



**COPPE/UFRJ**

**ESTUDO EM MODELO FÍSICO 2D DE BIORREMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA  
DE SOLO ARGILOSO CONTAMINADO COM ÓLEO DE PRODUÇÃO**

Ana Júlia Pereira Pinto Mergulhão Silveira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador(es): Maria Claudia Barbosa

Márcio de S. Soares de Almeida

Rio de Janeiro

Agosto de 2009

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

ESTUDO EM MODELO FÍSICO 2D DE BIORREMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA  
DE SOLO ARGILOSO CONTAMINADO COM ÓLEO DE PRODUÇÃO

Ana Júlia Pereira Pinto Mergulhão Silveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:

---

Prof.<sup>a</sup> Maria Cláudia Barbosa, D.Sc.

---

Prof. Márcio de Souza Soares de Almeida, Ph.D.

---

Prof. Maurício Ehrlich, D.Sc.

---

Prof.<sup>a</sup> Eliana Flavia Camporese Sérvulo, D.Sc.

---

Prof. Manoel de Melo Maia Nobre, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2009

Silveira, Ana Júlia Pereira Pinto Mergulhão

Estudo em modelo físico 2D de biorremediação eletrocinética de solo argiloso contaminado com óleo de produção/ Ana Júlia Pereira Pinto Mergulhão Silveira - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XXII, 251 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Maria Claudia Barbosa

Márcio de Souza Soares de Almeida

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2009.

Referências Bibliográficas: p.227-231.

1. Eletrocinética; 2. Biorremediação; 3. Remediação; 4. Solos; 5. Compostos Orgânicos; 6. Engenharia Civil; 7. Petróleo; 8. Tese. I. Barbosa, Maria Claudia *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

***"A felicidade não está no fim da jornada, e sim em  
cada curva do caminho que percorremos para encontrá-la."***

***Autor Desconhecido***

*Aos amores da minha vida Carlos Ataliba e Mariana pelo amor,  
carinho e compreensão incondicional de todas as horas.*

## **Agradecimentos**

A Deus em especial por guiar meus caminhos sempre.

Ao meu amor Carlos Ataliba por me apoiar e incentivar nos momentos difíceis, pelo amor e carinho e ainda pelo suporte geotécnico integral.

A minha filhinha Mariana por ter me proporcionado muita sorte e inspiração no final do caminho. Cada olhar e sorriso seu fortalece a alma, obrigada!

A minha mãezinha Elielza pelas corujices de todas as horas.

A querida Sueli por acreditar sempre.

As minhas famílias Pereira Pinto e Borges Silveira pelos momentos de alegria e apoio.

Aos amigos sempre presentes Janaína, Anderson, Saré, Karina, Ana Paula, Maurício, Ciro, Laryssa, Luciano, Marcela, Deize, Rose e Luppi pelos momentos alegres e de descontração.

Aos amigos combatentes Kaiser, Bacellar, Teixeira, Valle e Mônica: EXCELENTE.

Aos meus orientadores Maria Claudia e Márcio Almeida pela amizade, pelos conhecimentos e experiências transmitidas, pelo apoio e confiança. Levo comigo a admiração, o apreço e o respeito que sinto por vocês.

Ao Professor Akram Alshawabkeh pelo apoio e disponibilidade de material didático, os quais foram essenciais na minha pesquisa.

A amiga super química Maria da Glória pelo empenho nas dificuldades encontradas nas análises da minha pesquisa, horas de trabalho e pela paciência. Que sorte a minha!

A todos os funcionários do laboratório de Geotecnia, em especial, Carlinhos, Luizão, Gil, Mauro, Mayara, Serginho, Toninho, Salviano, Eduardo e Alice.

Aos funcionários da secretaria, em especial a Beth e a Rita pelo carinho e apoio.

Aos alunos de mestrado e doutorado da Geotecnia, em especial, Celina, Ancelmo, Juliana, Ronaldo, Petrônio, Nicolle, Ana Paula, Janaína, Marcelo, Pedro, Sílvio, Leonardo e Rose, pelos conhecimentos e churrascos compartilhados.

Aos meus queridos alunos de iniciação científica Thaísa, Luiz e Mayara pela ajuda e apoio.

Aos Professores e alunos da Escola de Química em especial a Professora Eliana e Douglas pela ajuda nas análises químicas e microbiológicas realizadas.

Ao CNPQ, FAPERJ e COPPETEC pelo apoio financeiro que foi essencial para a realização desta tese.

Resumo da Tese apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO EM MODELO FÍSICO 2D DE BIORREMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA  
DE SOLO ARGILOSO CONTAMINADO COM ÓLEO DE PRODUÇÃO

Ana Júlia Pereira Pinto Mergulhão Silveira

Agosto/2009

Orientadores: Maria Claudia Barbosa

Márcio de Souza Soares de Almeida

Programa: Engenharia Civil

Esta pesquisa apresenta os resultados da aplicação da técnica de biorremediação eletrocinética em um solo argiloso contaminado com óleo de produção em modelo físico 2D. O trabalho envolveu a confecção de um equipamento e o desenvolvimento de uma metodologia de ensaio para a aplicação de um campo elétrico em solos utilizando uma configuração de eletrodos verticais cravados na massa de solo e uma malha metálica horizontal montada na superfície em um reservatório instrumentado para medições de poropressão, temperatura, corrente e voltagem. Os estudos englobam a influência do nutriente na sobrevivência e crescimento da microbiota nativa, e tiveram como objetivo melhorar as condições do meio, promovendo a biodegradação dos contaminantes. Também foram avaliados os efeitos da técnica eletrocinética no solo, o transporte do contaminante e dos nutrientes e a avaliação da taxa de degradação do contaminante e dos nutrientes. Os resultados mostraram a eficiência da configuração dos eletrodos e da metodologia investigada. A migração iônica dos nutrientes se apresentou viável promovendo o crescimento da microbiota e a biodegradação do contaminante.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PHYSICAL MODEL STUDY ON THE 2D ELECTROKINETIC BIOREMEDIATION  
OF CLAY SOIL CONTAMINATED WITH OIL PRODUCTION

Ana Júlia Pereira Pinto Mergulhão Silveira

August/2009

Advisors: Maria Claudia Barbosa

Márcio de Souza Soares de Almeida

Department: Civil Engineering

This research presents the results of applying the technique of electrokinetic bioremediation in a clay soil contaminated with oil production in 2D physical model. The work involved the manufacture of equipment and development of a methodology to test for the application of an electric field in soils using a vertical configuration of electrodes in the mass of soil nails and a metal mesh mounted on horizontal surface in a tank instrumented for measurements of poropression, temperature, current and voltage. The studies include the influence of nutrients on the survival and growth of microorganisms, and had as objective to improve the conditions of the environment, promoting the biodegradation of contaminants. Also the effect of the electrokinetic technique in soil, transport of contaminants and nutrients and evaluation of the rate of degradation of the contaminant and nutrients. The results showed the efficiency of the configuration of electrodes and methodology investigated. The migration of ionic nutrients are made possible by promoting the growth of microorganisms and the biodegradation of the contaminant.

# Índice

<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1. RELEVÂNCIA DA PESQUISA	1
1.2. OBJETIVOS (DA PESQUISA)	2
1.3. DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS DA TESE	3
<b>CAPÍTULO 2 BIORREMEDIAÇÃO EM SOLOS</b>	<b>4</b>
2.1. INTRODUÇÃO	4
2.2. MICRORGANISMOS	5
2.2.1. ESPÉCIES DEGRADADORAS DE HIDROCARBONETOS	9
2.3. FATORES LIMITANTES À BIODEGRADAÇÃO	12
2.3.1. FATORES AMBIENTAIS	12
2.3.2. BIODISPONIBILIDADE DO CONTAMINANTE	13
2.3.3. LIMITAÇÕES METABÓLICAS	15
2.4. ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA (ANM)	16
<b>CAPÍTULO 3 FENÔMENOS ELETROCINÉTICOS EM SOLOS</b>	<b>20</b>
3.1. INTRODUÇÃO	20
3.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
3.2.1. ELETROCINÉTICA EM SOLOS	22
3.2.1.1. ELETRO-OSMOSE	22
3.2.1.2. POTENCIAL DE CORRENTE	23
3.2.1.3. ELETROFORESE	24
3.2.1.4. MIGRAÇÃO IÔNICA	25
3.2.2. PROCESSOS FÍSICO - QUÍMICOS ASSOCIADOS À ELETROCINÉTICA	25
3.2.2.1. ELETRÓLISE	26
3.2.2.2. PH	29
3.2.2.3. SORÇÃO	30
3.2.2.4. PRECIPITAÇÃO/DISSOLUÇÃO	31
3.3. MODELAGEM DO FENÔMENO ELETROCINÉTICO EM SOLO	33
3.3.1. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO E HIPÓTESES	35
3.3.2. FLUXOS EM SOLOS	37
3.3.2.1. FLUXO DE FLUIDO	39
3.3.2.2. FLUXO DE ÍONS	41
3.3.2.3. FLUXO DE CARGA	45
3.3.3. CONSERVAÇÃO DE MASSA E DE CARGA	48
3.3.3.1. REAÇÕES QUÍMICAS	50
3.3.3.1.1. SORÇÃO	51
3.3.3.1.2. REAÇÕES NA FASE AQUOSA	52
3.3.3.1.3. PRECIPITAÇÃO/DISSOLUÇÃO	53
3.3.4. SISTEMA GERAL PARA MODELAGEM DO TRANSPORTE DE ESPÉCIES	55
3.3.4.1. CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO	57
3.3.4.2. PRESERVAÇÃO DA NEUTRALIDADE ELÉTRICA	58
<b>CAPÍTULO 4 APLICAÇÕES DA ELETROCINÉTICA COMO TÉCNICA DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS</b>	<b>61</b>
4.1. INTRODUÇÃO	61
4.2. APLICAÇÕES DA ELETROCINÉTICA	63
4.2.1. BARREIRA ELETROCINÉTICA	63
4.2.2. MEDIÇÕES DE CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA	64
4.2.3. CONCENTRAÇÃO E EXTRAÇÃO	64
4.2.4. DIRECIONAMENTO DE PLUMA DE CONTAMINANTE	65
4.2.5. MÉTODO LASAGNA <sup>TM</sup>	65
4.2.6. BIORREMEDIAÇÃO E BIOESTIMULAÇÃO ELETROCINÉTICA	68
4.2.7. MÉTODO EKG	69
4.3. FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO ELETROCINÉTICO NA APLICAÇÃO IN SITU	71
4.4. ESTUDOS RELACIONADOS À APLICAÇÃO DA TÉCNICA ELETROCINÉTICA	74
4.4.1. ENSAIOS DE LABORATÓRIO REALIZADOS NA COPPE/UFRJ	76
4.4.2. OBJETIVO DOS ENSAIOS	79
<b>CAPÍTULO 5 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA ELETROCINÉTICO 2D (EK)</b>	<b>82</b>

5.1. INTRODUÇÃO	82
5.2. EQUIPAMENTO E INSTRUMENTAÇÃO	82
5.2.1. MODELO FÍSICO (RESERVATÓRIOS)	82
5.2.2. ELETRODOS	84
5.2.3. VOLTAGEM A SER APLICADA	90
5.2.4. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS	91
5.2.4.1. TEMPERATURA	92
5.2.4.2. CORRENTE E VOLTAGEM	94
5.2.4.3. PORO-PRESSÃO	95
5.2.4.4. PH	101
<b>CAPÍTULO 6 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>102</b>
6.1. INTRODUÇÃO	102
6.2. ANÁLISES FÍSICAS DO SOLO	102
6.2.1. PARÂMETROS FÍSICOS	102
6.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS (SOLO E LÍQUIDO)	102
6.4. ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS (SOLO E LÍQUIDO)	104
6.5. SOLO EM ESTUDO - SOLO SERGIPE (SS)	105
6.5.1. METODOLOGIA DO ENSAIO	106
6.5.1.1. ENSAIOS PRELIMINARES – ENSAIOS 1D	106
6.5.1.2. ENSAIOS DE ESTANQUEIDADE DOS RESERVATÓRIOS 2D	112
6.5.1.3. ENSAIOS 2D	113
<b>CAPÍTULO 7 RESULTADOS DAS ETAPAS 2 E 3</b>	<b>126</b>
7.1. INTRODUÇÃO	126
7.2. CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO (SERGIPE)	126
7.2.1. DADOS ANTERIORES DO SEDIMENTO	126
7.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO	129
7.3. ENSAIOS 1D – CÉLULA ELETROQUÍMICA	131
7.3.1. ENSAIOS PRELIMINARES – CÉLULA 1D	131
7.3.1.1. UMIDADE	131
7.3.1.2. DDP E CORRENTE	133
7.3.1.3. CONSUMO ENERGÉTICO	137
7.3.1.4. PH	138
7.3.1.5. MIGRAÇÃO IÔNICA	140
<b>CAPÍTULO 8 RESULTADOS DA ETAPA 4</b>	<b>149</b>
8.1. ENSAIOS 2D – RESERVATÓRIOS EK	149
8.1.1. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS DE INJEÇÃO DAS SOLUÇÕES	149
8.1.1.1. ENSAIO 1 - PERCOLAÇÃO DE NaCl	149
8.1.1.2. ENSAIO 2 - PERCOLAÇÃO DE ÁGUA DESTILADA	159
8.1.1.3. ENSAIO 3 - PERCOLAÇÃO DE FOSFATO	168
8.1.1.4. ENSAIO 4 - PERCOLAÇÃO DE NITRATO	180
8.1.1.5. ENSAIOS 5 E 6 - PERCOLAÇÃO DE NITRATO E FOSFATO	189
8.2. ANÁLISES FINAIS E DE MONITORAMENTO	199
8.2.1. ANÁLISES FÍSICAS	199
8.2.1.1. UMIDADE	199
8.2.1.2. LIMITES DE ATTERBERG	201
8.2.1.3. GRANULOMETRIA	202
8.2.2. ANÁLISES QUÍMICAS	203
8.2.2.1. ANÁLISES DE TPH	204
8.2.3. ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS	208
8.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	211
8.3.1. pH, CEE e Eh	213
8.3.1. ELETRODOS	215
8.3.2. CONSUMO ENERGÉTICO	220
<b>CAPÍTULO 9 CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>221</b>
9.1. CONCLUSÕES	221
9.2. SUGESTÕES	225
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>227</b>

## Lista de Figuras

Figura 2.1 - Localização de bactérias e fungos em agregados do solo (Moreira 2002).	6
Figura 2.2 – Modelo esquemático da atividade microbiana (Mergulhão, 2002)	8
Figura – 2.3 - Esquema de degradação aeróbia de hidrocarboneto associada ao processo de crescimento microbiano (Fritsche e Hofrichter, 2000 em Baptista, 2003)	11
Figura 2.4 - Mineralização de <sup>14</sup> C como elemento traçador de herbicidas em soluções enriquecidas com e sem argila (Alexander, 1999)	14
Figura 3.1 - Distribuição de íons adjacentes à superfície da argila de acordo com a teoria da Dupla Camada Difusa adaptada de Gouy - Chapman em Mitchell (1993)	21
Figura 3.2 – Distribuição do potencial mostrando o plano de cisalhamento do potencial zeta (Mitchell, 1993)	22
Figura 3.3 – Representação esquemática da eletro-osmose (adaptada de Mitchell, 1993)	23
Figura 3.4 – Representação esquemática do potencial de corrente (adaptada de Mitchell, 1993)	24
Figura 3.5 - Representação esquemática da Eletroforese (adaptada de Mitchell, 1993)	24
Figura 3.6 - Representação esquemática da migração iônica (adaptada de Mitchell, 1993)	25
Figura 3.7 – Reações de oxidação e redução nos eletrólitos (Burton e Segall, 1992)	26
Figura 3.8. Distribuição do pH nos reservatórios do catodo e anodo de um ensaio com uma amostra de solo residual do Rio de Janeiro consolidada submetida a um gradiente elétrico constante (Mergulhão, 2002)	30
Figura 3.9 - Modelo esquemático mostrando os processos que ocorrem no solo durante aplicação de um campo elétrico (Mergulhão, 2002)	33
Figura 3.10. Diagrama esquemático do perfil de concentração para transporte de cargas positivas e negativas de espécies (Mitchell, 1993)	44
Figura 3.11. Diagrama esquemático de possíveis “caminhos” em campo elétrico através do sistema solo-água-eletrólito. (i) todos os caminhos possíveis, (ii) caso simplificado contendo somente a DCD e a água intersticial e (iii) circuito elétrico para o caso (ii) (Alshawabkeh, 1994)	46
Figura 4.1 - Esquema do tratamento eletrocinético in situ	62
Figura 4.2 – Barreira eletrocinética (Alshawabkeh, 1994)	64
Figura 4.3 – Direcionamento de pluma de contaminação	65
Figura 4.4 - Configuração dos eletrodos no Método Lasagna <sup>TM</sup> : (a) Horizontal; (b) Vertical (adaptado de Monsanto, 2004)	66
Figura 4.5 – Instalação dos eletrodos pelo Método Lasagna <sup>TM</sup> em solo contaminado por TCE (Terran Corporation, 2006)	67
Figura 4.6 – Aplicação de EKG para adensamento em argila mole em 4 etapas (Electrokinetic Geosynthetics Limited)	70
Figura 4.7 – Aplicação de EKG para construção de solo reforçado (Electrokinetic Geosynthetics Limited)	70
Figura 4.8 – Aplicação de EKG para drenagem e adensamento de resíduo proveniente da extração de minérios (Electrokinetic Geosynthetics Limited)	71
Figura 4.9 – Aplicação de EKG para drenagem em turfa (Electrokinetic Geosynthetics Limited)	71
Figura 4.10 - Célula Eletrocinética (Schmidt, 2004)	77
Figura 4.11 – Esquema de funcionamento da célula eletrocinética (Deotti, 2005)	77
Figuras 4.12 – Etapas do programa experimental	80
Figura 5.1 – (a) Projeto do reservatório e (b) Reservatórios do ensaio eletrocinético	83
Figura 5.2 – Detalhe das furações e cantoneiras no reservatório	84
Figura 5.3 - Distribuições aproximadas dos campos elétricos aplicadas para casos 3D, vista superior (Alshawabkeh, 2001).	85
Figura 5.4 – Detalhes da malha e do eletrodo de inox e do poço eletrolítico.	86
Figura 5.5 – Vista frontal (a) e superior (b) do reservatório com os eletrodos inseridos na amostra de solo	87
Figura 5.6 – (a) Vista superior da distribuição dos eletrodos e malha no reservatório, (b) - Vista superior do reservatório com 1 poço eletrolítico e a malha e (c) - Vista superior do reservatório com a configuração completa: 4 poços eletrolíticos e a malha	89
Figura 5.7 – Esquema do fluxo de íons gerado	90
Figura 5.8 - Fonte de alimentação 30V	91

