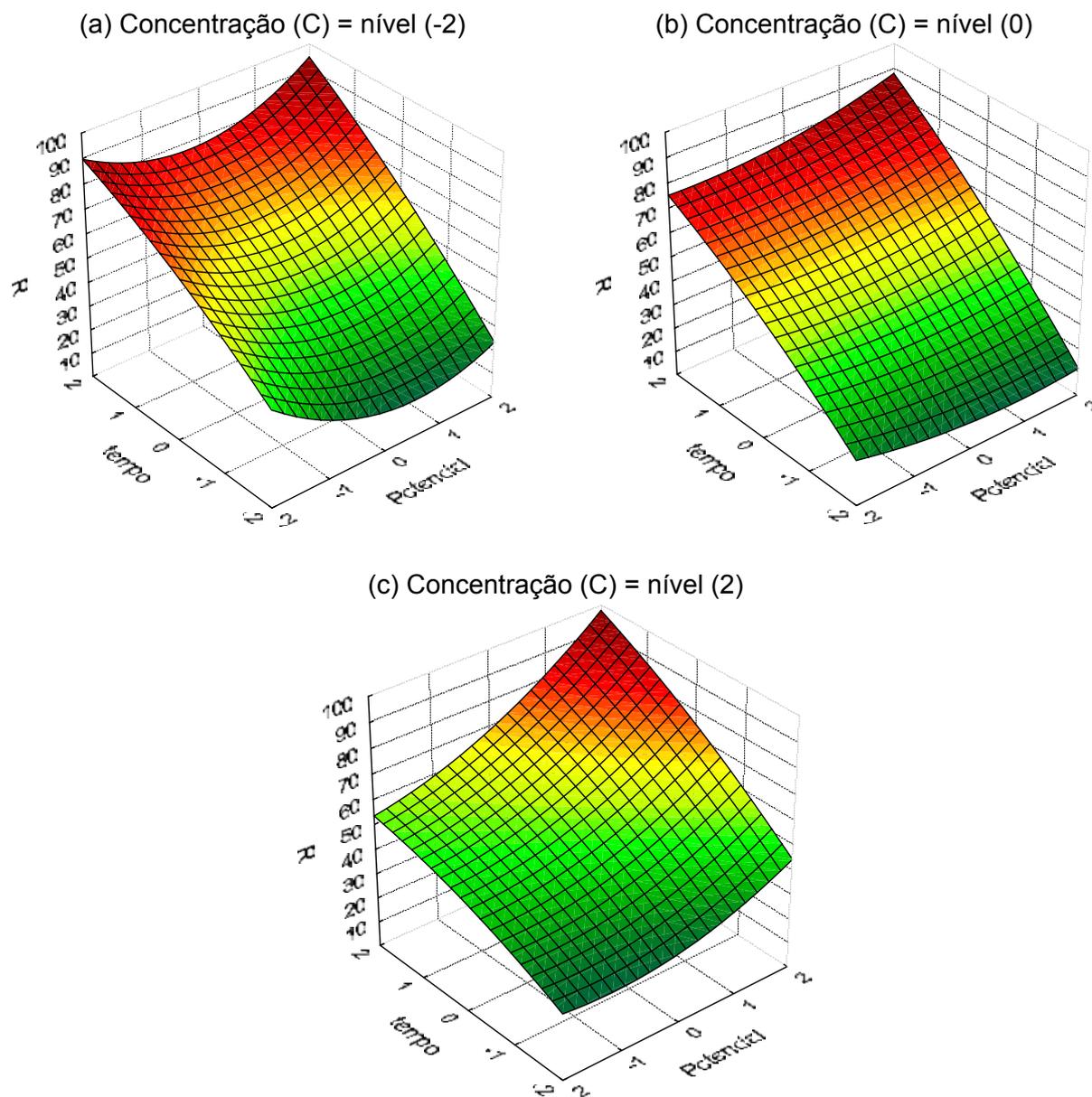


FIGURA 38 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DO POTENCIAL (V) EM FUNÇÃO DO TEMPO (h) PARA O ÍON NÍQUEL: (a) C = -2; (b) C = 0; (c) C = 2.

Com concentração em seu nível menor (Figura 38.a) constata-se que na condição de tempo e potencial em níveis maiores fornecem uma condição melhor para a eficiência de remoção.

Ao passar para uma condição intermediária de concentração (Figura 38.b) nota-se que ocorre uma queda na eficiência de remoção, considerando o tempo e o potencial em seus maiores níveis, a situação anterior estava na ordem de 80-100% e esta se apresenta na faixa de 70-90%. Também, piorando a eficiência de remoção na condição do tempo em seu menor nível, tanto para potencial no nível menor como no maior nível.

Principalmente, porque na Figura 38.c percebe-se que a concentração em seu nível maior terá a melhor condição para eficiência de remoção quando o potencial e o tempo estiverem em seu maior nível.

CAPÍTULO 6

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados apresentados no capítulo anterior (Capítulo 5 – Apresentação e Análise dos Resultados).

6. CONCLUSÕES

A análise e discussão dos resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

- O desenvolvimento do projeto proporcionou a implementação do teste de bancada e flexibilidade para executar experimentos de remediação eletrocinética em chumbo e níquel ambos com boa taxa de remoção.
- Avaliando o tempo previsto para remediar, nota-se uma grande influência da aplicação potencial utilizado no processo de remediação eletrocinética.
- O chumbo nas condições estudadas apresentou uma melhor taxa de remoção que o níquel.
- A utilização de uma metodologia estatística mostrou-se adequada já que existe uma redução de experimentos bem como redução de tempo também.

- As correlações obtidas para as eficiências de remoção dos íons chumbo e níquel foram consideradas estatisticamente significativas.

- O valor do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) do níquel de, aproximadamente, 92% implica em um ajuste de ótima qualidade dos pontos experimentais.

- Para o chumbo, o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) foi de, aproximadamente, 70% sendo considerado um ajuste de qualidade regular dos pontos experimentais.

- A distribuição aleatória dos resíduos, tanto para o chumbo como para o níquel, confirma a validade da correlação, pois os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero, sem nenhuma observação muito discrepante.

CAPÍTULO 7

Neste capítulo são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalho futuros propõe-se o seguinte:

- Estudar os parâmetros do reator como; vazão do eletrólito e a aplicação da corrente.
- Este trabalho mediu os parâmetros em relação a um solo sem argila (areia). Nos trabalhos futuros pretende-se remediar um solo argiloso e fazer a aplicação deste trabalho em escala de campo, principalmente aumentando o teor de óleo da refinaria.
- Obter balanço de massa a fim de determinar qual o mecanismo da reação de remoção do material que foi extraído. Estas etapas são necessárias para a utilização de aumento de escala.
- Investigar novos materiais para a utilização dos mesmos como eletrodos, a fim de diminuir a ocorrência de reações paralelas que podem está acontecendo.

- Análise das reações a fim de identificar regiões com formações de precipitados.

- Como a eficiência do processo se mostrou muito alta, principalmente para o Chumbo e, ainda, o tempo de remediação relativamente baixo (menor que 48 horas), verificar:
 - O efeito de potenciais (E) aplicados menores que os utilizados neste trabalho e
 - Espaçamento maior entre os eletrodos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAR, Y.B.; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of electrokinetic remediation. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, n. 13, 2638-2647, 1993.

ACAR, Y. B.; GALEB, R. J.; ALSHAWABKEH, A. N.; MARKS, R. E.; PUPPALA, W.; BRICKAD, M.; PARKERE, R. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. **Journal of Hazardous Materials**, v. 40, 117-137, 1995.

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

ALMEIDA, M. H. L.; CARVALHO, F. J. P. C. Metodologia empregada na caracterização e determinação da dosagem de aplicação de resíduos para disposição no solo. In: MESA REDONDA SOBRE QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL, 1., 1994, Petrobras, 8 p.

ALSHAWABKEH, A. N.; BRICKA, R. M. **Heavy metals extraction by electric fields: Environmental restoration of metals-contaminated soils**. Editora I. K. Iskandar, 2001

ALTIN, A.; ALTIN, S.; ATMACA, E.; DEGIRMENCI, M. Lead (II) removal from natural sandy soils by enhanced electrokinetic remediation. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 73, p. 551-560, 2004.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Dados Estatísticos**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp> Acesso em: 22 jun.2005.

ATLAS Geoquímico do Paraná. Curitiba: Sistema de Informações Geoquímicas do Estado do Paraná. 80 p., 2001.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.

_____. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002.

BASSETT, J. et al. **Vogel: Análise inorgânica quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical model-building and response surfaces**. New York: Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics, 1987.

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

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions. **Journal Royal Statistics Society**, B13, 38p., 1951.

CARVALHO, F. J. P. C.; ALMEIDA, M. H. L.; FALKIEWICKS, F. H. Desenvolvimento de tecnologia para tratamento de resíduos de toxicidade variável no sistema de landfarming. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL POLUIÇÃO EM GRANDES CIDADES - CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA PLANEJAMENTO DA QUALIDADE AMBIENTAL, Padova, Itália, 10 p., 1995.

CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo / Dorothy C. P. Casarini [et al.]. São Paulo: **Série Relatórios Ambientais**, 73p., 2001.

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

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1, 2000.

FRTR - Federal Remediation Technologies Roundtable. Remediation technologies screening matrix and reference guide. version 4.0, section 4, **4.13 Landfarming**. Disponível em: <<http://www.frtr.gov/matrix2/section4/D01-4-12.html>> Acesso em: 23 jun. 2005.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. São Carlos, 2002. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

GREENPEACE. **Campanhas**. Disponível em: <http://www.greenpeace.org.br/toxicos/?conteudo_id=818&sub_campanha=0&img=15&PHPSESSID=7246bc8e7759fa3eee40b41dce8a7d46> Acesso em: 18 abr. 2004.

HAMED, J.; ACAR, Y. B.; GALE, R. J. Pb (II) removal from kaolenite by electrokinetics. **Journal Geotech Eng**, v. 17, p. 241-271, 1991.

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

KREUSCH, M. A. **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**. Curitiba, 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

LI, Z.; YU, J.; NERETNIEKS, I. A new approach to electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 22, 241-253, 1996.

_____. Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 55, p. 295-304, 1997.

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

MACHADO, I. P. **Avaliação ambiental do processo de reciclagem de chumbo**. Campinas, 2002. 144f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

MARIN, J. A.; HERNANDEZ, T.; GARCIA, C. Bioremediation of oil refinery sludge by landfarming in semiarid conditions: Influence on soil microbial activity. **Environmental Research**, v. 98, p. 185-195, 2005.