<i>Figura 5.9. Esquema do Sistema Eletrocinético – Vista em Perspectiva.</i>	92
<i>Figura 5.10 – Termoresistor PT100, (a) detalhe do termoresistor e (b) termoresistor inserido no solo.</i>	93
<i>Figura 5.11 – Curva de calibração do termoresistor 1 do sistema de aquisição de dados do reservatório REK1</i>	93
<i>Figura 5.12 – Curva de calibração do termoresistor 2 do sistema de aquisição de dados do reservatório REK2</i>	94
<i>Figura 5.13 – (a) Disposição dos pinos de voltagem inseridos na amostra de solo, (b) pinos de voltagem e (c) detalhe do pino de voltagem inserido na amostra</i>	95
<i>Figura 5.14 - Componentes do adaptador do transdutor (a) cotovelo macho para mangueira, (b) adaptador fêmea x macho e (c) peças de acrílico rosqueadas com oring</i>	96
<i>Figura 5.15 - Adaptador do transdutor montado</i>	96
<i>Figura 5.16 – Conjunto (transdutor de pressão + componentes de adaptação do reservatório)</i>	96
<i>Figura 5.17 – Conjunto adaptador + transdutor de pressão conectados ao reservatório</i>	97
<i>Figura 5.18 – Curva de calibração do transdutor de pressão 1 do sistema de aquisição de dados do reservatório REK1</i>	98
<i>Figura 5.19 – Curva de calibração do transdutor de pressão 2 do sistema de aquisição de dados do reservatório REK2</i>	98
<i>Figura 5.20 . Sistema de aquisição automática de dados.</i>	100
<i>Figura 6.1 – Esquema de diluições na placa de multi-poços</i>	105
<i>Figura 6.2 - Contaminação do local estudado (Souza 2002; Schmidt, 2004).</i>	106
<i>Figura 6.3 – Etapas de preparação do corpo de prova do ensaio eletrocinético na célula 1D.</i>	107
<i>Figura 6.4 – Corpo de prova finalizado (a) e sua pesagem (b) antes e após o ensaio eletrocinético.</i>	108
<i>Figura 6.5 - Célula eletrocinética 1D montada</i>	109
<i>Figura 6.6 –Ensaio eletrocinético montado</i>	109
<i>Figura 6.7 – Amostras coletadas ao longo do ensaio eletrocinético.</i>	110
<i>Figura 6.8 – (a) Corpo de prova após o término do ensaio eletrocinético e (b) retirada de amostras para análise</i>	110
<i>Figura 6.9 – Procedimento de extração de amostras líquidas da água intersticial do solo através de prensa automática ou sistema utilizando bomba a vácuo</i>	111
<i>Figura 6.10 – Ensaio de estanqueidade dos reservatórios.</i>	112
<i>Figura 6.11 – Determinação de Umidade Inicial.</i>	113
<i>Figura 6.13 – Determinação de Umidade final.</i>	114
<i>Figura 6.14 - Vista frontal do reservatório mostrando o nível d' água na superfície da amostra</i>	115
<i>Figura 6.15 – (a) Solo destorroado e (b) Material retirado do solo.</i>	116
<i>Figura 6.16 – (a) Pesagem do solo e (b) Armazenamento do solo em sacos de 25kg.</i>	116
<i>Figura 6.17 – (a) Misturas das porções de solo para a umidificação e (b) Mistura: solo + água</i>	117
<i>Figura 6.18 – (a) Início da etapa de compactação – soquete e (b) Primeira etapa</i>	117
<i>Figura 6.19 – (a) Vista de cima da primeira camada de 10cm, (b) Soquete de compactação, (c) Segunda etapa e (d) Terceira etapa</i>	118
<i>Figura 6.20 – Reservatório preenchido</i>	119
<i>Figura 6.21 – Transdutor de pressão inserido no corpo de prova dentro do reservatório</i>	119
<i>Figura 6.22 - Vista superior (a) e lateral (b) do reservatório com os poços eletrolíticos e a malha inseridos no solo</i>	120
<i>Figura 6.23 – Preenchimento do poço eletrolítico (catodo)</i>	121
<i>Figura 6.24 - Ensaio montado com os eletrodos e a DDP aplicada.</i>	121
<i>Figura 6.25 – Coleta de amostras no reservatório: (a) vista superior e (b) vista frontal (ensaios REK1 e REK2)</i>	123
<i>Figura 6.26- Esquema de retirada das amostras ao final do ensaio.</i>	124
<i>Figura 7.1 – Curva Granulométrica da amostra de solo – Sedimento (SS)</i>	130
<i>Figura 7.2 – Teor de Umidade nas fatias (catodo, meio e anodo) no corpo de prova após o ensaio eletrocinético na célula 1D</i>	132
<i>Figura 7.3 – Fissuras formadas no sedimento SS ao longo dos ensaios eletrocinéticos na célula 1D.</i>	133
<i>Figura 7.4 – DDP aplicada nos ensaios eletrocinéticos na célula 1D com o sedimento SS</i>	134
<i>Figura 7.5 - Corrente aplicada no ensaio eletrocinético 1D (EK1D4) ao longo do tempo</i>	135

<i>Figura 7.6 - Corrente aplicada no ensaio eletrocinético 1D (EK1D5) ao longo do tempo</i>	135
<i>Figura 7.7 - Corrente aplicada no ensaio eletrocinético 1D (EK1D6) ao longo do tempo</i>	136
<i>Figura 7.8 - Corrente aplicada no ensaio eletrocinético 1D (EK1D7) ao longo do tempo</i>	136
<i>Figura 7.9 – Consumo energético nos ensaios EK1D4, EK1D5, EK1D6 e EK1D7 ao longo do tempo</i>	138
<i>Figura 7.10 – Monitoramento do pH nos ensaios eletrocinéticos 1D ao longo do tempo</i>	139
<i>Figura 7.11 – Monitoramento do pH nas fatias da amostra no final dos ensaios eletrocinéticos 1D</i>	140
<i>Figura 7.12 – Monitoramento dos íons <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{Cl}^-</math> e <math>\text{PO}_4^{3-}</math> no eletrólito do anodo durante o ensaio EK1D4</i>	141
<i>Figura 7.13 – Monitoramento dos íons <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{Cl}^-</math> e <math>\text{PO}_4^{3-}</math> no eletrólito do catodo durante o ensaio EK1D4</i>	142
<i>Figura 7.14 – Monitoramento dos íons <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{Cl}^-</math> e <math>\text{PO}_4^{3-}</math> no eletrólito do anodo durante o ensaio EK1D5</i>	142
<i>Figura 7.15 – Monitoramento dos íons <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{Cl}^-</math> e <math>\text{PO}_4^{3-}</math> no eletrólito do catodo durante o ensaio EK1D5</i>	143
<i>Figura 7.16 – Monitoramento dos íons <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{Cl}^-</math> e <math>\text{PO}_4^{3-}</math> nos líquidos ao final do ensaio EK1D4</i>	144
<i>Figura 7.17 – Monitoramento dos íons <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{Cl}^-</math> e <math>\text{PO}_4^{3-}</math> nos líquidos ao final do ensaio EK1D5</i>	144
<i>Figura 7.18 – Monitoramento dos íons <math>\text{NO}_3^+</math>, <math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{Na}^+</math> e <math>\text{Cl}^-</math> no eletrólito do catodo durante o ensaio EK1D6</i>	145
<i>Figura 7.19 – Monitoramento dos íons <math>\text{NO}_3^+</math>, <math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{Na}^+</math> e <math>\text{Cl}^-</math> no eletrólito do anodo durante o ensaio EK1D6</i>	145
<i>Figura 7.20 – Monitoramento dos íons <math>\text{NO}_3^+</math>, <math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{Na}^+</math> e <math>\text{Cl}^-</math> no eletrólito do catodo durante o ensaio EK1D7</i>	146
<i>Figura 7.21 – Monitoramento dos íons <math>\text{NO}_3^+</math>, <math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{Na}^+</math> e <math>\text{Cl}^-</math> no eletrólito do anodo durante o ensaio EK1D7</i>	146
<i>Figura 7.22 – Monitoramento dos íons <math>\text{NO}_3^+</math>, <math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{Na}^+</math> e <math>\text{Cl}^-</math> nos líquidos ao final do ensaio EK1D6</i>	147
<i>Figura 7.23 – Monitoramento dos íons <math>\text{NO}_3^+</math>, <math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{Na}^+</math> e <math>\text{Cl}^-</math> nos líquidos ao final do ensaio EK1D7</i>	148
<i>Figura 8.1 – (a) Ensaio 1 no REK2 montado (b) Detalhe das ligações do catodo e anodo e (c) Detalhe da instalação do pino de voltagem e do termoresistor</i>	150
<i>Figura 8.2 – Detalhe do poço eletrolítico mostrando a formação de gás <math>\text{H}_2</math></i>	150
<i>Figura 8.3 – Detalhe da coleta de líquidos ao longo do ensaio 1 no REK2 no poço eletrolítico</i>	151
<i>Figura 8.4 – Fissuras no corpo de prova no decorrer do ensaio 1 no REK2</i>	153
<i>Figura 8.5 – (a) Reservatório REK2, ensaio 1, (b) e (c) Detalhe da garra enterrada na superfície do corpo de prova e (d) Partes da garra destruída</i>	154
<i>Figura 8.6 – (a) Aplicação da DDP na malha do anodo através das varetas de titânio e (b) Detalhe da vareta de titânio</i>	155
<i>Figura 8.7 – Monitoramento da poropressão no ensaio 1 no REK2</i>	156
<i>Figura 8.8 – (a) Detalhe do conector instalado no transdutor de pressão no ensaio 1 no REK2 e (b) Detalhe do conector instalado no transdutor de pressão no REK1</i>	156
<i>Figura 8.9 – Monitoramento da temperatura no ensaio 1 no REK2</i>	157
<i>Figura 8.10 – Termômetro digital instalado no laboratório próximo ao ensaio 1 no REK2</i>	157
<i>Figura 8.11 – Detalhe da corrosão dos eletrodos ao final do ensaio 1 no REK2</i>	158
<i>Figura 8.12 – Ensaio 2 montado (REK1, REK2 e RAT)</i>	159
<i>Figura 8.13 – “Película” na superfície do reservatório REK2</i>	160
<i>Figura 8.14 – Monitoramento da voltagem no Ensaio 2 no REK1</i>	161
<i>Figura 8.15 – Monitoramento da voltagem no Ensaio 2 no REK2</i>	161
<i>Figura 8.16 – Monitoramento da temperatura no ensaio 2 no REK1 e REK2</i>	165
<i>Figura 8.17 – Monitoramento da poropressão no ensaio 2 no REK1 e REK2</i>	166
<i>Figura 8.18 – Detalhe do poço 4 com a formação de “bolhas” na superfície do reservatório REK2 no ensaio 2</i>	167
<i>Figura 8.19 – Formação de “bolhas” na superfície do reservatório REK2 no ensaio 2</i>	167
<i>Figura 8.20 – Ensaio 3 montado (REK1, REK2 e RAT)</i>	168
<i>Figura 8.21 – Reservatório de “controle” (RAT)</i>	169
<i>Figura 8.22 – Monitoramento da voltagem no ensaio 3 no REK1</i>	170
<i>Figura 8.23 – Monitoramento da voltagem no ensaio 3 no REK2</i>	171
<i>Figura 8.24 – Monitoramento da temperatura no ensaio 3 no REK1 e REK2</i>	175

<i>Figura 8.25 – Monitoramento da poropressão no ensaio 3 no REK1 e REK2</i>	175
<i>Figura 8.26 – Formação de “bolhas” e “espuma” no ensaio 3 no REK2</i>	176
<i>Figura 8.27 – Formação de “bolhas” e “espuma” no ensaio 3 no REK1</i>	177
<i>Figura 8.28 – Fissuras no ensaio 3 no REK1 e REK2</i>	178
<i>Figura 8.29 – Malha do eletrodo do anodo ao final do ensaio 3 no REK1 e REK2</i>	179
<i>Figura 8.30 – Malha do eletrodo do anodo ao final do ensaio 3 no REK1 e REK2 após lavagem</i>	179
<i>Figura 8.31 – Pinos de voltagem e termoresistores ao final do ensaio 3 no REK1 e REK2</i>	180
<i>Figura 8.32 – “Película” na superfície dos reservatórios REK1 e REK2 no início do ensaio 4</i>	181
<i>Figura 8.33 – “Película” se desmanchando na superfície do reservatório REK1 do ensaio 4</i>	181
<i>Figura 8.34 – Monitoramento da voltagem no ensaio 4 no REK1</i>	183
<i>Figura 8.35 – Monitoramento da voltagem no ensaio 4 no REK2</i>	183
<i>Figura 8.36 – Formação de “bolhas” e “espuma” nos poços do reservatório REK2 no ensaio 4</i>	184
<i>Figura 8.37 – Formação de “bolhas” e “espuma” nos poços do reservatório REK1 no ensaio 4</i>	184
<i>Figura 8.38 – Detalhe da formação de “bolhas” e “espuma” no poço do reservatório REK2 no ensaio 4</i>	185
<i>Figura 8.39 – Monitoramento da temperatura no ensaio 4 no REK1 e REK2</i>	188
<i>Figura 8.40 – Monitoramento da poropressão no ensaio 4 no REK1 e REK2</i>	189
<i>Figura 8.41 – Monitoramento da temperatura no ensaio 5 no REK1 e REK2</i>	194
<i>Figura 8.42 – Monitoramento da temperatura no ensaio 6 no REK1 e REK2</i>	194
<i>Figura 8.43 – Monitoramento da poropressão no ensaio 5 no REK1 e REK2</i>	195
<i>Figura 8.44 – Monitoramento da poropressão no ensaio 6 no REK1 e REK2</i>	195
<i>Figura 8.45 – Reservatórios REK1 e REK2 no ensaio 5</i>	196
<i>Figura 8.46 – Reservatórios REK1 e REK2 no ensaio 6</i>	196
<i>Figura 8.47 – Monitoramento da voltagem no ensaio 5 no REK1 (a) e REK2 (b)</i>	197
<i>Figura 8.48 – Monitoramento da voltagem no ensaio 6 no REK1 (a) e REK2 (b)</i>	198
<i>Figura 8.49 – Teor de umidade das amostras sólidas do corpo de prova após o ensaio eletrocinético nos reservatórios REK1, REK2 e RAT</i>	199
<i>Figura 8.50 – Monitoramento da evaporação durante os ensaios eletrocinéticos nos reservatórios REK1 e REK2</i>	200
<i>Figura 8.51 – Monitoramento da evaporação durante os ensaios eletrocinéticos nos reservatórios REK1 e REK2</i>	201
<i>Figura 8.52 – Curvas granulométricas das amostras retiradas no final dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2</i>	202
<i>Figura 8.53 – valores de pH medidos em profundidade nas amostras retiradas no final dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2</i>	204
<i>Figura 8.54 – Valores de TPH medidos nas amostras retiradas ao longo dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2</i>	206
<i>Figura 8.55 – Valores de TPH medidos nas amostras retiradas ao longo dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2</i>	206
<i>Figura 8.56 – Valores de TPH medidos nas amostras retiradas ao longo dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2</i>	207
<i>Figura 8.57 – Valores de carbono orgânico medidos nas amostras retiradas ao longo dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2</i>	207
<i>Figura 8.58 – Malha do eletrodo do anodo retirada ao final dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios REK1 e REK2</i>	212
<i>Figura 8.60 – Malha do eletrodo do anodo em detalhes retirada ao final dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios REK1 e REK2</i>	213
<i>Figura 8.61 – Eletrodo do catodo retirado ao final dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios REK1 e REK2</i>	214
<i>Figura 8.62 – Detalhe dos poços de PVC retirados ao final dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios REK1 e REK2</i>	215
<i>Figura 8.63 – Detalhe das “garras” metálicas utilizadas na fixação para a aplicação da diferença de potencial ao final dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios REK1 e REK2</i>	216

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Distribuição população microbiana em solos e água subterrânea (Trindade, 2002).	9
Tabela 2.2 - Gêneros microbianos degradadores de óleo cru (Trindade, 2002)	10
Tabela 3.1 – Valores de $E^\circ$ em solução aquosa sob 25°C (Feltre, 1996)	28
Tabela 3.2 – Seletividade de diferentes tipos de solo para metais divalentes (Alshawabkeh, 1994)	31
Tabela 3.3 – Modelos propostos para simulação numérica dos fenômenos eletrocinéticos em solos	34
Tabela 3.4. Fluxos diretos e acoplados (adaptado de Mitchell, 1993)	39
Tabela 4.1. - Aplicações de Eletrocinética em Laboratório	75
Tabela 4.2. - Aplicações de Eletrocinética <i>in situ</i>	76
Tabela 5.1 - Canais e os parâmetros monitorados ao longo do ensaio	101
Tabela 6.1 – Análises químicas realizadas nas amostras de solo, na solução intersticial do solo e líquidos coletados e os métodos e/ou equipamentos utilizados.	103
Tabela 6.2 - Composição do meio mineral líquido utilizado.	104
Tabela 6.3. Ensaio eletrocinéticos realizados na célula 1D	106
Tabela 6.4 – Parâmetros físicos das amostras de solo antes do ensaio.	108
Tabela 6.5 – dados obtidos nos reservatórios após a moldagem do corpo de prova	115
Tabela 6.6 – Programa dos Ensaio Eletrocinéticos nos reservatórios 2D.	122
Tabela 6.7- Profundidade das amostras de solo retiradas nos reservatórios	124
Tabela 6.8 – Amostras coletadas ao longo dos ensaios eletrocinético	125
Tabela 7.1 – Análises químicas, físicas e microbiológicas do solo e da água do local estudado (Souza (2001))	126
Tabela 7.2 - Análise da contaminação do solo por metais e hidrocarbonetos (Souza (2001))	127
Tabela 7.3 – Propriedades físico-químicas do sedimento SS coletado.	129
Tabela 7.4 – Propriedades químicas do sedimento SS coletado.	130
Tabela 7.5 – Parâmetros físicos das amostras de solo após a aplicação da eletrocinética	132
Tabela 8.1 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 1 no REK2	153
Tabela 8.2 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 2 no REK1 e REK2	163
Tabela 8.3 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 2 no REK1 e REK2	165
Tabela 8.4 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 3 no REK1.	172
Tabela 8.5 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 3 no REK2.	173
Tabela 8.6 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 3 no REK1 e REK2	174
Tabela 8.7 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 4 no REK1 e REK2	186
Tabela 8.8 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 4 no REK1 e REK2	187
Tabela 8.9 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas nos reservatórios REK1 e REK2 nos ensaios 5 e 6	190
Tabela 8.10 – Análises químicas dos elementos Na, Cl, N-NH <sub>4</sub> , N-NO <sub>3</sub> , P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Ni, Fe, Ca e Mg do ensaio 5 para os reservatórios REK1 e REK2	192
Tabela 8.11 – Análises químicas dos elementos Na, Cl, N-NH <sub>4</sub> , N-NO <sub>3</sub> , P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Ni, Fe, Ca e Mg do ensaio 6 para os reservatórios REK1 e REK2	193
Tabela 8.12 – Limites de Atterberg nas amostras sólidas retiradas a 18, 30 e 50cm de profundidade ao final dos ensaios nos reservatórios REK1, REK2 e RAT	202
Tabela 8.13 – Densidade dos grãos nas amostras sólidas retiradas ao final dos ensaios nos reservatórios REK1, REK2 e RAT.	203
Tabela 8.14 – Análises químicas realizadas nas amostras sólidas retiradas ao final dos ensaios nos reservatórios REK1, REK2 e RAT	204
Tabela 8.15 - Coletas realizadas nos reservatórios REK1, REK2 e RAT ao longo dos ensaios	206
Tabela 8.16 – Análises microbiológicas realizadas no reservatório REK1 ao longo dos ensaios	209
Tabela 8.17 – Análises microbiológicas realizadas no reservatório REK2 ao longo dos ensaios	210
Tabela 8.18 – Análises microbiológicas realizadas no reservatório RAT ao longo dos ensaios	210

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

$a_v$	Coeficiente de compressibilidade
$A$	Área transversal da amostra de solo
$ANM$	Atenuação Natural Monitorada
$b_{ji}$	Coeficiente estequiométrico do precipitado “ $j$ ” para o componente “ $i$ ”
$BHCs$	Bactérias Hidrocarbonoclasticas
$c_i$	Concentração molar das “ $i$ ” espécies químicas
$\bar{c}_i$	Fórmula química do componente “ $i$ ”
$c_H^a$	Concentração de $H^+$ no anodo
$c_{Pb}^t$	Concentração total adsorvida e do soluto
$C_0$	Concentração eletrolítica total
$C_p$	Capacitância elétrica
$CC$	Corrente contínua
$Cl$	íon cloro
$CEE$	Condutividade elétrica específica
$CTC$	Capacidade de troca catiônica
d.d.p.	Diferença de potencial
$D$	Coeficiente de difusão
$D_i^*$	Coeficiente de difusão efetiva das “ $i$ ” espécies químicas
$D_0$	Coeficiente de difusão molecular para cada íon
$D_+$	Coeficiente de difusão para cátions
$D_-$	Coeficiente de difusão para ânions
$D_x$	Coeficiente de difusão na direção $x$
$D_y$	Coeficiente de difusão na direção $y$
$DCD$	Dupla camada difusa
$DDP$	Diferença de potencial
$e$	Índice de vazios
$E$	Potencial elétrico
$Eh$	Potencial Redox
$[E]$	Termo que representa a retardação
$\{F\}$	Termo que representa o fluxo

$F$	Constante de Faraday
g.p.e	Gradiente de potencial elétrico
$G_s$	Densidade dos grãos
$h$	Carga hidráulica
$i_e$	Gradiente elétrico aplicado
$I$	Corrente elétrica
$I_{(c)}$	Varição de c
$I^d$	Fluxo difusional iônico
$I_p$	Índice de plasticidade
$J_w$	Fluxo de fluido
$J_w^h$	Fluxo de fluido resultante da aplicação de gradiente hidráulico
$J_w^e$	Fluxo eletro-osmótico resultante da aplicação de gradiente elétrico
$J_i$	Fluxo de íons
$J_i^d$	Fluxo de íons por difusão
$J_i^w$	Fluxo de íons por advecção
$J_i^e$	Fluxo (migração) de íons resultante da aplicação de gradiente elétrico
$k_e$	Coefficiente de condutividade eletro-osmótica
$k_h$	Coefficiente de condutividade hidráulica
$k_i$	Coefficiente eletro-osmótico do transporte do fluido
$K_{di}$	Coefficiente de distribuição, $K_d$ , das espécies “i”
$K_j^{eq}$	Constante de equilíbrio para a reação aquosa “j”
$K_j^{sp}$	Constante de equilíbrio da solubilidade para o precipitado “j”
$L$	Comprimento
$m_v$	Coefficiente de compressibilidade volumétrica
MO	Teor de matéria orgânica
$n$	Porosidade
$Na$	íon sódio
$N_p$	Número de precipitado para o componente
$NH_4$	íon amônio
$NMP$	Número mais provável
$NO_3$	íon nitrato

$\overline{p}_j$	Fórmula química do precipitado “j”
pH	Porcentagem de hidrogênio
$PO_4^{3-}$	íon fosfato
$q$	Fluxo de massa de espécies nas condições de contorno
$R$	Termo fonte
$R_i^S$	Termo fonte usado para sorção
$R_i^{aq}$	Termo fonte usado para a reação na fase aquosa
$R_i^P$	Termo fonte usado para as reações de precipitação/dissolução
$R_i$	Razão da produção das “i” espécies químicas
$R_{ij}^P$	Razão da acumulação do componente “i” devido à reação de precipitação “j”
$R_j^P$	Razão da produção do precipitado “j”
$R_j$	Razão de acumulação do componente “j” devido à reação química “j”
$s_i$	Concentração adsorvida do componente “i” por unidade de massa de sólidos
$S$	Saturação
$t$	Tempo
$t_i$	Transferência de “i” números de íons
$T$	Temperatura absoluta
$T_e$	Volume de carga
$TPH$	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
$u$	Poro-pressão da água
$u_i$	Mobilidade iônica específica
$u_i^*$	Mobilidade iônica efetiva
$v$	Velocidade de fluxo eletro-osmótico
$v_x$	Velocidade de fluxo na direção $x$
$v_y$	Velocidade de fluxo na direção $y$
$V$	Volume
$\overline{x}_i$	Fórmula química do componente “j” para o componente “i”
$z_i$	Carga das “i” espécies químicas
$\phi$	Diâmetro
$\epsilon_v$	Tensão volumétrica do solo

$\epsilon$	Permissividade do meio
$\gamma$	Peso específico
$\gamma_d$	Peso específico seco
$\gamma_{nat}$	Peso específico natural
$\gamma_w$	Peso específico da água
$\eta$	Viscosidade
$\rho$	Densidade do solo
$\sigma^*$	Condutividade elétrica efetiva do solo
$\sigma'$	Tensão efetiva
$\tau$	Tortuosidade
$\omega$	Teor de umidade
$\omega_L$	Limite de liquidez
$\omega_P$	Limite de plasticidade
$\psi_o$	Potencial elétrico
$\Delta\psi$	Gradiente elétrico
$\zeta$	Potencial zeta

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

### **1.1. RELEVÂNCIA DA PESQUISA**

As atividades industriais, o uso de fertilizantes e pesticidas, a deposição atmosférica e a disposição de resíduos no meio ambiente sem tratamento prévio são algumas das numerosas e variadas fontes de contaminação do solo na atualidade. A contaminação do solo pode acarretar prejuízos não só ao meio ambiente como também à saúde humana.

A demanda crescente de ações de remediação do solo tem resultado no desenvolvimento de tecnologias alternativas, especialmente para aplicações *in situ*. Tratamentos *in situ* estão sendo mais comumente realizados devido ao seu baixo custo e também à eliminação do risco operacional para a saúde humana durante os processos convencionais de escavação e retirada dos resíduos.

A remediação eletrocinética é uma das técnicas de remediação de solos mais promissoras e vem sendo aprimorada e aplicada para diversas finalidades por várias décadas. É considerada mais barata que as técnicas convencionais, causando, em geral, menos perturbações para o meio ambiente. Os primeiros estudos com esta técnica baseavam-se no uso da corrente contínua para consolidação eletro-osmótica (melhoria da capacidade de suporte de terrenos), estabilização de depósitos de solos finos, túneis, cavas de fundação e taludes, alteração química de solos argilosos, redução do atrito negativo em estacas e estruturas metálicas (e.g., Casagrande, 1952; Casagrande, 1983; Bjerrum *et al.*, 1967 e outros). No entanto, essas pesquisas passadas não levaram em consideração os efeitos da aplicação do gradiente elétrico no solo, assim como mudanças eletroquímicas no meio. Estudos a partir da década de 70 começaram a investigar as diversas variáveis que compreendem a aplicação da técnica eletrocinética.

A remediação eletrocinética baseia-se nos fenômenos eletrocinéticos que ocorrem quando um campo elétrico é aplicado ao solo pela inserção de eletrodos e o fluido intersticial é usado como meio condutivo. O campo elétrico induz a mobilização deste fluido e de espécies químicas dissolvidas, podendo promover o transporte de contaminantes, íons, microrganismos e compostos químicos para os eletrodos visando sua remoção/extração e futuro tratamento ou armazenamento. Trata-se de uma tecnologia de remediação particularmente indicada para aplicação em solos de baixa

permeabilidade. A técnica de eletrocinética vem substituir os processos usuais de injeção de ar e/ou de água contendo os nutrientes necessários para estimulação da atividade microbiana, viáveis apenas em solos de textura granular com alta condutividade hidráulica e impraticáveis em solos argilosos orgânicos, objeto da pesquisa proposta.

Pesquisas sobre remediação de solos contaminados vêm sendo desenvolvidos na Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE e Escola de Química) e CENPES – Petrobrás (e.g., Schmidt, 2004; Deotti, 2005). Essas pesquisas foram realizadas com amostras de solo contaminado por óleo proveniente de uma área de exploração de petróleo tendo como fonte de contaminação vazamentos ocorridos em dutos de transporte de sua produção. A técnica de Biorremediação Eletrocinética se mostrou em laboratório uma boa alternativa para o local, visto que o solo possui baixa permeabilidade e a contaminação é superficial. Os resultados dos ensaios em laboratório foram em geral promissores tanto em relação ao comportamento do solo sob sua aplicação, quanto na eficácia do processo no transporte de nutrientes através do solo.

O presente estudo buscou avaliar o transporte de nutrientes em solo contaminado por compostos orgânicos e consequente bioestimulação via técnica eletrocinética em laboratório. O equipamento desenvolvido representa uma contribuição aos estudos da técnica eletrocinética em laboratório servindo como base para uma extrapolação de dados para uma futura implantação da tecnologia *in situ*.

## 1.2. OBJETIVOS (DA PESQUISA)

Esta pesquisa pretende dar continuidade a esse estudo no que concerne à investigação do transporte de nutrientes, sua influência na sobrevivência e crescimento dos microrganismos, tendo como objetivo melhorar as condições do meio, promovendo a biodegradação dos contaminantes.

A pesquisa engloba o projeto e a implantação de um sistema de remediação com monitoramento, em ambiente laboratorial, porém em maior escala do que nos ensaios anteriores, ou seja, um Modelo Físico. Entre os objetivos da pesquisa citam-se:

- ✓ Avaliação do protótipo de uma nova configuração de aplicação da técnica utilizando uma malha metálica como anodo;

- ✓ Elaboração de uma metodologia de ensaio eletrocinético;
- ✓ Avaliação dos efeitos da técnica eletrocinética no solo, dentre os esperados: mudança de pH, produção de gases, condutividade elétrica (CEE), potencial redox (Eh), limites de Atterberg, umidade ( $\omega$ ), temperatura, granulometria, etc.;
- ✓ Investigação de produção de subprodutos a partir do contaminante presente no solo, das substâncias inseridas (nutrientes) e da corrosão dos eletrodos;
- ✓ Avaliação da dessorção do contaminante orgânico da matriz do solo; como observado por Schmidt (2004);
- ✓ Avaliação do transporte do contaminante e dos nutrientes por fenômenos eletrocinéticos;
- ✓ Avaliação do crescimento/sobrevivência da microbiota;
- ✓ Avaliação da taxa de degradação do contaminante, e
- ✓ Avaliação da Atenuação Natural.

Espera-se com essa pesquisa obter resultados que permitam a extrapolação para uma futura implantação da tecnologia *in situ*.

### 1.3. DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS DA TESE

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica de conceitos e aplicação da Biorremediação em solos contaminados. O capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica acerca dos fenômenos eletrocinéticos em solos. O capítulo 4 discute as aplicações da técnica eletrocinética, no contexto atual, como técnica de remediação de áreas contaminadas e como tratamento de resíduos. O capítulo 5 descreve o desenvolvimento do equipamento e do sistema eletrocinético 2D (EK) elaborado e instalado em ambiente laboratorial. O capítulo 6 mostra os materiais e métodos empregados na pesquisa. Os capítulos 7 e 8 apresentam os resultados dos ensaios realizados na célula eletrocinética 1D e nos reservatórios 2D, respectivamente. O capítulo 9 apresenta as conclusões e sugestões da pesquisa.

## ***CAPÍTULO 2*** ***BIORREMEDIAÇÃO EM SOLOS***

### *2.1. INTRODUÇÃO*

Este capítulo apresenta uma breve revisão bibliográfica de conceitos e aplicação da Biorremediação em solos contaminados.

O uso de microrganismos no intuito de degradar poluentes ambientais ou prevenir a poluição através de tratamento de rejeitos é uma alternativa tecnológica bastante promissora e vem sendo desenvolvida por inúmeros pesquisadores. A utilização de processos biológicos vem surgindo como uma alternativa não convencional devido às limitações, efeitos colaterais e alto custo das tecnologias de remediação de solos já existentes.

A biorremediação é uma técnica de remediação de sítios contaminados por poluentes orgânicos que, por meio de microrganismos, decompõe e transforma esses poluentes em compostos mais simples e fáceis de serem degradados. Devido à capacidade de biodegradação de hidrocarbonetos por microrganismos nativos, esta técnica vem sendo aplicada como um dos principais mecanismos para a descontaminação do meio ambiente impactado por petróleo e seus derivados.

A principal vantagem dessa tecnologia é que o solo não necessita ser escavado e transportado, reduzindo, assim, os custos com o tratamento. Entretanto, esses tratamentos podem requerer longos períodos de tempo e são mais sensíveis a determinadas características do solo. Como por exemplo, a permeabilidade, que deve ser suficiente para permitir o movimento de oxigênio e dos nutrientes, podendo dificultar o desenvolvimento do processo.

As tecnologias disponíveis para biodegradação aeróbia de compostos orgânicos envolvem: o fornecimento de nutrientes inorgânicos e de oxigênio, a introdução de cometaólicas e/ou adição de culturas microbianas no ambiente contaminado.

Em condições anaeróbias, a injeção de nitrato servirá como um aceptor de elétrons alternativo, estimulando a atividade microbiana e consequentemente aumentando a taxa de degradação dos contaminantes. Em condições aeróbias, a utilização do peróxido de hidrogênio poderá servir como fonte de oxigênio, favorecendo assim os microrganismos aeróbios e propiciando o aumento da taxa de degradação de compostos orgânicos (Vieira, 1994 *em* Baptista, 2003).

Pode-se definir biodegradação como sendo uma redução da complexidade de compostos químicos (quebra de componentes do petróleo para componentes de menor peso molecular ou mais polares) pela ação de microrganismos, tais como bactérias e fungos. Estes microrganismos irão utilizar os compostos orgânicos como fontes de nutrientes e de energia (EPA, 1997).

A biodegradação do petróleo por populações nativas de microrganismos representa um dos mecanismos primários pelo quais os compostos poluentes são eliminados do meio ambiente. Alguns compostos do petróleo são facilmente evaporados ou biodegradados, enquanto outros persistem recalcitrantes na natureza.

O termo biodegradação é freqüentemente utilizado para descrever processos microbianos distintos que ocorrem em ecossistemas naturais, tais como mineralização, redução da toxicidade e cometabolismo. A mineralização ocorre quando há completa biodegradação de uma molécula orgânica a compostos inorgânicos (dióxido de carbono, água e/ou N, P, S na forma inorgânica), biomassa e produtos típicos de vias catabólicas (Riser-Roberts, 1998 *em* Baptista, 2003). Em condições anaeróbicas, essa redução conduz à formação de metano, CO<sub>2</sub> e traços de H<sub>2</sub>.

Outros processos podem resultar na redução da toxicidade de hidrocarbonetos, como por exemplo: hidrólise, hidroxilação, desalogenação, desmetilação, metilação, desaminação, nitro-redução e conversão de nitrila a amida.

## 2.2. MICRORGANISMOS

Os microrganismos têm propriedades específicas em sua superfície relacionadas ao tipo de carga, a natureza dos compostos orgânicos excretados e a existência de grupos com superfície celular dominante que determina o tipo de ligação com as partículas de solo. A interação entre superfícies de microrganismos e colóides afeta aspectos importantes da população microbiana, como a sobrevivência, sucessão e interações entre organismos, além de sua atividade. A Figura 2.1 ilustra a localização de bactérias e fungos em agregados do solo.

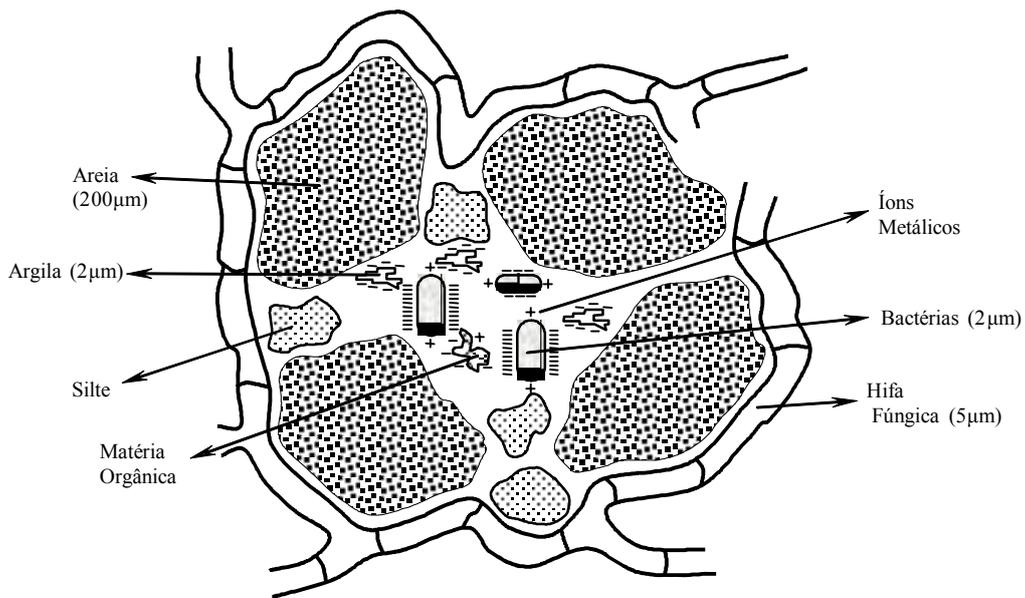


Figura 2.1 - Localização de bactérias e fungos em agregados do solo (Moreira 2002).

Segundo Moreira (2002), a interação entre bactérias e superfícies sólidas dos solos ocorre através de mecanismos tais como carga negativa da superfície da célula microbiana e carga positiva da argila, ou carga positiva da célula com pH baixo e carga negativa da argila.

A predominância de cargas positivas nas células microbianas aumenta a estabilidade do complexo argila-bactéria, uma vez que a maioria das partículas de argilas tem carga líquida negativa. O ponto isoelétrico pode variar entre as espécies bacterianas. Além das células microbianas, os substratos também interagem com as partículas coloidais, ficando mais ou menos concentrados ou acessíveis para os microrganismos. Pode-se considerar que os efeitos decorrentes dessas interações sejam positivos, sendo eles o aumento da concentração de substratos orgânicos e inorgânicos no micro-habitat, o contato da célula/substrato, o tamponamento contra mudanças de pH, a retenção de água e proteção contra predadores. Porém, nestas situações também podem ocorrer efeitos negativos como a redução na disponibilidade de O<sub>2</sub>, devido ao aumento na viscosidade, a polimerização de substratos orgânicos, a inativação de enzimas e imobilização irreversível das células, impedindo, assim sua locomoção em outros sítios.

De acordo com Pelczar (1997), o solo é um dos principais reservatórios de vida microbiana. Esses microrganismos normalmente se encontram em baixa taxa de

reprodutividade havendo a necessidade da adição de nutriente ao solo. Com essa adição a população microbiana e sua atividade crescem rapidamente até que os nutrientes sejam consumidos, retornando a baixos níveis de atividade. A capacidade microbiana de catabolizar diferentes compostos orgânicos, naturais ou sintéticos, e inorgânicos, extraíndo desses compostos fontes nutricionais e energéticas, foi o que possibilitou o emprego desses agentes biológicos em novas tecnologias, como solução aos problemas gerados pelos rejeitos lançados no meio ambiente.

A microbiota do solo é, em sua maioria, heterotrófica, isto é, depende de uma fonte de carbono orgânico pré-formado para que se possa crescer e multiplicar. Assim, praticamente todos os fungos, actinomicetos e a maioria das bactérias e protozoários participam intensamente do processo de decomposição da matéria orgânica. Durante a decomposição ocorre flutuação qualitativa e quantitativa na população microbiana, podendo haver predominância de alguns em determinada etapa do fenômeno (Monteiro, 1989).

Os microrganismos são os principais responsáveis pela reciclagem do carbono na natureza. Durante o processo de biorremediação os microrganismos utilizam os contaminantes orgânicos como fonte de energia, e os oxidam ou os reduzem dentro de condições favoráveis de pH e temperatura. A oxidação biológica de substâncias orgânicas requer uma transferência de elétrons de moléculas orgânicas e semi-condutoras. Essas moléculas são chamadas aceptores finais de elétrons (*TEAs*), podendo ser o oxigênio, o nitrato, o sulfato e outros componentes inorgânicos como  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $CO_2$ . Além do consumo de energia, os microrganismos também necessitam de nutrientes para seu crescimento e atividade metabólica, principalmente: nitrogênio e fósforo. A Figura 4.2 representa um modelo esquemático da atividade microbiana na biodegradação de compostos químicos, com doadores e aceptores de elétrons.