MATOS, A.T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 20, p. 379-386, 1996.

MORENO, R. B. Z. L. **Efeitos eletrocinéticos no escoamento de fluidos em meios porosos**. Campinas, 2000. 244f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos, Universidade Estadual de Campinas.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technology for metal-contaminated soil and groundwater: An evaluation. **Engineering Geology**, v. 60, n. 1, p. 193-207, 2001.

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

NMENV - New Mexico Environment Department. **Landfarming**. Disponível em: <<http://www.nmenv.state.nm.us/ust/cl-landf.html>> Acesso em: 03 set. 2004.

OYANADER-RIVERA, M. A. **PHYSICOCHEMICAL AND HYDRODYNAMICS ASPECTS OF ELECTROKINETICS IN SOIL REMEDIATION: A Study Based on Fundamental Principles and Modeling Approaches**. Florida, 2004. 238f. Tese (Doctor of Philosophy) - Department of Civil and Environmental Engineering, The Florida State University.

PASSOS, J. A. L. **Avaliação da transferência de metais pesados no sistema solo-planta e o seu desenvolvimento: Estudo de caso do lodo da CETREL.** Salvador, 2004. 113f. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologia Ambientais no Processo Produtivo) – Mestrado Profissional da Escola Técnica, Universidade Federal da Bahia.

PEDRAZZOLI, C. D. **Remediação eletrocinética de chumbo em resíduos industriais.** Curitiba, 2004. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

PETROBRAS. **Refinarias.** Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/index.htm>> Acesso em: 22 jun. 2005.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.** 2.ed., Texas, USA: National Association of Corrosion Engineers (NACE International & Cebelcor), 644 p., 1974.

PUPPALA, S. K.; ALSHAWABKEH, A. N.; ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; BRICKA, M. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 55, p. 203-220, 1997.

REDDY, K. R.; CHINTHAMREDDY, S. Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments. **Waste Management**, v. 19, 269-282, 1999.

SANEPAR. **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura.** Programa de Pesquisa em Saneamento Básico - PROSAB. Rio de Janeiro: ABES. 97p., 1999.

SCHIANETZ, B. **Passivos Ambientais.** Curitiba: SENAI, 200p., 1999.

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

STATSOFT, Inc. **STATISTICA for Windows**, release 6, 2001, 1 CD. Programa para análises estatísticas.

VARIAN. **Flame atomic absorption spectrometry analytics methods**. Austrália, 146p., 1989.

WHO - Human Exposure to Lead. **In: Human Exposure Assessment Series**, WHO, 1995.

WU, C. F. J.; DING, Y. Construction of response surface designs for qualitative and quantitative factors. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 71, p. 331-348, 1998.

YEUNG, A. T., SCOTT, T. B., GOPINATH, S.; MENON, R. M.; HSU, C. Design, fabrication and assembly of an apparatus for electrokinetics remediation studies. **Geotechnical Testing Journal**, v. 20, p. 199-210, 1997a.

YEUNG, A. T.; HSU, C.; MENON, R. M. Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 55, p. 221-237, 1997b.

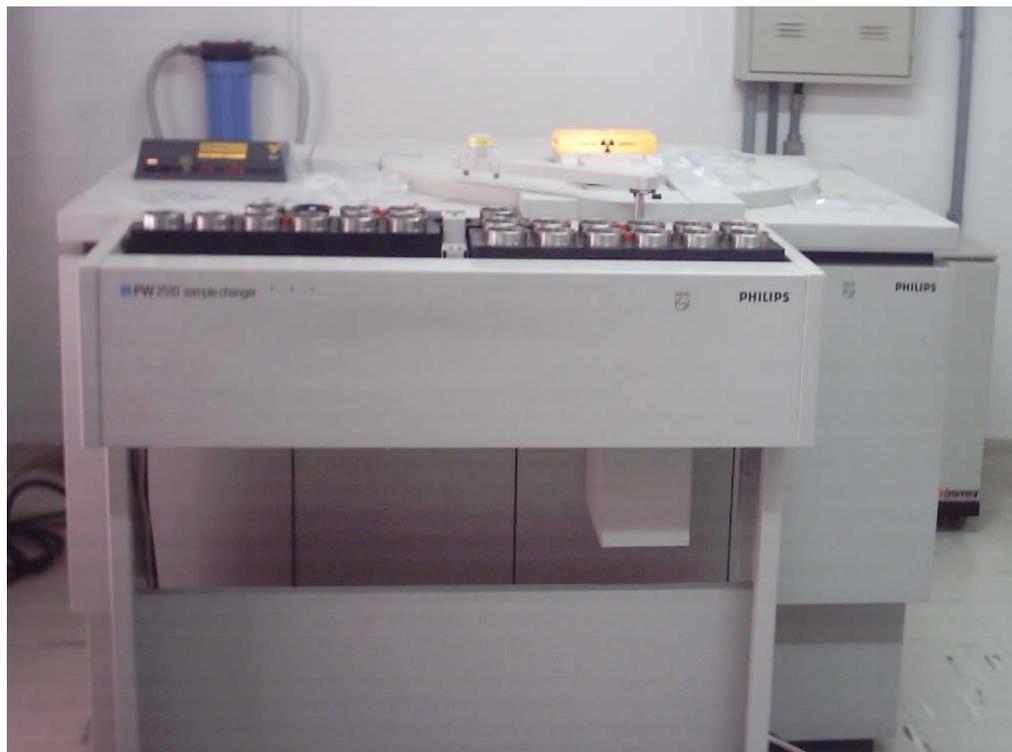
APÊNDICES

| | |
|--|-----|
| APÊNDICE 1 - FOTOS DO TRATAMENTO LANDFARMING DA REFINARIA PRESIDENTE GETÚLIO VARGAS | 124 |
| APÊNDICE 2 - EQUIPAMENTO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X | 125 |
| APÊNDICE 3 - ESPECTROFOTÔMETRO UV..... | 126 |
| APÊNDICE 4 - REPRESENTAÇÃO DA COR FINAL PARA ANÁLISE NO ESPECTROFOTÔMETRO, ÍON CHUMBO | 127 |
| APÊNDICE 5 - ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA | 128 |
| APÊNDICE 6 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO..... | 129 |
| APÊNDICE 7 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AREIA..... | 130 |
| APÊNDICE 8 - EQUAÇÕES RELATIVAS À CADA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O ÍON CHUMBO..... | 131 |
| APÊNDICE 9 - EQUAÇÕES RELATIVAS À CADA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O ÍON NÍQUEL | 132 |

**APÊNDICE 1 - FOTOS DO TRATAMENTO LANDFARMING DA REFINARIA PRESIDENTE
GETÚLIO VARGAS**

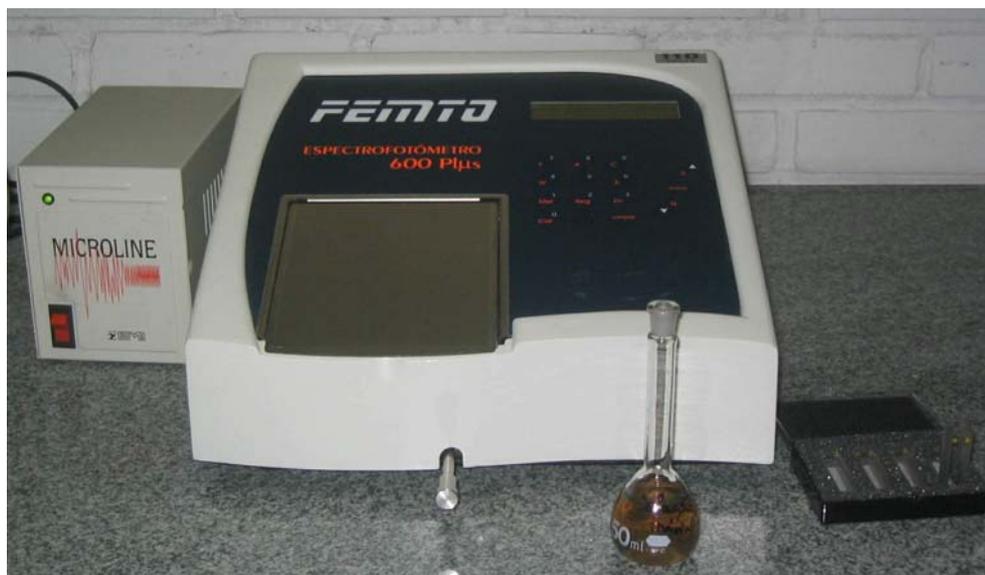
(UN-REPAR – ARAUCÁRIA/PR) EM 08 OUT. 2004



APÊNDICE 2 - EQUIPAMENTO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**MODELO PW 2400 MARCA PHILIPS**

APÊNDICE 3 - ESPECTROFOTÔMETRO UV

MODELO FEMTO 600 PLUS



APÊNDICE 4 - REPRESENTAÇÃO DA COR FINAL PARA ANÁLISE NO ESPECTROFOTÔMETRO, ÍON CHUMBO



APÊNDICE 5 - ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

SPECTRAA-200 MARCA VARIAN



APÊNDICE 6 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO

A regressão linear é representada pela equação:

$$Y = A + B * X$$

Onde,

A = coeficiente angular

B = coeficiente linear

R^2 = coeficiente de correlação linear.

Os parâmetros da regressão linear são apresentados na Tabela 23 abaixo:

TABELA 23 – PARÂMETROS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO (FIGURA 15)

| Parâmetro (coeficiente) | Valor | Erro |
|----------------------------|--------|--------|
| A (angular) | 0,0004 | 0,0112 |
| B (linear) | 0,0123 | 0,0004 |
| R^2 (correlação linear) | 0,9975 | 0,0151 |

APÊNDICE 7 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AREIA

| Componentes | Resultados (%) |
|--------------------------------|-----------------------|
| SiO ₂ | 88,98 |
| Al ₂ O ₃ | 1,76 |
| TiO ₂ | 0,33 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,56 |
| MnO | 0,02 |
| MgO | 0,22 |
| CaO | 0,26 |
| Na ₂ O | 0,25 |
| K ₂ O | 0,80 |
| P ₂ O ₅ | 0,02 |
| S | 0,26 |
| F | 0,0001 |
| Cu | 0,0017 |
| Pb | 0,0012 |
| Zn | 0,0019 |
| As | 0,0001 |
| Ni | 0,0001 |
| Cr | 0,0011 |
| Zr | 0,0881 |
| Th | 0,000001 |
| Cl | 0,0114 |