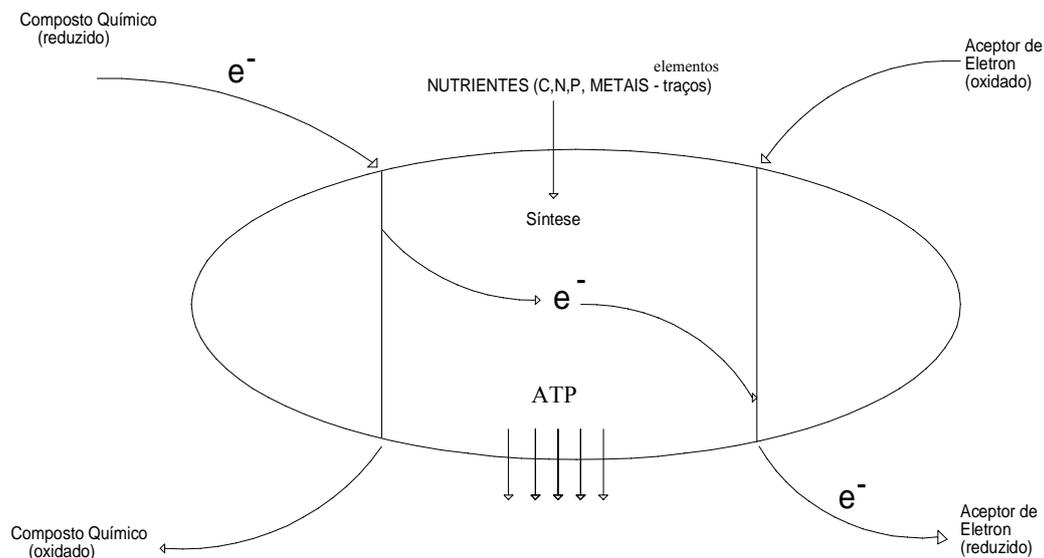


Figura 2.2 – Modelo esquemático da atividade microbiana (Mergulhão, 2002).

Dessa forma, a microbiota heterogênea do solo inclui a presença de um grande número de microrganismos capazes de utilizar os hidrocarbonetos como fonte de carbono e de energia. Dentre os vários agentes que possuem a habilidade de degradar esses compostos em solos estão às bactérias e os fungos. No entanto, a contribuição de cada espécie varia com os fatores ambientais e as propriedades físico-químicas do meio.

A distribuição da população microbiana no solo está tipicamente associada ao conteúdo de matéria orgânica natural, a qual serve como um local de estoque de carbono, energia e de macronutrientes. À medida que a profundidade aumenta, o número de microrganismos diminui devido à diminuição dos teores de matéria orgânica. Com isso a diversidade populacional também diminui e se torna seletiva, onde as bactérias por terem a habilidade de usar aceptores de elétrons alternativos ao oxigênio tornam-se dominantes (Boopathy, 2000). A Tabela 2.1 representa a distribuição típica da população microbiana em solos e água subterrânea.

Tabela 2.1 - Distribuição população microbiana em solos e água subterrânea (Trindade, 2002).

Microrganismos	Nº de células/g de solo	Distribuição
Bactérias	$10^8 - 10^9$	Superfície
Actinomicetos	$10^7 - 10^8$	
Fungos	$10^5 - 10^6$	
Algas	$10^4 - 10^5$	
Bactérias	$10^3 - 10^7$	Subsolo
Bactérias	$10^2 - 10^5$	Água subterrânea

Quando a população microbiana é exposta a compostos orgânicos poluentes, ocorrem mudanças genéticas e o crescimento seletivo de determinadas populações. Em ambientes poluídos os microrganismos degradadores constituem de 1 a 10% da população local (Moreira, 2002).

#### 2.2.1. ESPÉCIES DEGRADADORAS DE HIDROCARBONETOS

A diversidade metabólica e o curto tempo de geração das bactérias caracterizam-nas como boas iniciadoras das reações de biodegradação de poluentes. Vários autores já descreveram a habilidade degradadora das bactérias como decrescente com o aumento da cadeia dos hidrocarbonetos. Dentre os gêneros de bactérias degradadoras de óleo cru predominam *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Nocardia*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes* e *Micrococcus* (Trindade, 2002).

Os fungos, dentre os microrganismos, são considerados mais eficientes quando submetidos a condições adversas, como valores extremos de pH, limitação de nutrientes e baixo teor de umidade, tendo o seu mecanismo de degradação praticamente idêntico ao bacteriano. Os fungos são citados comumente como acidófilos, apresentando, também, crescimento em valores de pH em torno da neutralidade, apenas são mais tolerantes à acidez do solo, fazendo com que predominem em solos ácidos (Monteiro, 1989).

Poucos estudos têm sido conduzidos na investigação de degradação de hidrocarbonetos por leveduras e algas. Colombo *et al.* (1996) em Trindade (2002) cita *Sporobolomyces*, *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, *Trichosporium* e *Cladosporium* como fungos capazes de degradar hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos e o gênero

*Candida* na degradação de hidrocarbonetos de cadeias lineares. A alga *Prototheca zopfii* demonstrou capacidade de degradação de hidrocarbonetos contidos em óleo cru. Vários estudos demonstram que um consórcio microbiano é capaz de degradar até 75% do óleo cru presente em um solo contaminado. A Tabela 2.2 mostra os gêneros microbianos degradadores de óleo cru.

Tabela 2.2 - Gêneros microbianos degradadores de óleo cru (Trindade, 2002).

Bactérias		Fungos		
		Leveduras	Bolores	
<i>Achnomobacter</i>	<i>Mycobacterium</i>	<i>Cândida</i>	<i>Acremonium</i>	<i>Graphium</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Nocardia</i>	<i>Debaryomyces</i>	<i>Aspergillus</i>	<i>Humicola</i>
<i>Aeromonas</i>	<i>Pasteurella</i>	<i>Rhodotorula</i>	<i>Aureobasidium</i>	<i>Lulworthia</i>
<i>Agrobacterium</i>	<i>Proteus</i>	<i>Sporobolomyces</i>	<i>Beauveria</i>	<i>Mortierella</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Pseudomonas</i>		<i>Bortrytis</i>	<i>Mucor</i>
<i>Arthrobacter</i>	<i>Rhodococcus</i>		<i>Ceriporiopsis</i>	<i>Oxyoirus</i>
<i>Bacillus</i>	<i>Sarcina</i>		<i>Chrysosporium</i>	<i>Paecilomyces</i>
<i>Brevibacterium</i>	<i>Serratia</i>		<i>Cladosporium</i>	<i>Penicillium</i>
<i>Burkholderia</i>	<i>Shingomonas</i>		<i>Cochliobolus</i>	<i>Phialophora</i>
<i>Chromobacterium</i>	<i>Spirillum</i>		<i>Colorospora</i>	<i>Phoma</i>
<i>Comamonas</i>	<i>Streptomyces</i>		<i>Coniothyrium</i>	<i>Pleurotus</i>
<i>Corynebacterium</i>	<i>Vibrio</i>		<i>Corioloropsis</i>	<i>Rhizopus</i>
<i>Cytiphaga</i>	<i>Xanthomonas</i>		<i>Cryphonectria</i>	<i>Scolecobasidium</i>
<i>Flavobacterium</i>			<i>Cylindrocarpon</i>	<i>Scopulariopsis</i>
<i>Gluconobacter</i>			<i>Dendryphiella</i>	<i>Sprotrichum</i>
<i>Micrococcus</i>			<i>Drechslera</i>	<i>Spicaria</i>
			<i>Fusarium</i>	<i>Tolyposcladium</i>
			<i>Geotrichum</i>	<i>Trametes</i>
			<i>Glicocladium</i>	<i>Trichoderma</i>
			<i>Gongronella</i>	<i>Varicosporina</i>
				<i>Verticilium</i>

Existem aproximadamente 200.000 compostos diferentes no óleo cru. Geralmente, todos aqueles que têm cadeias carbônicas curtas são facilmente atacados por enzimas. O aumento de carbono nessas cadeias implica na necessidade de um maior número de microrganismos capazes de degradar estes compostos. Algumas das maiores estruturas moleculares são insolúveis e a maioria das bactérias pode somente utilizar os compostos dissolvidos em água. Porém, alguns microrganismos possuem a capacidade de se aderir aos hidrocarbonetos altamente hidrofóbicos e degradá-los (Alexander, 1999).

A Figura 2.3 apresenta um esquema de degradação aeróbia de hidrocarbonetos associada ao processo de crescimento microbiano. Esse crescimento é acompanhado por alterações metabólicas e estruturais da célula.

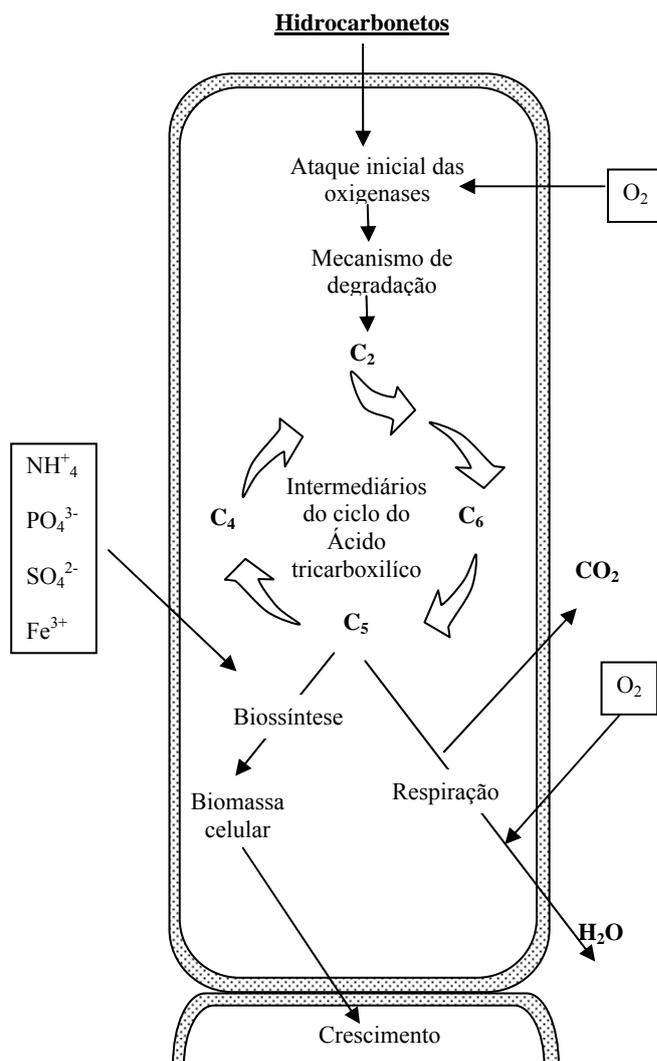


Figura – 2.3 - Esquema de degradação aeróbia de hidrocarboneto associada ao processo de crescimento microbiano (Fritsche e Hofrichter, 2000 em Baptista, 2003).

Para que ocorra a degradação de poluentes orgânicos por microrganismos aeróbios são necessários processos metabólicos, os quais ajudam a otimizar o contato entre a célula microbiana e o poluente, citando-se por exemplo o uso de biosurfactantes.

Os biosurfactantes desempenham um papel importante na remediação *in situ* e também como medida auxiliar para estimular a biodegradação dos hidrocarbonetos. Eles permitem a solubilização dos diversos componentes do petróleo, aumentando a área de superfície e permitindo um maior contato dos microrganismos com o substrato (em alguns casos esses dispersantes podem ser tóxicos e inibir a degradação).

A atividade intracelular inicial sobre os poluentes orgânicos é um processo oxidativo, cuja ativação e incorporação de oxigênio é catalisada por oxigenases e peroxidases. A partir da Figura 2.3 verifica-se que o uso de oxigênio se faz necessário no início da transformação do substrato e no final da cadeia respiratória.

O mecanismo de degradação periférica também é uma etapa fundamental em todo o processo, pois converte os poluentes orgânicos passo a passo em intermediários do metabolismo intermediário central. Assim como a biossíntese de massa celular a partir dos metabólitos precursores centrais (Baptista, 2003).

### 2.3. FATORES LIMITANTES À BIODEGRADAÇÃO

A biorremediação é considerada um método seguro, eficiente e mais viável economicamente para a remoção de poluentes em relação aos processos físicos e químicos já estabelecidos. No entanto, a taxa de degradação anaeróbica dos hidrocarbonetos é muito baixa, tornando sua eficiência menos expressiva que os outros processos. E há a possibilidade da formação de subprodutos que podem ser mais tóxicos do que o próprio contaminante. Embora esse processo ocorra com sucesso em escala laboratorial, o tratamento *in situ* pode ser prejudicado devido a alguns fatores limitantes como: fatores ambientais, biodisponibilidade do contaminante, limitações metabólicas, etc.

#### 2.3.1. FATORES AMBIENTAIS

As condições ambientais são de fundamental importância para a sobrevivência e crescimento microbiano. Se condições tais como pH, temperatura, umidade e aeração não estão adequadamente apropriadas, o crescimento e a sobrevivência dos microrganismos serão afetados de maneira adversa. Assim como o tipo de solo e seu grau de hidratação. Com isso, a biodegradação pode não atingir a eficiência desejada.

A temperatura afeta a biodegradação tanto pelo efeito nas propriedades físicas e químicas do petróleo, quanto na alteração da população microbiana. A faixa de temperatura que torna o processo mais eficiente situa-se entre 0° e 70°C. Em geral, a baixas temperaturas, a viscosidade do óleo aumenta e a volatilização dos alcanos de cadeia curta é reduzida, o que leva a um processo de biodegradação mais lento devido à redução na atividade enzimática. Tipicamente o metabolismo dos hidrocarbonetos atinge valores ótimos entre 30° e 40°C (Baptista, 2003).

Outro fator a ser considerado é a variação do pH no solo entre 2.5 e 11.0. A maioria das bactérias e fungos apresenta um melhor desenvolvimento em pH neutro, podendo ocorrer o dobro da taxa de biodegradação com correção do pH do solo para valores entre 5.5 e 8.5. O pH do solo também influencia a velocidade de decomposição

da matéria orgânica e o crescimento da microbiota. Não só devido às concentrações de  $H^+$  ou  $OH^-$ , mas, em caso de solos ácidos tropicais, pode provocar a liberação de íons tóxicos como  $Al^{+3}$  e  $Mn^{+2}$ , ou no caso de alcalinidade, a imobilização de nutrientes.

Grande parte dos microrganismos do solo é aeróbia ou microaeróbia, isto é, depende do oxigênio para realizar o fenômeno de respiração. No solo, no ar e na água ocupam os macro e microporos, respectivamente. Desta forma, a umidade e a disponibilidade de oxigênio têm grandes efeitos sobre o processo de decomposição da matéria orgânica. Valores baixos de umidade diminuem tanto o movimento microbiano quanto o transporte do contaminante e nutrientes através do solo. Porém, o excesso de umidade poderá dificultar a difusão de oxigênio através dos poros devido ao preenchimento com água dos espaços ocupados inicialmente pelo ar. Geralmente, em solos contaminados por óleo cru obtêm-se taxas ótimas de biodegradação quando o teor de umidade do solo está compreendido entre 30 e 90% do valor da capacidade do campo do mesmo (Baptista, 2003). Porém, o valor ótimo de umidade dependerá das propriedades do solo e do contaminante em questão, sendo que os solos são ambientes que comumente apresentam um teor de umidade abaixo do ideal.

Os principais nutrientes essenciais ao crescimento celular são o nitrogênio e o fósforo. Geralmente, em uma contaminação por hidrocarbonetos, estes nutrientes encontram-se em quantidades inadequadas para o crescimento ótimo microbiano. Tendo em vista a relação estequiométrica elementar, sugere-se na literatura que a relação **carbono – nitrogênio - fósforo** (C:N:P) ótima na biodegradação de hidrocarbonetos seja 100:10:1 (Alexander, 1999). No entanto, o carbono do petróleo não é completamente assimilado pela biomassa, pois alguns componentes são recalcitrantes ou sua metabolização se dá por longos períodos. Com isso, podem ocorrer efeitos prejudiciais aos microrganismos, pois sua relação nutricional pode estar acima das quantidades necessárias. Assim, esta relação ótima deve ser investigada previamente em laboratório em cada caso a ser analisado.

A salinidade também é um fator importante visto que alguns microrganismos são pouco tolerantes à salinidade.

### 2.3.2. BIODISPONIBILIDADE DO CONTAMINANTE

A maioria dos poluentes tem disponibilidade limitada aos microrganismos. Mesmo que haja condições ambientais adequadas, a inabilidade dos microrganismos

para atacar componentes necessários à degradação acaba limitando o processo. A baixa solubilidade do contaminante, por exemplo, pode prejudicar o acesso dos microrganismos ao contaminante. A utilização de biosurfactante vem sendo sugerida como uma alternativa para aumentar essa disponibilidade em solução. Os biosurfactantes, além de serem biodegradáveis, possuem menor toxicidade e maior eficiência em relação aos surfactantes sintéticos. Porém, sua utilização *in situ* pode causar a lixiviação dos poluentes para aquíferos devido ao aumento da mobilidade destes (Alexander, 1999).

Outro fator importante nas limitações de suprimento está na sorção dos componentes pelo solo. A sorção retém os contaminantes e remove-os do estado dissolvido, tornando-os assim indisponíveis aos microrganismos. Vários fatores influenciam na sorção dos poluentes, como o teor de matéria orgânica natural, a complexidade estrutural dos microporos e a mineralogia. A Figura 2.4 representa a mineralização de  $^{14}\text{C}$  como elemento traçador de herbicidas em soluções enriquecidas com baixas concentrações (BC), altas concentrações (AC) e sem argila (Alexander, 1999).

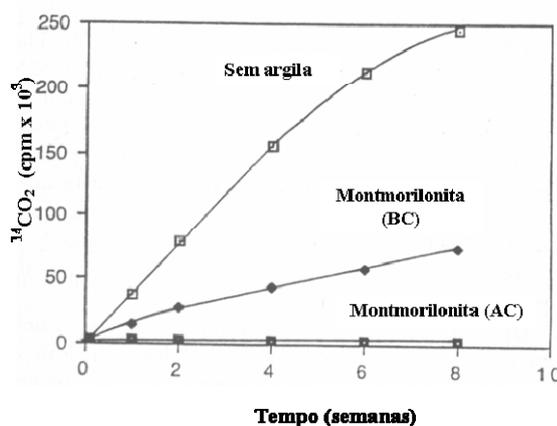


Figura 2.4 - Mineralização de  $^{14}\text{C}$  como elemento traçador de herbicidas em soluções enriquecidas com e sem argila (Alexander, 1999).

De acordo com a Figura 2.4, os solos argilosos possuem maior capacidade de reter os contaminantes e indisponibilizá-los aos microrganismos. No entanto, em solos arenosos a retenção é pequena e há perdas por lixiviação.

Em alguns casos, a sorção pode beneficiar a biodegradação do poluente devido ao aumento de sua área superficial. Com isso, os nutrientes dissolvidos e o oxigênio tornam-se acessíveis aos microrganismos degradadores, resultante da interação entre a fração mineral fina e os hidrocarbonetos (Trindade, 2002).

Algumas frações de componentes não são desorvidas facilmente do solo devido a suas ligações covalentes com a matéria orgânica serem irreversíveis. Essas frações persistentes são recalcitrantes, ou seja, não há a possibilidade de remoção, e são denominadas de frações residuais.

O movimento microbiano é importante para o alcance das interfaces onde os nutrientes e outros microrganismos se agregam, pois para que a biodegradação de componentes pouco solúveis possa ocorrer é necessário o contato entre as células e os poluentes. Dentre os fatores que afetam esse movimento tem-se: o tipo de solo, umidade e um agente de transporte (água).

### 2.3.3. *LIMITAÇÕES METABÓLICAS*

As limitações metabólicas dos microrganismos são também barreiras à biodegradação de poluentes. Uma dessas barreiras é a inabilidade das enzimas degradativas de catabolizar componentes xenobióticos devido à sua característica estrutural. Alguns componentes, por causa de padrões de substituições, não são suscetíveis para a degradação microbiana e podem persistir no ambiente. A ordem decrescente de suscetibilidade ao ataque microbiano dos hidrocarbonetos é: alifáticos, ramificados, aromáticos de baixo peso molecular, cíclicos e poliaromáticos (Alexander, 1999). Quanto maior for a complexidade da molécula do poluente, mais lenta será sua oxidação.

Outra barreira metabólica à biodegradação do contaminante é a inibição do metabolismo causado por compostos químicos ou toxinas já presentes no meio ambiente ou produzidos pelos microrganismos. Ou também devido à produção de componentes tóxicos durante o metabolismo do contaminante.

Outros fatores limitantes também podem ocorrer como a baixa concentração do contaminante no ambiente. A concentração do contaminante de interesse é a quantidade que está biodisponível. Mesmo que a quantidade total do contaminante presente seja alta, ele pode não estar necessariamente disponível aos degradadores (como já citado anteriormente).