APÊNDICE 8 - EQUAÇÕES RELATIVAS À CADA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O ÍON CHUMBO

| FIGURAS | | EQUAÇÃO |
|-----------|---|--|
| Figura 33 | a | $R = 98,33 - 0,71C - 0,39C^2 - 0,658t - 0,38t^2 + 1,11Ct + 0,70EC - 1,22Et - 1,94$ |
| | b | $R = 98,33 - 0,71C - 0,50C^2 - 0,15t - 0,38t^2 + 1,01Ct + 1,20EC - 1,32Et - 0,62$ |
| | c | $R = 98,33 - 0,94C - 1,84C^2 - 0,15t - 0,38t^2 + 1,24Ct + 1,30EC - 1,02Et - 1,26$ |
| Figura 34 | a | $R = 98,33 - 0,11C - 0,44C^2 + 0,74E - 0,81E^2 + 0,23tC + 0,10CE - 1,02tE - 1,09$ |
| | b | $R = 98,33 - 0,54C - 0,84C^2 + 0,74E - 0,31E^2 + 1,51tC + 1,10CE - 1,62tE + 0$ |
| | c | $R = 98,33 - 0,64C - 0,49C^2 + 0,84E - 0,11E^2 + 1,41tC + 1,00CE - 1,22tE - 1,60$ |
| Figura 35 | a | $R = 98,33 - 0,15E - 1,75E^2 + 0,94t - 0,95t^2 + 1,11CE + 1,00Ct - 1,22Et + 0,13$ |
| | b | $R = 98,33 - 0,35E - 0,88E^2 + 0,74t - 0,61t^2 + 1,41CE + 1,20Ct - 1,12Et + 0$ |
| | c | $R = 98,33 - 0,51E - 0,93E^2 + 0,27t - 0,61t^2 + 1,32CE + 1,00Ct - 1,65Et - 1,08$ |

APÊNDICE 9 - EQUAÇÕES RELATIVAS À CADA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O ÍON NÍQUEL

| FIGURAS | | EQUAÇÃO |
|-----------|---|--|
| Figura 36 | a | $R = 47,42 - 0,11C + 1,16C^2 + 16,59t - 0,70t^2 + 1,88EC - 1,27Ct + 1,71Et + 9,40$ |
| | b | $R = 47,42 - 0,11C + 1,16C^2 + 16,59t - 0,90t^2 + 1,88EC - 1,27Ct + 1,71Et + 0$ |
| | c | $R = 47,42 - 0,08C + 0,69C^2 + 16,59t - 0,69t^2 + 0,36EC - 1,03Ct + 0,93Et + 9,32$ |
| Figura 37 | a | $R = 47,42 - 0,11C + 1,16C^2 + 3,98E + 6,84E^2 + 1,88CE - 1,27tC + 1,71tE - 36,79$ |
| | b | $R = 47,42 - 0,11C + 1,16C^2 + 3,98E + 6,84E^2 + 1,88CE - 1,27tC + 1,71tE + 0$ |
| | c | $R = 47,42 - 0,91C + 0,90C^2 + 3,98E + 2,28E^2 + 0,81CE - 1,27tC + 1,71tE + 19,57$ |
| Figura 38 | a | $R = 47,42 + 2,30E + 3,84E^2 + 12,59t - 0,90t^2 + 1,88CE - 1,27Ct + 1,37Et + 2,85$ |
| | b | $R = 47,42 + 0,68E + 1,02E^2 + 16,59t - 0,90t^2 + 0,19CE - 0,90Ct + 1,27Et + 0,42$ |
| | c | $R = 47,42 + 3,98E + 1,84E^2 + 12,59t - 0,90t^2 + 1,88CE - 1,27Ct + 1,71Et + 4,43$ |

ANEXOS

| | |
|--|-----|
| ANEXO 1 - ESTATÍSTICA F (DISTRIBUIÇÃO F DE SNEDECOR)..... | 134 |
| ANEXO 2 - TABELA DA DISTRIBUIÇÃO DE T DE STUDENT COM ν GRAUS DE LIBERDADE | 135 |

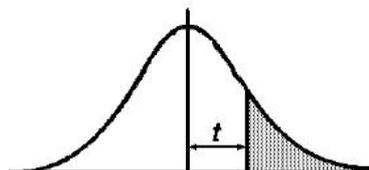
ANEXO 1 - ESTATÍSTICA F (DISTRIBUIÇÃO F DE SNEDECOR)

TABELA DA DISTRIBUIÇÃO DE F, PARA $\alpha = 5\%$

| $v_1 \backslash v_2$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 15 | 20 | 24 | 30 | 40 | 60 | 120 | ∞ |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 1 | 161.4 | 199.5 | 215.7 | 224.6 | 230.2 | 234.0 | 236.8 | 238.9 | 240.5 | 241.9 | 243.9 | 245.9 | 248.0 | 249.1 | 250.1 | 251.1 | 252.2 | 253.3 | 254.3 |
| 2 | 18.51 | 19.00 | 19.16 | 19.25 | 19.30 | 19.33 | 19.35 | 19.37 | 19.38 | 19.40 | 19.41 | 19.43 | 19.45 | 19.45 | 19.46 | 19.47 | 19.48 | 19.49 | 19.50 |
| 3 | 10.13 | 9.55 | 9.28 | 9.12 | 9.01 | 8.94 | 8.89 | 8.85 | 8.81 | 8.79 | 8.74 | 8.70 | 8.66 | 8.64 | 8.62 | 8.59 | 8.57 | 8.55 | 8.53 |
| 4 | 7.71 | 6.94 | 6.59 | 6.39 | 6.26 | 6.16 | 6.09 | 6.04 | 6.00 | 5.96 | 5.91 | 5.86 | 5.80 | 5.77 | 5.75 | 5.72 | 5.69 | 5.66 | 5.63 |
| 5 | 6.61 | 5.79 | 5.41 | 5.19 | 5.05 | 4.95 | 4.88 | 4.82 | 4.77 | 4.74 | 4.68 | 4.62 | 4.56 | 4.53 | 4.50 | 4.46 | 4.43 | 4.40 | 4.36 |
| 6 | 5.99 | 5.14 | 4.76 | 4.53 | 4.39 | 4.28 | 4.21 | 4.15 | 4.10 | 4.06 | 4.00 | 3.94 | 3.87 | 3.84 | 3.81 | 3.77 | 3.74 | 3.70 | 3.67 |
| 7 | 5.59 | 4.74 | 4.35 | 4.12 | 3.97 | 3.87 | 3.79 | 3.73 | 3.68 | 3.64 | 3.57 | 3.51 | 3.44 | 3.41 | 3.38 | 3.34 | 3.30 | 3.27 | 3.23 |
| 8 | 5.32 | 4.46 | 4.07 | 3.84 | 3.69 | 3.58 | 3.50 | 3.44 | 3.39 | 3.35 | 3.28 | 3.22 | 3.15 | 3.12 | 3.08 | 3.04 | 3.01 | 2.97 | 2.93 |
| 9 | 5.12 | 4.26 | 3.86 | 3.63 | 3.48 | 3.37 | 3.29 | 3.23 | 3.18 | 3.14 | 3.07 | 3.01 | 2.94 | 2.90 | 2.86 | 2.83 | 2.79 | 2.75 | 2.71 |
| 10 | 4.96 | 4.10 | 3.71 | 3.48 | 3.33 | 3.22 | 3.14 | 3.07 | 3.02 | 2.98 | 2.91 | 2.85 | 2.77 | 2.74 | 2.70 | 2.66 | 2.62 | 2.58 | 2.54 |
| 11 | 4.84 | 3.98 | 3.59 | 3.36 | 3.20 | 3.09 | 3.01 | 2.95 | 2.90 | 2.85 | 2.79 | 2.72 | 2.65 | 2.61 | 2.57 | 2.53 | 2.49 | 2.45 | 2.40 |
| 12 | 4.75 | 3.89 | 3.49 | 3.26 | 3.11 | 3.00 | 2.91 | 2.85 | 2.80 | 2.75 | 2.69 | 2.62 | 2.54 | 2.51 | 2.47 | 2.43 | 2.38 | 2.34 | 2.30 |
| 13 | 4.67 | 3.81 | 3.41 | 3.18 | 3.03 | 2.92 | 2.83 | 2.77 | 2.71 | 2.67 | 2.60 | 2.53 | 2.46 | 2.42 | 2.38 | 2.34 | 2.30 | 2.25 | 2.21 |
| 14 | 4.60 | 3.74 | 3.34 | 3.11 | 2.96 | 2.85 | 2.76 | 2.70 | 2.65 | 2.60 | 2.53 | 2.46 | 2.39 | 2.35 | 2.31 | 2.27 | 2.22 | 2.18 | 2.13 |
| 15 | 4.54 | 3.68 | 3.29 | 3.06 | 2.90 | 2.79 | 2.71 | 2.64 | 2.59 | 2.54 | 2.48 | 2.40 | 2.33 | 2.29 | 2.25 | 2.20 | 2.16 | 2.11 | 2.07 |
| 16 | 4.49 | 3.63 | 3.24 | 3.01 | 2.85 | 2.74 | 2.66 | 2.59 | 2.54 | 2.49 | 2.42 | 2.35 | 2.28 | 2.24 | 2.19 | 2.15 | 2.11 | 2.06 | 2.01 |