Existe também a possibilidade de predação por protozoários. Na aplicação da técnica de bioaugmentação, a adição de bactérias ao solo pode ser afetada pela predação de protozoários, os quais ativamente se alimentam de bactérias no ambiente, podendo reduzir a ação de degradadores a níveis onde a mineralização é afetada adversamente. O

efeito da predação pode ser superado pelo fornecimento das condições ótimas de crescimento dos microrganismos degradadores. Ou seja, um balanço entre o crescimento microbiano e a predação por protozoários.

#### 2.4. ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA (ANM)

O processo de atenuação natural monitorada (ANM) é baseado nos princípios naturais de degradação *in situ* e resulta da interação de uma série de processos químicos, físicos e biológicos. Em condições favoráveis, a biodegradação dos contaminantes ocorre sem a intervenção humana para reduzir a massa, toxicidade, mobilidade, volume ou concentração desses contaminantes em solos.

A ANM é uma tecnologia considerada passiva que utiliza os processos de atenuação natural que, sob condições favoráveis, agem diminuindo, degradando e limitando o movimento dos contaminantes em ambientes subsuperficiais. Os principais processos envolvidos são:

- Físico: filtração, difusão e dispersão, diluição e absorção;
- Químico: precipitação/dissolução, adsorção/dessorção, complexação, troca iônica e reações de redox
- Microbiológico: biodegradação aeróbia e anaeróbia

Devem ser levados em consideração ainda os processos que afetam a taxa de migração dos contaminantes como a advecção, a dispersão e a sorção. A biodegradação é considerada dentre os processos o mais importante processo de transformação, causando a redução de massa dos contaminantes no meio impactado.

Dentre as vantagens da atenuação natural monitorada podem ser citadas a remediação *in situ* e a transformação dos contaminantes a compostos inócuos à saúde humana. Porém, o seu uso não é aconselhado em locais onde há a possibilidade de migração dos contaminantes em direção a locais críticos (poços de abastecimento de água, rios, etc.).

Assim, a atenuação natural monitorada deve ser avaliada como uma estratégia adequada, dentro de seus limites de aplicação, para recuperação de áreas impactadas com um decaimento transitório ou permanente na concentração de contaminantes durante um determinado tempo ou distância percorrida considerando um longo tempo de tratamento.

Portanto vários fatores devem ser analisados como a quantificação dos contaminantes e dos compostos químicos envolvidos na biodegradação com o intuito de avaliar os riscos potenciais nos diversos usos da água subterrânea contaminada e do processo de biodegradação.

Apesar da atenuação natural causar uma redução da toxicidade de um dado contaminante e uma diminuição do risco para seres humanos e meio ambiente, esta metodologia tem sido muitas vezes desconsiderada em projetos de remediação ambiental devido ao longo tempo necessário para que a remediação esteja em níveis aceitáveis pelas normas vigentes e ao custo do monitoramento.

A EPA- USA, (*Environmental Protection Agency*) agência reguladora ambiental dos Estados Unidos, tem aceitado vários projetos de remediação, nos quais a atenuação natural é parte importante do projeto. Porém, há recomendações normatizadas de como a atenuação natural deve ser integrada a projetos de remediação (MNA - *Monitored Natural Attenuation Policy Directive*).

Processos de atenuação natural ocorrem em graus diferentes e são dependentes do tipo de solo. A dimensão da degradação depende dos tipos e concentrações de contaminantes e das características hidrológicas, hidrogeológicas e geológicas existentes na área.

Os processos reportados de atenuação natural com maior eficiência são os relacionados aos ambientes contaminados por petróleo onde, há a degradação dos contaminantes orgânicos biologicamente à produtos muitas vezes não tóxicos e inofensivos (EPA-USA, 2005). Por exemplo, sob condições especiais em campo, os compostos benzeno, tolueno, xilenos e etil-benzeno (BTXE) podem ser degradados naturalmente através de ação microbiana e produzir produtos finais não-tóxicos (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O).

A biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo pode ser considerada como uma reação de oxidação-redução realizada pela ação microbiana, onde os substratos (compostos BTEX) funcionam como doadores de elétrons (Chapelle, 2001). Na biodegradação aeróbia, o oxigênio dissolvido é o receptor de elétrons e, na degradação

anaeróbia, os receptores de elétrons são o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), o manganês (IV), o íon ferro (III) e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

Uma outra classe de contaminantes orgânicos comuns e que biodegradam em certas condições ambientais (normalmente através de dechlorinização redutiva) são os solventes clorados, como por exemplo, o tricloroetileno. No entanto, estas condições hidrológicas e geológicas favoráveis à biodegradação de solventes clorados, podem não ocorrer em determinados ambientes impactados.

Alguns compostos inorgânicos, em especial os radioativos, também "quebram" com o tempo. No caso destes compostos, pode-se prever com mais segurança o decaimento e determinar uma taxa de degradação, o que geralmente não é possível com os compostos orgânicos. A meia-vida destes compostos permite um prognóstico preciso do tempo necessário para a redução da radioatividade para valores que não representam mais um risco.

As concentrações de contaminantes inorgânicos não-degradáveis, móveis e com formas tóxicas, podem ser reduzidas de maneira significativa através de outros processos naturais. O movimento de metais e compostos radioativos pode ser diminuído na subsuperfície através da adsorção a superfícies minerais ou partes de solo orgânico e, eventualmente, através de volatilização. Reações de oxi-redução podem, adicionalmente, modificar a valência de alguns contaminantes inorgânicos produzindo compostos de formas menos solúveis e menos móveis ou compostos menos tóxicos (por exemplo, cromo hexavalente formando cromo trivalente).

A imobilização de contaminantes através de processos naturais depende do contaminante e da matriz em que se encontra. Alguns metais e compostos radioativos possuem uma interação muito reduzida com a matriz e podem, conseqüentemente, se mover livremente em subsuperfícies. Além disso, a adsorção pode ser revertida (dessorção) dependendo do contaminante e da atenuação natural que esteja acontecendo no momento. Ou seja, o composto se fixa na matriz definitivamente ou mantém um potencial de remobilização.

Mesmo que, alguns contaminantes orgânicos e inorgânicos não possam ser destruídos através dos processos da atenuação natural, os mesmos podem sofrer diluição

ou dispersão na medida em que se movimentam em subsuperfície. Ao contrário dos processos de destruição e transformação, a diluição e dispersão não proporcionam uma redução na massa de contaminante presente no meio, mas apenas uma redução da concentração do contaminante.

O monitoramento é, portanto, o componente crítico de toda remediação baseada em atenuação natural. O monitoramento é necessário para a avaliação e controle da concentração e migração do contaminante, de maneira que medidas de contingência sejam implementadas, para evitar riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

## ***CAPÍTULO 3***

### ***FENÔMENOS ELETROCINÉTICOS EM SOLOS***

#### ***3.1. INTRODUÇÃO***

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica acerca dos fenômenos eletrocinéticos em solos.

Os mecanismos de transporte de espécies em campos elétricos vêm sendo empregados na remediação de solos contaminados funcionando como meio para a injeção de microrganismos e nutrientes na biorremediação e extração de contaminantes. Estudos em laboratórios e *in situ* demonstram que a técnica eletrocinética como remediação de solos tem um grande potencial, sendo necessário ainda aprofundar o entendimento não só do transporte de espécies químicas, mas também de todos os processos que ocorrem desde o seu projeto até sua aplicação.

#### ***3.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS***

Em geral, as partículas de argila possuem em sua superfície carga elétrica negativa, a qual a influencia e a controla. Esta carga negativa pode ser desenvolvida por substituições isomórficas ou devido à presença de cadeias quebradas (Mitchell, 1993). O sistema partícula de ***argila – água – eletrólito*** é constituído por três diferentes zonas: a partícula de argila com carregamento negativo em sua superfície, a água intersticial com presença de íons com carga positiva e a água livre com carga neutra. A carga negativa da superfície da partícula de argila requer uma carga positiva (ou cátions trocáveis) distribuídos na zona adjacente da superfície da argila, formando então a dupla camada difusa (DCD). Vários estudos resultaram em propostas para modelar a distribuição da carga adjacente da superfície da argila. A teoria da Dupla Camada Difusa proposta por Gouy em 1910 e modificada por Chapman em 1913 tem sido aceita e aplicada para descrever o comportamento da argila.

A descrição matemática da dupla camada difusa foi desenvolvida para casos de superfície da partícula plana e segue a seguinte idealização (Mitchell, 1993):

- os íons da camada dupla são cargas pontuais e não interagem entre si;
- a carga na superfície da partícula é uniformemente distribuída;
- a superfície da partícula tem dimensões muito maiores do que a espessura da dupla camada difusa (condição unidimensional);

- a permissividade do meio é independente da posição, onde descreve-se como permissividade a capacidade com a qual a molécula pode ser polarizada e orientada no campo elétrico.

A Figura 3.1 representa a distribuição de íons adjacentes à superfície da argila de acordo com a teoria da Dupla Camada Difusa adaptada de Gouy - Chapman.

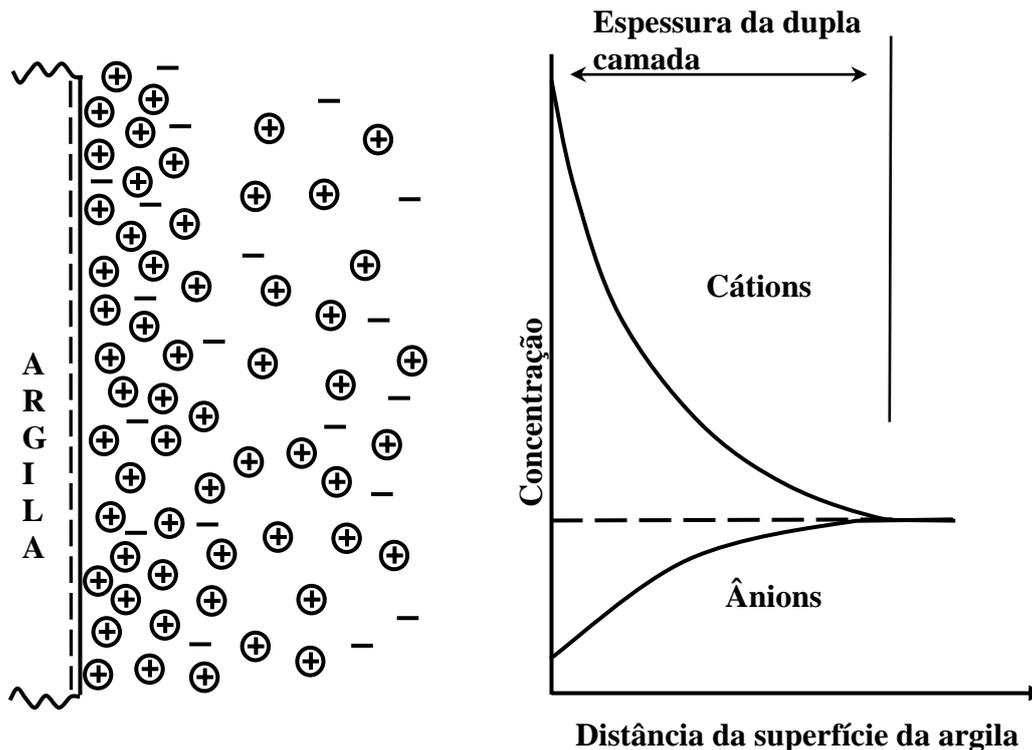


Figura 3.1 - Distribuição de íons adjacentes à superfície da argila de acordo com a teoria da Dupla Camada Difusa adaptada de Gouy - Chapman em Mitchell (1993).

Outra importante característica da dupla camada é a posição do plano potencial de cisalhamento, conhecido como potencial zeta ( $\zeta$ ). Esse potencial representa a diferença de potencial da superfície considerada rígida e o potencial do fluido.

No entanto esse potencial, que é determinado experimentalmente, estabelece um limite mais baixo em magnitude que o potencial elétrico ( $\psi_0$ ), sendo que valores altos de  $\psi_0$  geram valores altos de  $\zeta$  (Figura 3.2).

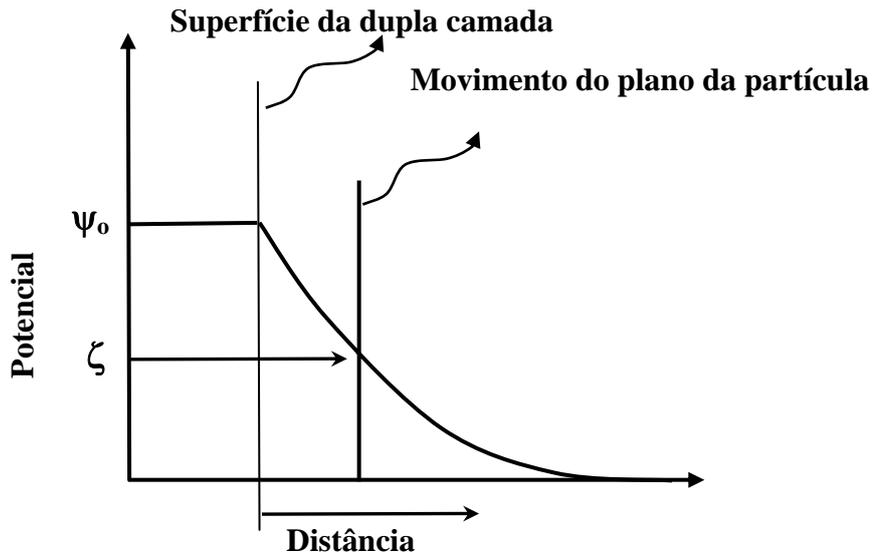


Figura 3.2 – Distribuição do potencial mostrando o plano de cisalhamento do potencial zeta (Mitchell, 1993).

### 3.2.1. ELETROKINÉTICA EM SOLOS

A Eletrocinética é definida como um transporte físico-químico de cargas, partículas carregadas e umidade no meio poroso. A presença da dupla camada difusa promove diversos fenômenos eletrocinéticos no solo, os quais podem resultar em outros movimentos de fases diferentes devido à aplicação do campo elétrico. Dentre os fenômenos eletrocinéticos que podem ocorrer acoplados, tem-se eletro-osmose, potencial de corrente, eletroforese e migração iônica.

#### 3.2.1.1. ELETRO-OSMOSE

Quando um potencial elétrico é aplicado em uma massa de solo saturado que possui uma rede elétrica na dupla camada (interface *água – solo*), dois sistemas iguais e opostos de forças elétricas são simultaneamente criados. Um sistema de forças elétricas agindo sobre a carga negativa adsorvida (ânions) na camada tende a mover as partículas do solo em direção ao anodo, ao passo que um outro sistema agindo sobre as cargas positivas móveis (cátions) da camada carregam a água intersticial em direção ao catodo. Para uma porção de massa de solo, a movimentação das partículas do solo é restringida, porém a água intersticial fica livre para se mover. Ou seja, os íons carregam suas águas

de hidratação exercendo um arraste viscoso na água que está em sua volta. Ocorre então o fluxo de água conhecido como eletro-osmose. A Figura 3.3 mostra um diagrama esquemático do processo.

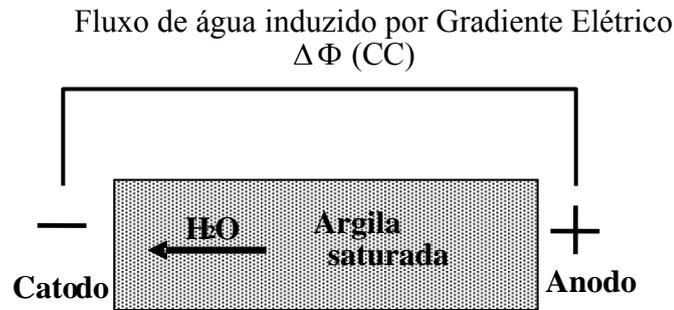


Figura 3.3 - Representação esquemática da eletro-osmose (adaptada de Mitchell,1993).

Em geral, durante o processo eletrocínético, íons  $H^+$  movem-se do anodo para o catodo e os íons  $OH$  do catodo para o anodo. Devido à alta mobilidade de  $H^+$ , quando comparado com  $OH$ , os íons  $H^+$  avançam mais rapidamente, neutralizando então o avanço do íon  $OH$ . Em conjunto com esse transporte há uma redistribuição de íons devido à migração iônica. Devido ao processo, a concentração de ânions no anodo é pequena, enquanto que no catodo a concentração de cátions hidratados é maior ocasionando assim o fluxo eletro-osmótico em direção ao catodo. A magnitude do fluxo eletro-osmótico é dependente do coeficiente de condutividade eletro-osmótica ( $k_e$ ) e do gradiente de voltagem.

### 3.2.1.2. POTENCIAL DE CORRENTE

O potencial de corrente é gerado pelo fluxo de água induzido por um gradiente hidráulico que carrega consigo cargas elétricas da camada dupla, o que resulta em uma diferença de potencial elétrica proporcional à razão do fluxo hidráulico. A Figura 3.4, adaptada de Mitchell (1993), ilustra esquematicamente o movimento de partículas induzidas pelo gradiente elétrico.

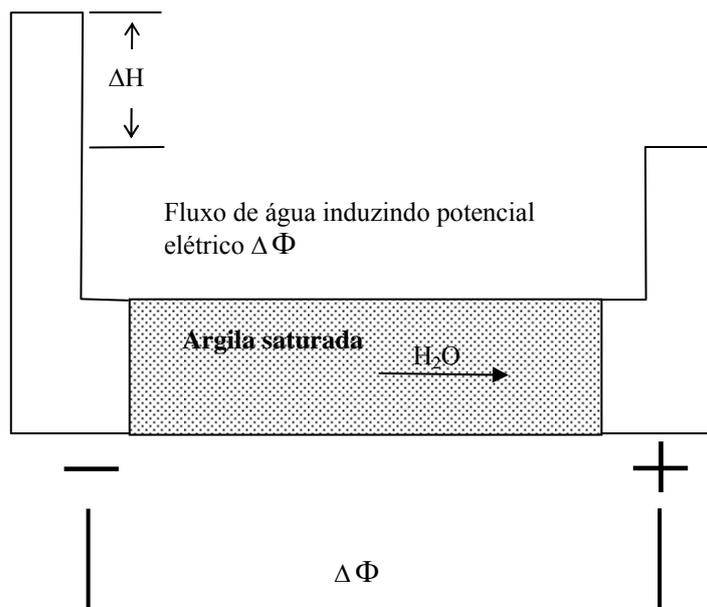


Figura 3.4 – Representação esquemática do potencial de corrente (adaptada de Mitchell,1993).

### 3.2.1.3. ELETROFORESE

A eletroforese consiste no movimento das partículas carregadas eletricamente quando da aplicação de um gradiente de potencial elétrico (g.p.e.), onde a carga negativa se move para o eletrodo positivo devido à atração elétrica do eletrodo (transporte de partículas através da água). A Figura 3.5, adaptada de Mitchell (1993), mostra uma representação esquemática do processo de eletroforese.

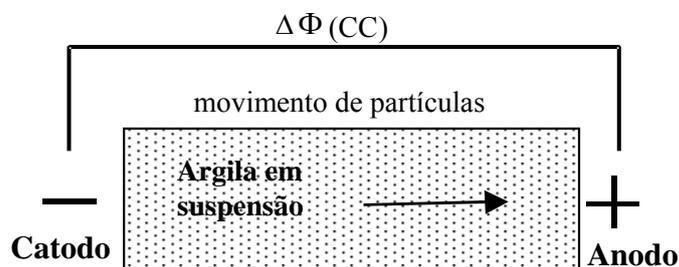


Figura 3.5 - Representação esquemática da Eletroforese (adaptada de Mitchell,1993).

### 3.2.1.4. MIGRAÇÃO IÔNICA

A migração de íons, ou seja, o transporte de íons carregados no fluido do poro é responsável pelas correntes elétricas e esse transporte ocorre em direção ao eletrodo oposto da polaridade do íon.