| 17 | 4.45 | 3.59 | 3.20 | 2.96 | 2.81 | 2.70 | 2.61 | 2.55 | 2.49 | 2.45 | 2.38 | 2.31 | 2.23 | 2.19 | 2.15 | 2.10 | 2.06 | 2.01 | 1.96 |
| 18 | 4.41 | 3.55 | 3.16 | 2.93 | 2.77 | 2.66 | 2.58 | 2.51 | 2.46 | 2.41 | 2.34 | 2.27 | 2.19 | 2.15 | 2.11 | 2.06 | 2.02 | 1.97 | 1.92 |
| 19 | 4.38 | 3.52 | 3.13 | 2.90 | 2.74 | 2.63 | 2.54 | 2.48 | 2.42 | 2.38 | 2.31 | 2.23 | 2.16 | 2.11 | 2.07 | 2.03 | 1.98 | 1.93 | 1.88 |
| 20 | 4.35 | 3.49 | 3.10 | 2.87 | 2.71 | 2.60 | 2.51 | 2.45 | 2.39 | 2.35 | 2.28 | 2.20 | 2.12 | 2.08 | 2.04 | 1.99 | 1.95 | 1.90 | 1.84 |
| 21 | 4.32 | 3.47 | 3.07 | 2.84 | 2.68 | 2.57 | 2.49 | 2.42 | 2.37 | 2.32 | 2.25 | 2.18 | 2.10 | 2.05 | 2.01 | 1.96 | 1.92 | 1.87 | 1.81 |
| 22 | 4.30 | 3.44 | 3.05 | 2.82 | 2.66 | 2.55 | 2.46 | 2.40 | 2.34 | 2.30 | 2.23 | 2.15 | 2.07 | 2.03 | 1.98 | 1.94 | 1.89 | 1.84 | 1.78 |
| 23 | 4.28 | 3.42 | 3.03 | 2.80 | 2.64 | 2.53 | 2.44 | 2.37 | 2.32 | 2.27 | 2.20 | 2.13 | 2.05 | 2.01 | 1.96 | 1.91 | 1.86 | 1.81 | 1.76 |
| 24 | 4.26 | 3.40 | 3.01 | 2.78 | 2.62 | 2.51 | 2.42 | 2.36 | 2.30 | 2.25 | 2.18 | 2.11 | 2.03 | 1.98 | 1.94 | 1.89 | 1.84 | 1.79 | 1.73 |
| 25 | 4.24 | 3.39 | 2.99 | 2.76 | 2.60 | 2.49 | 2.40 | 2.34 | 2.28 | 2.24 | 2.16 | 2.09 | 2.01 | 1.96 | 1.92 | 1.87 | 1.82 | 1.77 | 1.71 |
| 26 | 4.23 | 3.37 | 2.98 | 2.74 | 2.59 | 2.47 | 2.39 | 2.32 | 2.27 | 2.22 | 2.15 | 2.07 | 1.99 | 1.95 | 1.90 | 1.85 | 1.80 | 1.75 | 1.69 |
| 27 | 4.21 | 3.35 | 2.96 | 2.73 | 2.57 | 2.46 | 2.37 | 2.31 | 2.25 | 2.20 | 2.13 | 2.06 | 1.97 | 1.93 | 1.88 | 1.84 | 1.79 | 1.73 | 1.67 |
| 28 | 4.20 | 3.34 | 2.95 | 2.71 | 2.56 | 2.45 | 2.36 | 2.29 | 2.24 | 2.19 | 2.12 | 2.04 | 1.96 | 1.91 | 1.87 | 1.82 | 1.77 | 1.71 | 1.65 |
| 29 | 4.18 | 3.33 | 2.93 | 2.70 | 2.55 | 2.43 | 2.35 | 2.28 | 2.22 | 2.18 | 2.10 | 2.03 | 1.94 | 1.90 | 1.85 | 1.81 | 1.75 | 1.70 | 1.64 |
| 30 | 4.17 | 3.32 | 2.92 | 2.69 | 2.53 | 2.42 | 2.33 | 2.27 | 2.21 | 2.16 | 2.09 | 2.01 | 1.93 | 1.89 | 1.84 | 1.79 | 1.74 | 1.68 | 1.62 |
| 40 | 4.08 | 3.23 | 2.84 | 2.61 | 2.45 | 2.34 | 2.25 | 2.18 | 2.12 | 2.08 | 2.00 | 1.92 | 1.84 | 1.79 | 1.74 | 1.69 | 1.64 | 1.58 | 1.51 |
| 60 | 4.00 | 3.15 | 2.76 | 2.53 | 2.37 | 2.25 | 2.17 | 2.10 | 2.04 | 1.99 | 1.91 | 1.84 | 1.75 | 1.70 | 1.65 | 1.59 | 1.53 | 1.47 | 1.39 |
| 120 | 3.92 | 3.07 | 2.68 | 2.45 | 2.29 | 2.17 | 2.09 | 2.02 | 1.96 | 1.91 | 1.83 | 1.75 | 1.66 | 1.61 | 1.55 | 1.50 | 1.43 | 1.35 | 1.25 |
| ∞ | 3.84 | 3.00 | 2.60 | 2.37 | 2.21 | 2.10 | 2.01 | 1.94 | 1.88 | 1.83 | 1.75 | 1.67 | 1.57 | 1.52 | 1.46 | 1.39 | 1.32 | 1.22 | 1.00 |