Quando há migração iônica, os íons de carga negativa são separados dos íons de carga positiva indo em direção a eletrodos de polaridades opostas. Como consequência, o fluxo eletro-osmótico, gerado pela eletro-osmose, aumenta a migração de certos íons retardando a de outros (com carga oposta). A contribuição da eletro-osmose e da migração de íons no transporte sob campos elétricos varia para diferentes tipos de solos, umidade, tipos de íons, composição química do fluido do poro e condições de contorno. A Figura 3.6 apresenta uma representação esquemática da migração iônica.

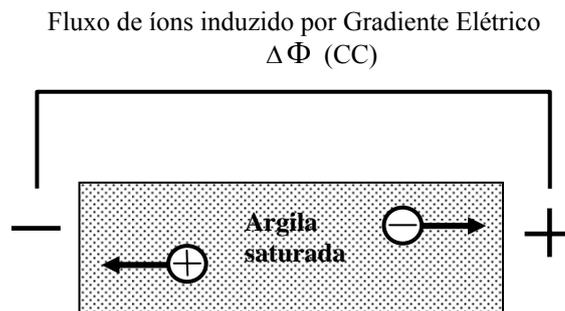


Figura 3.6 - Representação esquemática da migração iônica (adaptada de Mitchell, 1993).

### 3.2.2. PROCESSOS FÍSICO - QUÍMICOS ASSOCIADOS À ELETROKINÉTICA

A eletrocinética é aplicada, geralmente, a baixos níveis de corrente contínua na ordem de mili-Amper por  $\text{cm}^2$  de solo. Devido a esse gradiente elétrico aplicado ocorrem mudanças físico-químicas e hidráulicas no solo, as quais irão influenciar no transporte e remoção dos contaminantes. A diferença de potencial aplicada na massa de solo acarreta reações de eletrólise nos eletrodos, distribuição ácido-base devido a diferenças de potencial químico, elétrico e hidráulico, reações de adsorção/dessorção e precipitação/dissolução, transporte de fluxo e íons e eletrodeposição.

### 3.2.2.1. ELETRÓLISE

A aplicação de um potencial elétrico em uma massa de solo saturada induz reações de eletrólise nos eletrodos. Nos eletrólitos posicionados no anodo, ocorrem reações de oxidação gerando uma frente ácida e produção de gás oxigênio (equação 3.1), enquanto nos eletrólitos posicionados no catodo há reações de redução produzindo uma frente básica e produção de gás hidrogênio (equação 3.2). A Figura 3.7 ilustra esquematicamente o processo.

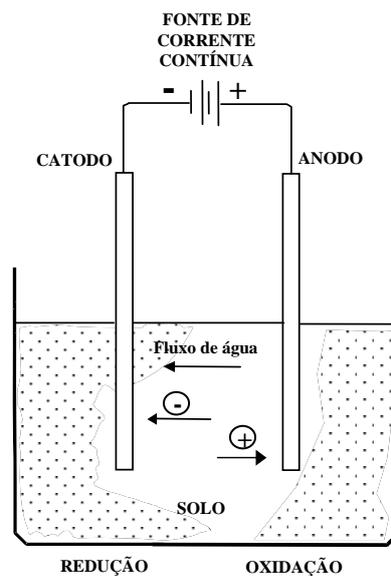
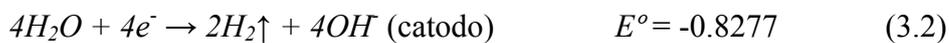


Figura 3.7 – Reações de oxidação e redução nos eletrólitos (Burton e Segall, 1992).

O desenvolvimento das frentes ácido/base pode ser descrito como,



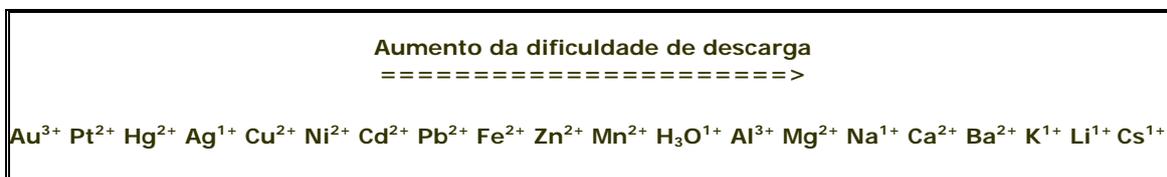
onde  $E^\circ$  é o potencial eletroquímico de eletrodo padrão que mede a tendência dos reagentes se transformarem em produtos sob condições padrão de temperatura e pressão (potencial de redução).

Segundo Roulier (2000), o volume de hidrogênio produzido no catodo é duas vezes maior do que o de oxigênio no anodo. Reações secundárias podem ocorrer simultaneamente durante o processo, dependendo da concentração das espécies químicas presentes no meio,

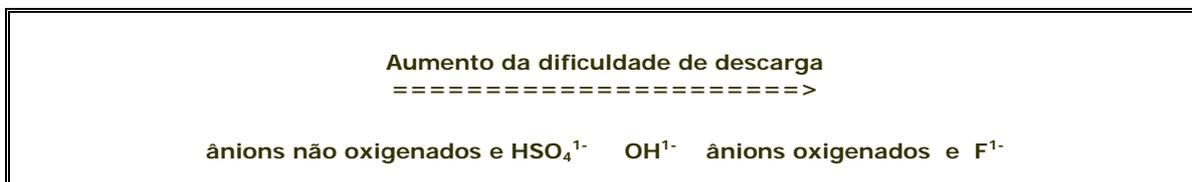


onde  $M$  é o termo que representa os metais.

É importante lembrar que apenas uma espécie de íon positivo ou negativo descarrega por vez, onde cada íon possui uma voltagem adequada para se descarregar. O par cátion/ânion que apresentar menor voltagem para descarregar será o que vai descarregar primeiro. No caso dos cátions, metais pouco reativos descarregam primeiro, pois possuem maior tendência a aceitar os elétrons de volta e se descarregar. Metais altamente reativos como metais alcalinos e alcalinos terrosos se descarregam depois. A ordem de prioridade desse processo é então representada da seguinte forma (Feltre, 1996),



Entretanto para os ânions, quanto menor for a sua eletronegatividade para prender o elétron, maior a facilidade de descarga do mesmo (Feltre, 1996).



A Tabela 3.1 apresenta valores de  $E^\circ$  para diferentes reações de eletrólise em solução aquosa (25°C).

Tabela 3.1 – Valores de  $E^\circ$  em solução aquosa sob 25°C (Feltre, 1996).

Meia reação de Redução	$E^\circ$ (V)
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.77
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.5
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0.855
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.8
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.771
$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.40
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.337
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.25
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.40
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.8277
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.714
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.045

A reação de eletrólise nos eletrodos depende da disponibilidade das espécies químicas e do potencial eletroquímico dessas reações. Embora algumas reações secundárias possam ocorrer mais rapidamente no catodo devido ao seu baixo potencial eletroquímico, a meia reação de redução da água ( $H_2O/H_2$ ) é dominante desde o início do processo. Com o decorrer do processo, a frente ácida irá avançar em direção ao catodo carregando os íons  $H^+$  e contaminantes catiônicos, assim como componentes químicos derivados de reações secundárias ( $H^+/H_2$ ) ou ( $M^{n+}/M$ ), as quais irão prevalecer sobre as outras.

Alshawabkeh (1994) observou que a presença de cloreto no solo e na água resultou em produção contínua de gases, ocasionando um retardamento na formação das frentes de pH (ácida e básica) entre os eletrodos.

### 3.2.2.2. pH

Devido às reações de eletrólise, o pH no anodo poderá diminuir a um valor abaixo de 2.0 e o pH no catodo poderá aumentar acima de 12.0, dependendo do

gradiente elétrico aplicado e da concentração das soluções injetadas (Mergulhão, 2002; Schmidt, 2004).

A frente ácida gerada no anodo irá avançar através da amostra em direção ao catodo com o tempo devido a:

- advecção no fluido intersticial devido ao fluxo eletro-osmótico,
- advecção carreando o fluido intersticial devido a alguma aplicação interna ou externa gerada por diferentes potenciais hidráulicos,
- difusão devido a gradientes de concentração, e
- migração devido a gradientes elétricos.

O avanço da frente ácida e a atividade do íon  $H^+$  resultarão na substituição de cátions trocáveis na superfície dos argilominerais, levando ao desprendimento de cátions adsorvidos para o fluido intersticial. A migração, a difusão e a advecção resultarão no movimento de íons trocáveis da superfície da partícula e de cátions ou ânions do fluido intersticial nos respectivos eletrodos no meio poroso.

Por outro lado, o aumento da condutividade elétrica na região do anodo resulta em uma distribuição não linear de gradientes elétricos através da amostra. Além disto, as reações de eletrólise nos eletrodos dependem da disponibilidade de espécies químicas e do potencial eletroquímico dessas reações.

A frente básica desenvolvida no catodo irá avançar em direção ao anodo por difusão e migração iônica, entretanto, o fluxo eletro-osmótico gerado e com direção contrária irá causar um retardo neste avanço. A frente ácida irá se mover mais rapidamente do que a básica devido à mobilidade iônica do  $H^+$  ser aproximadamente 1,76 vezes maior do que a do íon  $OH^-$ , tendo como consequência um domínio químico pela amostra.

O decréscimo do pH no solo é dependente da quantidade de ácido gerado no anodo e de sua capacidade tampão. A capacidade tampão de um solo será de grande influência no processo, pois mesmo que o solo se equilibre quimicamente (troca catiônica e hidrólise) o pH se manterá constante. Yong *et al.* (1990) estudaram a capacidade tampão de vários tipos de argila e demonstraram que a capacidade de troca catiônica e altos teores de compostos orgânicos influenciam na mudança do pH. Quando os eletrólitos do catodo e/ou anodo possuem o pH constante (em gradiente elétrico

constante) esses eletrólitos geram uma solução condutiva permanente resultando em uma maior eficiência na remoção. A Figura 3.8 representa a distribuição do pH nos reservatórios do catodo e anodo de um ensaio com uma amostra de solo residual do Rio de Janeiro consolidada submetida a um gradiente elétrico constante (Mergulhão, 2002).

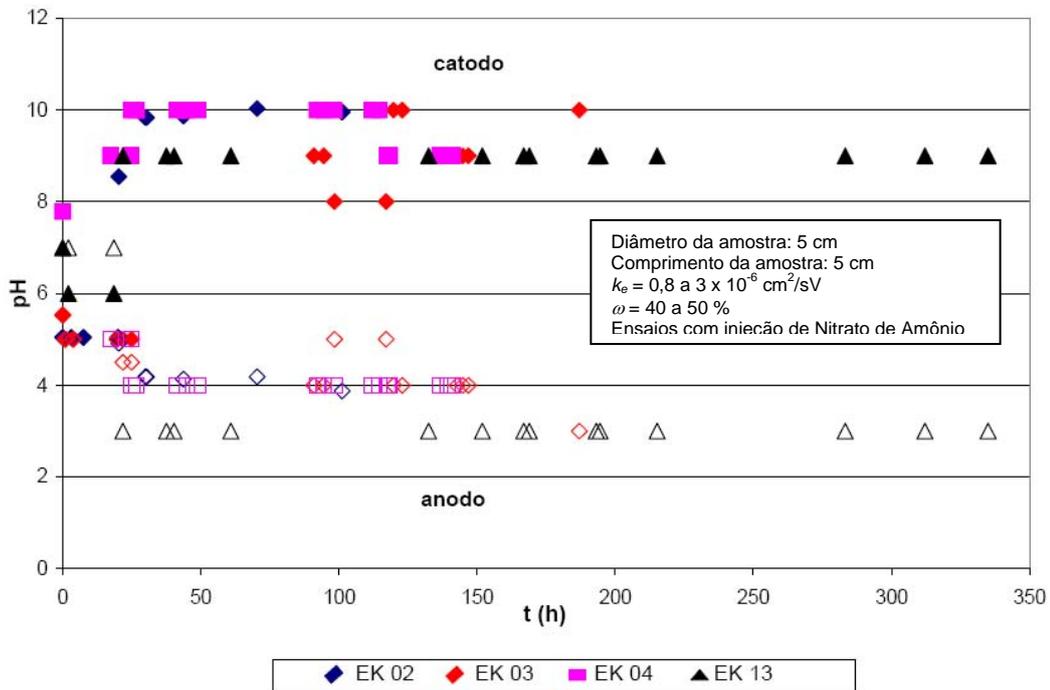


Figura 3.8. Distribuição do pH nos reservatórios do catodo e anodo de um ensaio com uma amostra de solo residual do Rio de Janeiro consolidada submetida a um gradiente elétrico constante (Mergulhão, 2002).

### 3.2.2.3. SORÇÃO

Metais pesados e outras espécies carregadas positivamente são facilmente atraídas e adsorvidas na superfície da argila devido à sua carga negativa. Os metais possuem diferentes características e mecanismos de sorção, que são dependentes de seus adsorventes.

Dentre os sub-fenômenos da sorção, destacam-se a adsorção e a absorção (sorção hidrofóbica). São fenômenos considerados químicos, porém não geram modificações nas substâncias envolvidas, ainda que a composição química do solo influencie bastante no processo.

Os adsorventes mostram diferentes sequências de seletividade para diferentes metais. A Tabela 3.2 mostra que o chumbo, em relação a outros metais, é altamente atraído e adsorvido por vários tipos de argila (Alshawabkeh, 1994).

Tabela 3.2 – Seletividade de diferentes tipos de solo para metais divalentes (Alshawabkeh, 1994).

Solo Adsorvente	Ordem de seletividade
Montmorilonita (Na)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn > Ni
Ilita (Na)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg
Caulinita (Na)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd
Esmectita, Vermiculita e Caulinita	Zn > Mn > Cd > Hg
Albita, labradorita	Zn > Cd > Mn > Hg
Turfa	Pb > Cu > Cd = Zn > Ca

A afinidade entre os cátions e as superfícies das partículas depende da carga elétrica, do raio hidratado e da configuração molecular do cátion. Geralmente, cátions de maior valência são adsorvidos preferencialmente, e cátions de menor raio iônico tendem a substituir os de maior (Santos, 1989).

Alshawabkeh (1994) afirma que a adsorção é o principal mecanismo de retenção de metais em solução, enquanto que é apenas um dos mecanismos de retenção de substâncias orgânicas. Na absorção, a matéria orgânica do solo age como um meio solubilizante para as substâncias dissolvidas na água. A sorção hidrofóbica é caracterizada pela partição da substância em duas fases (solução e a matéria orgânica do solo) ou por dissolução exclusivamente. Quanto menos polar for o composto, maior será a tendência de ser particionado na fase hidrofóbica.

A troca catiônica é parcialmente reversível, ou seja, áreas saturadas podem liberar cátions à medida que a sua concentração diminui na água ou como consequência de variações de pH.

#### 3.2.2.4. PRECIPITAÇÃO/DISSOLUÇÃO

Mudanças bruscas na composição eletroquímica do solo durante a aplicação da eletrocinética resultam em diferentes reações químicas incluindo precipitação/dissolução de sais e minerais. O transporte de espécies é altamente influenciado pela formação e dissolução desses precipitados. A frente básica gerada no catodo irá causar a precipitação da maioria dos metais pesados e de elementos químicos com número atômico alto (superior a 88 – grupo dos actínídeos), fazendo com que haja um decréscimo ou quase completa inibição do fluxo eletro-osmótico. A eficiência da remoção no transporte de íons poderá ser drasticamente reduzida com o tempo.

A precipitação depende do tipo de solo e do pH e ocorre de formas diferentes para cada espécie. A frente ácida irá causar dissolução na maioria dos precipitados encontrados e também nos argilominerais. A dissolução da caulinita, por exemplo, gera

formas químicas diferentes de alumínio e sílica. O impacto da dissolução desses minerais na eficiência do processo eletrocinético foi pouco investigado, porém estudos realizados por Ugaz *et al.* (1994) demonstraram que há pouca interferência na migração iônica. A migração iônica e a advecção em conjunto com a difusão irão contribuir para o movimento das espécies através do solo, sendo que em zonas de pH alto, a precipitação e a sorção retardarão esses processos. A acidificação do solo por eletrólise é um mecanismo fundamental na precipitação e solubilização dos metais, pois pode provocar a liberação de íons como  $Al^{+3}$  e  $Mn^{+2}$ , enquanto que no caso de alcalinização tende a acarretar na imobilização dos contaminantes metálicos (Alshwabkeh, 2000).

O transporte de íons por difusão ocorre quando há gradiente de concentração química produzido pelas reações entre as espécies químicas presentes, por reações químicas dos eletrodos ou qualquer fenômeno na interface sólido/líquido (sorção, precipitação, dissolução, complexação, etc.).

A Figura 3.9 ilustra um modelo esquemático mostrando os processos que ocorrem no solo durante a aplicação de um campo elétrico.

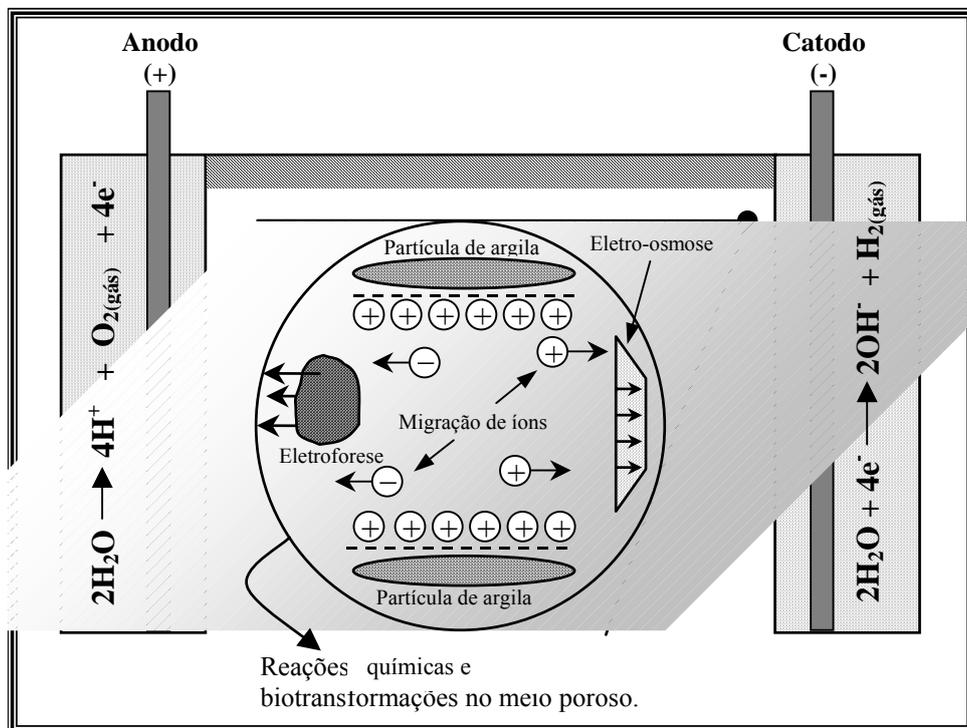


Figura 3.9 - Modelo esquemático mostrando os processos que ocorrem no solo durante aplicação de um campo elétrico (Mergulhão, 2002).

Como resultado desse transporte de espécies químicas no fluido intersticial, cátions serão coletados no catodo e ânions no anodo. Metais pesados e outras espécies catiônicas poderão ser removidos do solo no efluente ou irão ser depositados no catodo. Os mecanismos de transporte de espécies dentro de campos elétricos são empregados na remediação de solos tanto para espécies inorgânicas quanto orgânicas (Alshawabkeh, 1994).

### 3.3. MODELAGEM DO FENÔMENO ELETROCINÉTICO EM SOLO

A modelagem do fenômeno eletrocinético em solo vem sendo utilizada de forma ferramental no intuito de extrapolar os dados experimentais de laboratório para aplicações *in situ*.

A modelagem do transporte de fluidos, cargas e espécies quimicamente reativas acoplados é fundamentada em um conjunto de equações diferenciais parciais dependentes do tempo levando em consideração os princípios de continuidade, assim como a conservação de massa e energia. Um conjunto de equações algébricas acompanha essas equações diferenciais parciais para descrever as reações químicas das espécies constituintes (Alshawabkeh, 1994).

A Tabela 3.3 a seguir apresenta um breve histórico do avanço da simulação numérica do transporte de contaminantes e dos fenômenos eletrocinéticos em solos.