FONTE: BOX e DRAPER, 1987.

ANEXO 2 - TABELA DA DISTRIBUIÇÃO DE T DE STUDENT COM ν GRAUS DE LIBERDADE



| ν | 0,4 | 0,25 | 0,1 | 0,05 | 0,025 | 0,01 | 0,005 | 0,0025 | 0,001 | 0,0005 |
|----------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.325 | 1.000 | 3.078 | 6.314 | 12.706 | 31.821 | 63.657 | 127.32 | 318.31 | 636.62 |
| 2 | 0.289 | 0.816 | 1.886 | 2.920 | 4.303 | 6.965 | 9.925 | 14.089 | 22.326 | 31.598 |
| 3 | 0.277 | 0.765 | 1.638 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 | 7.453 | 10.213 | 12.924 |
| 4 | 0.271 | 0.741 | 1.533 | 2.132 | 2.776 | 3.747 | 4.604 | 5.598 | 7.173 | 8.610 |
| 5 | 0.267 | 0.727 | 1.476 | 2.015 | 2.571 | 3.365 | 4.032 | 4.773 | 5.893 | 6.869 |
| 6 | 0.265 | 0.718 | 1.440 | 1.943 | 2.447 | 3.143 | 3.707 | 4.317 | 5.208 | 5.959 |
| 7 | 0.263 | 0.711 | 1.415 | 1.895 | 2.365 | 2.998 | 3.499 | 4.029 | 4.785 | 5.408 |
| 8 | 0.262 | 0.706 | 1.397 | 1.860 | 2.306 | 2.896 | 3.355 | 3.833 | 4.501 | 5.041 |
| 9 | 0.261 | 0.703 | 1.383 | 1.833 | 2.262 | 2.821 | 3.250 | 3.690 | 4.297 | 4.781 |
| 10 | 0.260 | 0.700 | 1.372 | 1.812 | 2.228 | 2.764 | 3.169 | 3.581 | 4.144 | 4.587 |
| 11 | 0.260 | 0.697 | 1.363 | 1.796 | 2.201 | 2.718 | 3.106 | 3.497 | 4.025 | 4.437 |
| 12 | 0.259 | 0.695 | 1.356 | 1.782 | 2.179 | 2.681 | 3.055 | 3.428 | 3.930 | 4.318 |
| 13 | 0.259 | 0.694 | 1.350 | 1.771 | 2.160 | 2.650 | 3.012 | 3.372 | 3.852 | 4.221 |
| 14 | 0.258 | 0.692 | 1.345 | 1.761 | 2.145 | 2.624 | 2.977 | 3.326 | 3.787 | 4.140 |
| 15 | 0.258 | 0.691 | 1.341 | 1.753 | 2.131 | 2.602 | 2.947 | 3.286 | 3.733 | 4.073 |
| 16 | 0.258 | 0.690 | 1.337 | 1.746 | 2.120 | 2.583 | 2.921 | 3.252 | 3.686 | 4.015 |
| 17 | 0.257 | 0.689 | 1.333 | 1.740 | 2.110 | 2.567 | 2.898 | 3.222 | 3.646 | 3.965 |
| 18 | 0.257 | 0.688 | 1.330 | 1.734 | 2.101 | 2.552 | 2.878 | 3.197 | 3.610 | 3.922 |
| 19 | 0.257 | 0.688 | 1.328 | 1.729 | 2.093 | 2.539 | 2.861 | 3.174 | 3.579 | 3.883 |
| 20 | 0.257 | 0.687 | 1.325 | 1.725 | 2.086 | 2.528 | 2.845 | 3.153 | 3.552 | 3.850 |
| 21 | 0.257 | 0.686 | 1.323 | 1.721 | 2.080 | 2.518 | 2.831 | 3.135 | 3.527 | 3.819 |
| 22 | 0.256 | 0.686 | 1.321 | 1.717 | 2.074 | 2.508 | 2.819 | 3.119 | 3.505 | 3.792 |
| 23 | 0.256 | 0.685 | 1.319 | 1.714 | 2.069 | 2.500 | 2.807 | 3.104 | 3.485 | 3.767 |
| 24 | 0.256 | 0.685 | 1.318 | 1.711 | 2.064 | 2.492 | 2.797 | 3.091 | 3.467 | 3.745 |
| 25 | 0.256 | 0.684 | 1.316 | 1.708 | 2.060 | 2.485 | 2.787 | 3.078 | 3.450 | 3.725 |
| 26 | 0.256 | 0.684 | 1.315 | 1.706 | 2.056 | 2.479 | 2.779 | 3.067 | 3.435 | 3.707 |
| 27 | 0.256 | 0.684 | 1.314 | 1.703 | 2.052 | 2.473 | 2.771 | 3.057 | 3.421 | 3.690 |
| 28 | 0.256 | 0.683 | 1.313 | 1.701 | 2.048 | 2.467 | 2.763 | 3.047 | 3.408 | 3.674 |
| 29 | 0.256 | 0.683 | 1.311 | 1.699 | 2.045 | 2.462 | 2.756 | 3.038 | 3.396 | 3.659 |
| 30 | 0.256 | 0.683 | 1.310 | 1.697 | 2.042 | 2.457 | 2.750 | 3.030 | 3.385 | 3.646 |
| 40 | 0.255 | 0.681 | 1.303 | 1.684 | 2.021 | 2.423 | 2.704 | 2.971 | 3.307 | 3.551 |
| 60 | 0.254 | 0.679 | 1.296 | 1.671 | 2.000 | 2.390 | 2.660 | 2.915 | 3.232 | 3.460 |
| 120 | 0.254 | 0.677 | 1.289 | 1.658 | 1.980 | 2.358 | 2.617 | 2.860 | 3.160 | 3.373 |
| ∞ | 0.253 | 0.674 | 1.282 | 1.645 | 1.960 | 2.326 | 2.576 | 2.807 | 3.090 | 3.291 |

FONTE: BOX *et al.*, 1978.