Tabela 3.3 – Modelos propostos para simulação numérica dos fenômenos eletrocinéticos em solos.

Referência	Modelo	Comentários
Esrig (1968) Wan <i>et al.</i> (1976) Lewis <i>et al.</i> (1973 e 1975) Bruch (1976) Banerjee <i>et al.</i> (1980a e 1980b)	Soluções analíticas e numéricas para simular a consolidação eletro-osmótica em depósitos de argila mole.	O modelo assume o gradiente elétrico constante ao longo da amostra de solo e não inclui as reações químicas envolvidas no processo.
Mangold e Tsang (1991)	Soluções numéricas para transporte multidimensional de contaminantes e hidroquímicos em água subterrânea devido a gradientes químicos e hidráulicos.	O modelo apresenta um resumo do transporte de contaminantes, modelos hidroquímicos e geoquímicos, suas soluções e limitações.
Yeh e Tripathi (1991)	Modelo hidrogeoquímico bidimensional em Elementos finitos para transporte de solutos de multi espécies reativas.	O modelo descreve a sua aplicação para meio heterogêneo, anisotrópico e saturado/não saturado levando em conta os processos químicos (complexação, dissolução/precipitação, adsorção/dessorção, troca iônica, potencial redox, reações

		ácido/base.
Acar <i>et al.</i> (1988 e 1989)	Modelo unidimensional para estimar a distribuição do pH durante a aplicação de gradiente elétrico em solos.	O modelo considera a eletroquímica gerada, no entanto despreza as mudanças dos gradientes elétricos e hidráulicos em função do tempo, assim como as reações químicas associadas ao processo.
Yeung (1990) Mitchell and Yeung (1991)	Modelo unidimensional para transporte de contaminantes ao longo de camadas de solo.	O modelo estuda a viabilidade do uso do gradiente elétrico para retardar ou reter a migração de contaminantes em barreiras reativas. As reações de eletrólise e mudanças nos potenciais elétrico e químico ao longo da amostra são desprezadas.
Shapiro <i>et al.</i> (1989) Shapiro e Probststein (1993)	Solução numérica usando o método dos elementos finitos para transporte de espécies químicas em campos elétricos.	O modelo acopla as equações de transporte de espécies químicas com as de fluxo de carga para as reações químicas desenvolvidas na água intersticial do solo. As reações de sorção e as mudanças na distribuição do potencial hidráulico são desprezadas.
Eykholt (1992)	Solução numérica usando uma equação diferencial para o transporte dos íons $H^+$ e $OH^-$ , assumindo que os íons possuem a mesma mobilidade iônica e coeficiente de difusão.	Modelagem da distribuição do pH durante o processo eletrocinético usando a equação de conservação de massa através de relações empíricas. A poropressão é incluída no modelo através da equação modificada de Smoluchowski (Anderson <i>et al.</i> , 1986).
Acar e Alshawabkeh (1992 e 1994)	Sistema de equações diferenciais/algébricas para simular as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução e ácido/base durante a aplicação da eletrocinética (1992). Implementação do modelo anterior para avaliar as mudanças de pH no solo e no efluente (1994).	O modelo assume o gradiente elétrico e hidráulico linear ao longo do processo.
Haran <i>et al.</i> (1997)	Modelo Unidimensional para extração de cromo por eletrocinética.	O modelo inclui o transporte de $H^+$ , $OH^-$ , $CrO_4^{2-}$ , $H^+$ , $Na^+$ e $SO_4^-$ e as reações de sorção e auto-ionização da água.
Vereda-Alonso e outros (2003)	Modelo bidimensional para transporte físico-químico de metais pesados	O modelo está dividido em duas partes, sendo a primeira descrevendo a migração iônica seguindo a Lei de Kirchoff's para a distribuição da DDP aplicada e a segunda parte descreve o equilíbrio químico das reações eletroquímicas.
Shiba <i>et al.</i> (2002, 2005)	Modelo bidimensional para transporte físico-	O modelo é descrito pela equação da difusão com reações

	químico de metais pesados em aquíferos.	químicas homogêneas e heterogêneas e suas condições de contorno com as reações dos eletrodos. Considera o fluxo uniforme levando em conta a advecção, a dispersão e a sorção das espécies químicas em meio homogêneo isotrópico saturado.
García-Delgado R. A. <i>et al.</i> (2007)	Modelo unidimensional para transporte físico-químico de metais pesados em solos contaminados.	O modelo é realizado em dois passos: simulação numérica do transporte das espécies químicas ao longo do tempo e as reações de equilíbrio das espécies transportadas.

### 3.3.1. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO E HIPÓTESES

A remediação eletrocinética em solos envolve inúmeros processos físico-químicos que promovem transporte e remoção de espécies. Por isso, será apresentada apenas a formulação matemática em forma genérica. A complexidade desses processos exige uma simplificação das hipóteses permitindo assim uma simulação numérica consistente. São elas:

1. O solo é um meio isotrópico e saturado.
2. O solo contém partículas de argila com superfície elétrica carregada negativamente, sua região fluida com excesso de cátions e os poros com “N” números de espécies químicas reativas.
3. Qualquer fluxo é linear homogêneo e função do gradiente.
4. As condições isotermais prevalecem, ou seja, não há gradiente de temperatura.
5. Toda a aplicação de voltagem é efetiva dentro do transporte de fluido e carga.
6. Não há eletroforese.
7. A condutividade hidráulica ( $k_h$ ), o coeficiente de permeabilidade eletro-osmótica ( $k_e$ ) e o coeficiente de compressibilidade volumétrica ( $m_v$ ) são constantes no tempo e espaço.
8. O acoplamento químico-osmótico é desprezado, ou seja, as reações químicas decorrentes da aplicação do potencial elétrico são estudadas separadamente.

9. As reações químicas precipitação/dissolução, reação na fase aquosa e sorção estão em equilíbrio instantâneo (a razão cinética é ignorada).
10. As partículas de solo são tratadas como não condutivas eletricamente (isolantes).
11. O gradiente hidráulico é considerado nulo.

O efeito do gradiente térmico gerado dentro do processo de transporte e a eficiência da eletrocinética não são considerados, pois uma quantidade específica de energia elétrica aplicada pode ser consumida dentro da geração de calor, o que afetará a eficiência eletrocinética devido à mudança no gradiente térmico. Com isso, um sistema isotermal é assumido, onde toda a aplicação da energia elétrica é utilizada para o transporte. Mergulhão (2002) e Schmidt (2004) verificaram que em ensaios realizados em laboratório não ocorreu formação de gradiente térmico que pudesse interferir no fluxo eletro-osmótico e conseqüentemente no processo. Esses resultados ajudam a validar essa hipótese em particular.

Em caso de depósitos de argila compacta, a eletroforese terá uma menor contribuição no transporte de cargas em um campo elétrico. Pois só ocorre para solos finos onde a resistência contra a passagem de moléculas de água é menor do que para as moléculas dissolvidas (cadeias longas).

A poro-pressão gerada e dissipada em solos resulta na consolidação e também em mudanças em sua porosidade. Os coeficientes de condutividade hidráulica, permeabilidade eletro-osmótica e de compressibilidade volumétrica não são constantes no tempo e espaço devido ao processo de consolidação. Em alguns casos, como a consolidação de lamas, esses efeitos devem ser levados em consideração. Porém, para argilas compactas a variação da condutividade hidráulica não é considerada significativa e uma avaliação incerta desses parâmetros poderia ser maior do que as variações reais (Alshawabkeh, 1994).

Em geral é admitido que o equilíbrio químico será alcançado em curto tempo para as reações químicas envolvidas. A sorção em solos de baixa atividade e a precipitação/dissolução de metais pesados em soluções aquosas frequentemente alcançam o equilíbrio químico em poucos minutos. Por outro lado, os processos de transporte dessas espécies químicas em depósitos de granulação fina submetidos a gradientes elétricos, hidráulicos e químicos são lentos se comparados à taxa de sorção ou precipitação. Conseqüentemente, a relação da velocidade das reações químicas com

a do transporte de espécies no solo é esperada ser alta o suficiente para validar a hipótese do equilíbrio instantâneo dessas reações.

Como os sólidos não são condutores, modelos simplificados consideram somente o transporte de carga através da DCD e da água intersticial. Como fator de simplificação do modelo numérico, é desprezada a contribuição do transporte de carga pelos sólidos do solo e dos íons da DCD.

O potencial de corrente é o transporte de íons devido ao gradiente hidráulico. Como o gradiente hidráulico considerado é nulo, este fenômeno é então desprezado.

### 3.3.2. FLUXOS EM SOLOS

Os fluxos relacionam-se com características hidráulicas, químicas, elétricas e térmicas do maciço do solo e interagem diretamente com seus diversos comportamentos quando submetidos a esforços. O fluxo em solos ocorre quando há diferenças de potencial ou gradiente entre pontos do maciço. Fluxos de matéria e energia através do sistema *solo-água-eletrólito* podem ser divididos em dois tipos: fluxos diretos e fluxos acoplados.

O termo fluxo direto equivale à relação deste com o gradiente que o gerou, ou seja, o gradiente aplicado e o fluxo gerado são de mesma espécie. Exemplos de fluxos diretos são: transporte de fluido devido a um gradiente hidráulico (lei de Darcy), transporte de carga devido a um gradiente elétrico (lei de Ohm), transporte de massa devido a um gradiente químico (lei de Fick) e transporte de calor devido a um gradiente térmico (lei de Fourier).

Assumindo que todos os fluxos são funções homogêneas lineares do gradiente aplicado, Mitchell (1993) relaciona o fluxo  $J_i$  com o gradiente aplicado  $X_i$  através da equação 3.9:

$$J_i = L_{ii} \times X_i \quad (3.9)$$

onde,  $J_i$  é o fluxo unitário

$L_{ii}$  é o coeficiente de condutividade do tipo de fluxo gerado

$X_i$  é o gradiente aplicado

Tratando-se para cada tipo específico de gradiente e fluxo, a equação 3.8 pode ser descrita por:

$$\text{Fluxo Hidráulico} \quad q_h = k_h i_h \quad \text{Lei de Darcy} \quad (3.10)$$

$$\text{Fluxo Térmico} \quad q_t = k_t i_t \quad \text{Lei de Fourier} \quad (3.11)$$

$$\text{Fluxo Elétrico} \quad I = \sigma_e i_e \quad \text{Lei de Ohm} \quad (3.12)$$

$$\text{Fluxo Químico} \quad J_D = D i_c \quad \text{Lei de Fick} \quad (3.13)$$

onde,  $k_h$ ,  $k_t$ ,  $\sigma_e$  e  $D$  são os coeficientes de condutividade hidráulica, térmica, elétrica e química respectivamente.

$i_h$ ,  $i_t$ ,  $i_e$  e  $i_c$  são os gradientes hidráulico, térmico, elétrico e químico respectivamente.

Geralmente os fluxos em solos não ocorrem isolados, mas sim como fluxos acoplados. Os fluxos acoplados resultam do transporte de matéria e energia devido a gradientes de diferentes tipos de matéria ou energia transportadas. A natureza do sistema *solo-água-eletrólito* na presença da dupla camada difusa faz com que surja espontaneamente o fluxo acoplado. Como exemplo desses fluxos tem-se: transporte de água devido a um gradiente elétrico (eletro-osmose), transporte de calor devido ao gradiente químico (efeito Dufour) e transporte de carga devido ao gradiente térmico (efeito Soret).

Desta forma, a aplicação de um dado gradiente poderá gerar um outro tipo de fluxo que pode ser expresso por:

$$J_i = L_{ij} \times X_j \quad (3.14)$$

onde,  $L_{ij}$  é o coeficiente de condutividade acoplado

Um sistema de  $n$  fluxos  $J_i$  é então descrito por:

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \times X_j \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (3.15)$$

A Tabela 3.4 mostra um resumo dos vários fluxos diretos e acoplados, resultado da aplicação de gradientes hidráulicos, elétricos, químicos e térmicos no sistema *solo-água-eletrólito*.

Tabela 3.4. Fluxos diretos e acoplados (adaptado de Mitchell, 1993).

Fluxo	Gradiente			
	Hidráulico	Térmico	Elétrico	Químico
Fluido	Condução hidráulica	Termo-osmose	Eletro-osmose	Osmose química
Calor	Transferência isotermal	Condução térmica	Efeito Peltier	Efeito Dufour
Corrente	Potencial de corrente	Termo-eletricidade	Condução elétrica	Difusão
Íons	Potencial de corrente	Termo-difusão	Migração iônica	Difusão

### 3.3.2.1. FLUXO DE FLUIDO

O fluxo de fluido resulta da aplicação de gradientes: hidráulicos, elétricos e químicos. Para um determinado gradiente hidráulico, a equação 3.16 é representada pela lei de Darcy de advecção:

$$J_w^h = k_h \nabla(-h) \quad (3.16)$$

onde,  $k_h$  é o coeficiente de condutividade hidráulica ( $LT^{-1}$ )

$h$  é a carga hidráulica (L)

A teoria de Helmholtz-Smoluchowski para eletro-osmose é a mais comumente adotada na descrição teórica do transporte de fluido através de solos devido a gradientes elétricos. Similarmente à condutividade hidráulica, esta teoria introduz o coeficiente de permeabilidade eletro-osmótica,  $k_e$  ( $L^2V^{-1}T^{-1}$ ), como a razão do volume do efluente através de uma área de seção transversal para um gradiente elétrico unitário. Então, a razão do fluxo eletro-osmótico,  $J_w^e$  ( $LT^{-1}$ ), é expresso por uma relação empírica similar à de Darcy,

$$J_w^e = k_e \nabla(-\Phi) = k_i I \quad (3.17)$$

onde,  $\Phi$  é o potencial elétrico (V)

$I$  é a corrente elétrica ( $CL^{-2}T^{-1}$ )

$k_i$  é o coeficiente de eficiência do fluxo eletro-osmótico ( $L^3C^{-1}$ )

$k_i$  é avaliado em termos do volume de água drenada por unidade de carga transportada e pode ser correlacionado à  $k_e$ :

$$k_i = \frac{k_e}{\sigma^*} \quad (3.18)$$

onde,  $\sigma^*$  ( $\text{CV}^{-1}\text{T}^{-1}\text{L}^{-1}$ ) é a condutividade elétrica efetiva do solo

Através da equação 3.17 pode-se então estimar a razão do fluxo para valores conhecidos de  $k_e$  e  $\sigma^*$  em condições de corrente constante (considerando o gradiente elétrico aplicado constante nos eletrodos).

O valor de  $k_e$  é função do potencial zeta, da viscosidade da água intersticial, da porosidade e da permissividade elétrica do meio.

Quando os poros do solo são tratados como tubos capilares (teoria de Helmholtz-Smoluchowski), o coeficiente de permeabilidade eletro-osmótica pode ser representado por,

$$k_e = \frac{D\zeta}{\eta} n \quad (3.19)$$

onde,  $D$  é a permissividade relativa do meio (*farad*  $\text{L}^{-1}$ ),

$\zeta$  é o potencial zeta (V)

$n$  é a porosidade ( $\text{L}^3\text{L}^{-3}$ )

$\eta$  é a viscosidade ( $\text{FTL}^{-2}$ )

Assim como a condutividade hidráulica é influenciada pelo tamanho do poro e sua distribuição no meio, o coeficiente de permeabilidade eletro-osmótica é dependente principalmente da porosidade e do potencial zeta. O valor de  $k_e$  vem sendo assumido como constante durante o processo eletrocinético nos modelos numéricos existentes. Essa hipótese é ruim, pois as mudanças nas concentrações iônicas ou de pH na água intersticial irão interferir no valor de  $k_e$  (Hunter, 1981 em Alshawabkeh 1994).

O fluxo de fluido total,  $J_w$ , é representado pela adição das equações 3.16 e 3.17 e é dado por:

$$J_w = k_h \nabla(-h) + k_e \nabla(-\Phi) \quad (3.20)$$

Para a condição unidimensional, a equação 3.20 pode ser representada por,

$$\boxed{A} \quad J_w = -k_h \frac{\partial h}{\partial x} - k_e \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (3.21)$$

### 3.3.2.2. FLUXO DE ÍONS

O fluxo de íons de diferentes espécies químicas relativo à água intersticial é uma consequência dos diferentes gradientes acoplados. A dispersão hidrodinâmica é resultado de dois fenômenos básicos: dispersão mecânica e difusão molecular. Sendo que a dispersão ocorre como resultado da variação da velocidade no meio poroso.

A difusão molecular é um transporte de íons devido ao gradiente de concentração química, enquanto que a migração iônica é o transporte de íons devido ao gradiente elétrico. O fluxo de íons dissolvidos total também inclui um componente advectivo, o qual ocorre devido ao transporte de espécies pelo fluxo de fluido.

O transporte de massa difusivo de espécies em solo saturado é descrito pela lei de Fick,

$$J_i^d = D_i^* \nabla(-c_i) \quad (3.22)$$

onde,  $J_i^d$  é o fluxo difusivo da espécie “i” por unidade de área da seção transversal no meio poroso ( $ML^{-2} T^{-1}$ )  
 $c_i$  é a concentração da espécie “i” ( $ML^{-3}$ )  
 $D_i^*$  é o coeficiente de difusão efetiva da espécie “i” ( $L^2 T^{-1}$ )

O coeficiente de difusão efetiva no meio poroso é relacionado ao coeficiente de difusão na solução livre pela equação 3.23,

$$D_i^* = D_i \tau \quad (3.23)$$

onde,  $\tau$ , é a tortuosidade ( $L^2/L^2$ )

Os valores de tortuosidade variam de acordo com o tipo de solo.

O coeficiente de difusão para diferentes íons em diluição infinita tem sido avaliado e reportado por vários autores, que indicam a concentração eletrolítica como fator influente deste coeficiente.

O fluxo de íons (migração iônica) na água intersticial é resultado da aplicação do gradiente elétrico dado por,

$$J_i^e = u_i^* c_i \nabla(-\Phi) \quad (3.24)$$

onde,  $J_i^e$  é o fluxo (migração) de massa da espécie “ $i$ ” ( $\text{ML}^{-2} \text{T}^{-1}$ )

$u_i^*$  é a mobilidade iônica efetiva da espécie “ $i$ ” ( $\text{L}^2 \text{T}^{-1} \text{V}^{-1}$ )

$c_i$  é a concentração molar da espécie “ $i$ ” ( $\text{ML}^{-3}$ )

A mobilidade iônica efetiva,  $u_i^*$ , define a velocidade do íon no meio poroso em um campo elétrico. Não existe ainda um método para medir a mobilidade iônica, no entanto  $u_i^*$  pode ser estimada teoricamente assumindo a relação de Nernst-Townsend-Einstein entre  $D_i$  e  $u_i$  (Holmes, 1962 em Alshawabkeh, 1996),

$$u_i^* = \tau \times u_i = \frac{D_i^* z_i F}{RT} \quad (3.25)$$

onde,  $u_i$  é a mobilidade iônica da espécie “ $i$ ” em uma diluição infinita ( $\text{L}^2 \text{T}^{-1} \text{V}^{-1}$ )

$z_i$  é a carga da espécie “ $i$ ”

$F$  é a constante de Faraday (96,485 C/mol elétrons)

$R$  é a constante universal dos gases (8,3144 J/K mol)

$T$  é a temperatura absoluta (°K)

O valor e o sinal de  $u_i$  e  $u_i^*$  refletem as cargas das espécies, ou seja, as mobilidades iônica e efetiva possuem valores negativos para ânions e positivos para cátions (o sinal é incluso com o intuito de simplificar as equações matemáticas).

Quando duas espécies químicas estão presentes com diferentes concentrações dentro de um sistema, a condição de neutralidade elétrica na difusão requer que o número de carga de íons em uma direção seja igual ao número de carga de íons na direção oposta (Lerman, 1979), ou seja,

$$D_{12} = \frac{D_1 D_2 (C_1 + C_2)}{D_1 C_1 + D_2 C_2} \quad (3.26)$$

onde,  $D_1$  e  $D_2$  são os coeficientes de difusão

$C_1$  e  $C_2$  são as concentrações químicas dos íons

Se a concentração química de uma das espécies for muito baixa, o coeficiente de interdifusão,  $D_{12}$ , será então representado pelo coeficiente de difusão dessa espécie.

Outro mecanismo importante de transporte é a advecção. O fluxo de íons por advecção da espécie “ $i$ ” é dado por,

$$J_i^w = c_i J_w \quad (3.27)$$

onde,  $J_w$  é o fluxo de fluido total

O fluxo de íons total é dado pela equação 3.28 através da adição das equações 3.22, 3.24 e 3.27:

$$J_i = D_i^* \nabla(-c_i) + c_i (u_i^* + k_e) \nabla(-\Phi) + c_i k_h \nabla(-h) \quad (3.28)$$

Para aplicação unidimensional, a equação 3.27 pode ser representada por,

$$\boxed{\text{B}} \quad J_i = -D_i^* \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i (u_i^* + k_e) \frac{\partial \Phi}{\partial x} - c_i k_h \frac{\partial h}{\partial x} \quad (3.29)$$

Esta equação mostra que o gradiente elétrico gera dois componentes: a migração iônica e a advecção eletro-osmótica. Isto também explica que para os cátions, os dois componentes irão agir na mesma direção desde que os valores de  $u_i^*$  e  $k_e$  tenham o mesmo sinal algébrico. Entretanto, para ânions esses componentes irão agir em direção oposta desde que  $u_i^*$  seja negativo para ânions e  $k_e$  seja positivo. A Figura 3.10 apresenta conceitualmente os mecanismos de transporte das cargas positivas e negativas das espécies em solo com a concentração inicial,  $C_o$ , devido a diferentes gradientes dados pela equação 3.28.

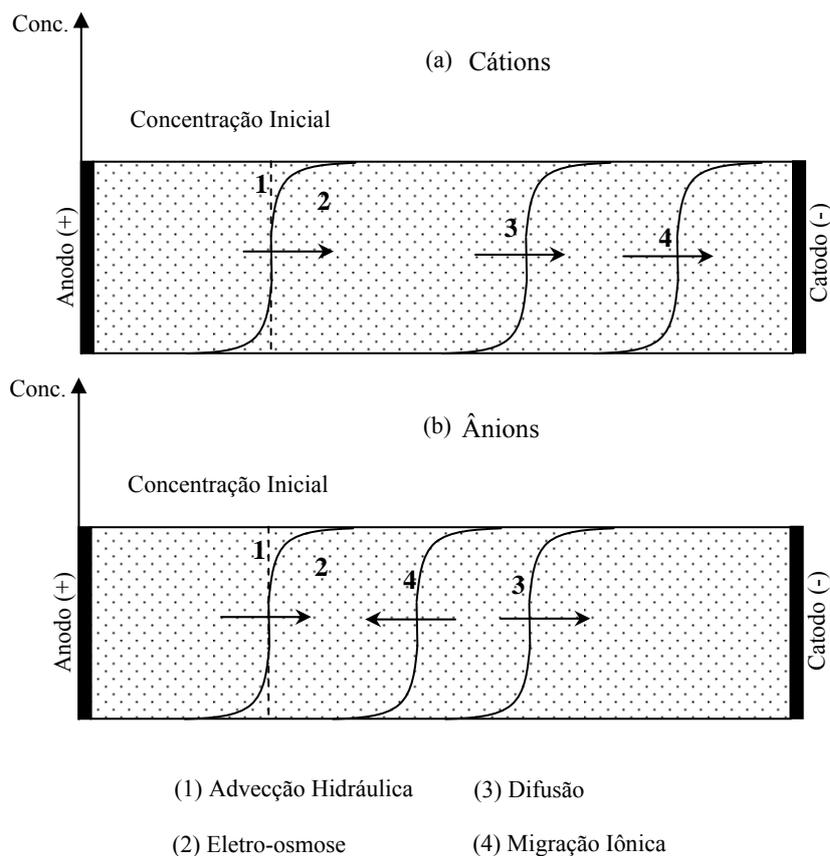


Figura 3.10. Diagrama esquemático do perfil de concentração para transporte de cargas positivas e negativas de espécies (Mitchell, 1993).

### 3.3.2.3. FLUXO DE CARGA

Os mecanismos de transporte de carga (corrente) são baseados na hipótese de que os poros do solo estão interconectados entre si e ao mesmo tempo aos sólidos do solo, com vários caminhos contínuos que conectam o meio poroso e os sólidos de um lado ao outro. Esses “caminhos” são identificados como:

- a) através dos sólidos do solo
- b) sólidos do solo/dupla camada difusa
- c) dupla camada difusa
- d) dupla camada difusa/ água intersticial
- e) água intersticial
- f) água intersticial/ sólidos do solo
- g) sólidos do solo/ água intersticial/ dupla camada difusa

Esta hipótese é feita para validar a passagem da carga elétrica de um ponto a outro, através dos sólidos ou da água intersticial. O transporte de carga através do fluido (água intersticial) é dividido em dois componentes, um devido à migração iônica dos íons existentes na dupla camada difusa (DCD) da partícula do solo e outro devido à migração iônica de íons livres da própria água intersticial.

A Figura 3.11 representa um diagrama esquemático dos mecanismos pelos quais as cargas são transportadas através do sistema *solo-água-eletrólito* em argila saturada.

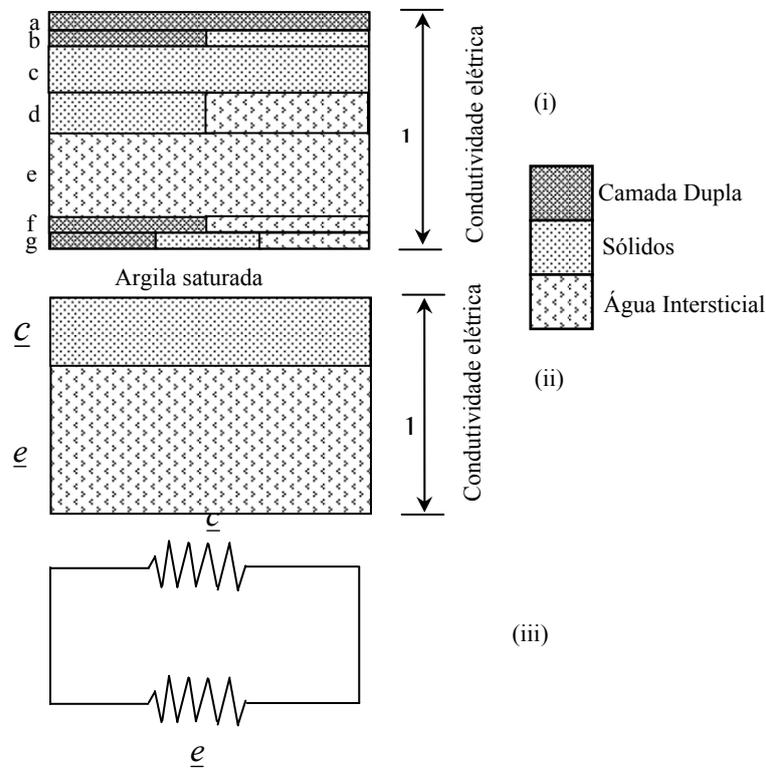


Figura 3.11. Diagrama esquemático de possíveis “caminhos” em campo elétrico através do sistema *solo-água-eletrólito*. (i) todos os caminhos possíveis, (ii) caso simplificado contendo somente a DCD e a água intersticial e (iii) circuito elétrico para o caso (ii) (Alshwabkeh, 1994).

A contribuição de cada caminho no transporte de carga varia para os diferentes tipos de sistemas. Conforme já estabelecido anteriormente, os sólidos não são condutores, então o transporte de carga é considerado somente através da DCD e da água intersticial ( $\underline{c}$  e  $\underline{e}$ , respectivamente), conforme mostrado na Figura 3.11 (ii). A Figura 3.11 (iii) mostra esses componentes como um circuito elétrico. Quando a água

intersticial possui alta resistência iônica, o fluido livre será dominado por outro mecanismo de transporte de carga.

A descrição da condutividade elétrica do solo, ou seja, a corrente (transporte de carga) na água intersticial devido ao gradiente elétrico é descrita pela equação 3.29 (lei de Ohm),

$$I = \sigma^* \nabla(-\Phi) \quad (3.30)$$

onde,  $I$  é a corrente elétrica ( $CT^{-2}T^{-1}$ )

$\sigma^*$  é a condutividade elétrica efetiva do solo ( $CV^{-1}T^{-1}L^{-1}$ )

O fluxo de carga será relacionado com o fluxo de íons através da lei de Faraday (equação 3.31),

$$I = \sum_{j=1}^N z_j F J_j \quad (3.31)$$

Substituindo  $J_j$ , o fluxo de carga total será dado por,

$$I = F \underbrace{\sum_{j=1}^N z_j D_j^* \nabla(-c_j)}_{I^d} + \underbrace{\sigma^* \nabla(-\Phi)}_{I^e} \quad (3.32)$$

Sendo que  $I^d$  é a parcela que representa a difusão iônica e  $I^e$  representa a parcela da migração iônica na equação 3.32. Note que  $I^e$  resultou da substituição da equação 3.24 na equação 3.31, ou seja, a migração iônica devido ao gradiente elétrico,  $J_i^e$ . Porém o fluxo de carga possui outro componente devido à difusão iônica ( $I^d$ ) e resultará da substituição da equação 3.22 na equação 3.31, ou seja, a difusão iônica devido ao gradiente elétrico,  $J_i^d$ .

Comparando a equação 3.32 com a equação 3.30 e assumindo que o fluxo de carga é igual ao fluxo de carga total, a condutividade elétrica efetiva do solo devido ao fluxo de carga será,

$$\sigma^* = \sum_{j=1}^N z_j F u_j^* c_j \quad (3.33)$$

O transporte iônico irá depender da mobilidade iônica, sua concentração e a concentração eletrolítica total.

Aplicando para condição unidimensional, tem-se:

$$\boxed{C} \quad I = -F \sum_{j=1}^N z_j D_j^* \frac{\partial c_j}{\partial x} - \sigma^* \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (3.34)$$

### 3.3.3. CONSERVAÇÃO DE MASSA E DE CARGA

Para avaliar as mudanças por volume unitário de solo será necessário aplicar as equações de conservação nas equações de transporte. A aproximação de Euler é usada nesta formulação e requer um volume fixo (volume de controle). A forma do volume de controle é sempre uma superfície fechada no espaço e mesmo que haja variações no fluxo de matéria com o tempo, sua forma e sua posição devem permanecer fixas.

Considerando um volume de controle finito de dimensões  $\Delta_x$ ,  $\Delta_y$  e  $\Delta_z$ , ao redor do ponto  $O(x, y, z)$  no meio poroso, a mudança na quantidade de matéria ou a energia transportada através do volume de controle pode ser descrita por,

$$-\nabla J + R \quad (3.35)$$

onde,  $R$ , é a razão da produção/remoção de uma espécie (termo fonte em  $ML^{-3}T^{-1}$ )

O princípio de conservação de matéria ou energia requer que a equação 3.35 seja igual à soma de toda matéria ou energia armazenadas no volume de controle durante um tempo  $\Delta_t$ . Consequentemente, as equações de conservação de massa, carga e energia são usadas para desenvolver as equações diferenciais parciais para mudanças transientes na carga hidráulica, potencial elétrico e concentração das espécies químicas presentes na água intersticial.

Aplicando a equação da conservação em fluxo de fluido para solos saturados (Teoria de consolidação de Terzaghi) temos,

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} = -\nabla J_w \quad (3.36)$$

onde,  $\varepsilon_v$  é a deformação volumétrica do solo

Na consolidação de solos finos a deformação volumétrica é equivalente à mudança no índice de vazios por unidade de volume, então,

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} = \frac{1}{1+e} \frac{\partial e}{\partial t} \quad (3.37)$$

onde,  $e$  é o índice de vazios

A mudança no índice de vazios,  $\partial e$ , devido ao aumento da tensão efetiva é descrita por,

$$\partial e = -a_v \times \partial \sigma' = a_v \times \partial u \quad (3.38)$$

onde,  $a_v$  é o coeficiente de compressibilidade

$u$  é a poro-pressão da água ( $FL^{-2}$ )

$\sigma'$  é a tensão efetiva ( $FL^{-2}$ )

Substituindo a equação 3.38 na equação 3.37 tem-se,

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} = \frac{a_v}{1+e} \frac{\partial u}{\partial t} = m_v \frac{\partial u}{\partial t} \quad (3.39)$$

onde,  $m_v$  é o coeficiente de compressibilidade volumétrica ( $L^2F^{-1}$ )

Sabendo que  $u = h\gamma_w$ , a equação da consolidação será,

$$\boxed{\text{D}} \quad \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} = (m_v \gamma_w) \frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla J_w \quad (3.40)$$

A equação diferencial parcial que descreve o transporte da espécie “i” é desenvolvida pela aplicação da lei de conservação de massa da espécie “i”,

$$\boxed{\text{E}} \quad \frac{\partial n c_i}{\partial t} = -\nabla J_i + n R_i \quad (3.41)$$

onde,  $R_i$  é a razão da produção/remoção da espécie “i” por unidade de volume ( $\text{M L}^{-3} \text{T}^{-1}$ ) devido às reações químicas (sorção, precipitação-dissolução, oxidação/redução e reação na fase aquosa)

Da mesma forma aplicando a conservação de carga à equação do fluxo de carga tem-se,

$$\frac{\partial T_e}{\partial t} = -\nabla I \quad (3.42)$$

onde,  $T_e$  é o volume de carga ( $\text{CL}^{-3}$ )

O potencial elétrico é relacionado ao volume de carga através de,

$$\frac{\partial T_e}{\partial t} = C_p \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (3.43)$$

onde,  $C_p$  é a capacitância elétrica por unidade de volume (*farad*  $\text{L}^{-3}$ )

Substituindo a equação 3.42 em 3.43 tem-se,

$$\boxed{\text{F}} \quad C_p \frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\nabla I \quad (3.44)$$

### 3.3.3.1. REAÇÕES QUÍMICAS

A equação 3.41 pode ser simplificada pela expansão do termo de produção/remoção,  $R_i$ , pela inclusão de reações de sorção (complexação da superfície e troca iônica), reação da fase aquosa e precipitação/dissolução,

$$R_i = R_i^S + R_i^{aq} + R_i^P \quad (3.45)$$

onde,  $R_i^S$  é o termo de produção/remoção usado para sorção

$R_i^{aq}$  é o termo de produção/remoção usado para a reação na fase aquosa

$R_i^P$  é o termo de produção/remoção usado para as reações de precipitação/dissolução

Como reações de equilíbrio químico, temos: sorção, precipitação/dissolução e reação na fase aquosa.

#### 3.3.3.1.1. SORÇÃO

$$R_i^S = -\frac{\rho}{n} \frac{\partial s_i}{\partial t} = -\frac{\rho}{n} \frac{\partial s_i}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.46)$$

onde,  $\rho$  é a densidade seca do solo ( $ML^{-3}$ )

$s_i$  é a concentração adsorvida do componente “i” por unidade de massa de sólidos ( $MM^{-1}$ )

$(\partial s_i / \partial t)$  é a taxa da sorção e o equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase aquosa dos componentes químicos

Assumindo equilíbrio instantâneo na reação de sorção e isothermas lineares, a mudança na concentração da fase sorvida da espécie “i” é linearmente relacionada à mudança na concentração da fase aquosa e pode ser representada pela equação 3.47,

$$\frac{\partial S_i}{\partial c_i} = K_{di} \quad (3.47)$$

onde,  $K_{di}$  é o coeficiente de distribuição ou de particionamento,  $K_d$ , da espécie “ $i$ ”

$\frac{\partial s_i}{\partial c_i}$  isotermas de adsorção.

O fator de retardamento,  $R_{di}$ , é definido pela razão do transporte de espécies não adsorvidas por espécies sorvidas. Para espécies não adsorvidas  $R_d = 1$ . A equação 3.48 descreve este fator,

$$Rd_i = 1 + \frac{\rho K_{di}}{n} \quad (3.48)$$

### 3.3.3.1.2. REAÇÕES NA FASE AQUOSA

Pela cinética das reações uma reação reversível é aquela em que o reagente deriva do produto, mas o produto reage em uma taxa considerável para recompor o reagente (Feltre, 1928), ou seja,



onde,  $a$  é o coeficiente estequiométrico da espécie “ $i$ ”

$K$  é a constante de equilíbrio

Na equação 3.50, assume-se que  $N$  números de espécies aquosas quimicamente reativas sejam divididas em  $N_c$  números de componentes e  $N_x$  compostos. Em reações na fase aquosa, qualquer composto  $j$  é produto de “ $i$ ” componentes reagentes, isto é,



onde,  $a_{ij}$  é o coeficiente estequiométrico do composto “ $j$ ” para o componente “ $i$ ”

$\bar{c}_i$  é a fórmula química do componente “ $i$ ”

$\bar{x}_j$  é a fórmula química do composto “ $j$ ”

A lei de ação de massa implica que a velocidade de uma reação é proporcional às concentrações das substâncias que reagem presentes em qualquer momento, então,

$$\begin{aligned}v_f &= k_f [c]^f \\v_b &= k_b [c]^b\end{aligned}\tag{3.51}$$

Onde  $v_f$  é a velocidade da reação direta

$v_b$  é a velocidade da reação oposta

$k_f$  é a constante de velocidade da reação direta

$k_b$  é a constante de velocidade da reação oposta

Para o sistema em equilíbrio,  $v_f = v_b$ , ou seja,

$$K^{eq} = x_j\tag{3.52}$$

onde,  $K^{eq}$ , é a constante de equilíbrio da espécie “i”

Levando em conta as considerações feitas à reação na fase aquosa será,

$$x_j = K_j^{aq} \prod_{i=1}^{N_c} c_i^{a_{ji}} \quad j = 1, \dots, N_x\tag{3.53}$$

onde,  $K_j^{aq}$ , é a constante de equilíbrio para a reação aquosa “j”

Da equação 3.50, a razão de acumulação do componente “i” devido à reação aquosa “j”,  $R_{ji}^{aq}$ , será:

$$R_{ji}^{aq} = -a_{ji} R_j\tag{3.54}$$

onde,  $R_j$ , é a razão de acumulação do composto “j” devido à reação química “j”

A razão total de acumulação do componente “*i*” devido à reação aquosa,  $R_i^{aq}$ , será:

$$R_i^{aq} = \sum_{j=1}^{N_x} R_{ji}^{aq} = - \sum_{j=1}^{N_x} a_{ji} R_j \quad (3.55)$$

### 3.3.3.1.3. PRECIPITAÇÃO/DISSOLUÇÃO

Nas reações de precipitação, quando dois ou mais íons reagem formando um precipitado, os componentes químicos são compostos de produtos ( $\overline{p}_j$ ). Para uma reação reversível,



onde,  $b$  é o coeficiente estequiométrico da espécie “*i*”

$K$  é a constante de equilíbrio

Seguindo as mesmas considerações feitas para a reação na fase aquosa temos,

$$\overline{p}_j \leftrightarrow \sum_{i=1}^{N_c} b_{ji} \overline{c}_i \quad j = 1, \dots, N_p \quad (3.57)$$

onde,  $\overline{p}_j$  é a fórmula química do precipitado “*j*”

$\overline{b}_{ji}$  é o coeficiente estequiométrico do precipitado “*j*” para o componente “*i*”

$N_p$  é o número de precipitados para o componente “*i*”

$N_c$  é o número de componentes “*i*”

Supondo que a produção dos precipitados não ocorrerá até que a solução esteja saturada, então, a lei de ação de massa é descrita como,

$$K_j^p \geq \prod_{i=1}^{N_e} c_i^{b_{ji}} \quad j = 1, \dots, N_p \quad (3.58)$$

onde,  $K_j^p$ , é uma constante de equilíbrio da solubilidade para o precipitado “j”

Com isso, a razão total de produção do componente “i” devido à precipitação/dissolução,  $R_i^p$ , será:

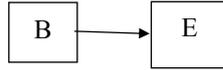
$$R_i^p = \sum_{j=1}^{N_p} R_{ij}^p = - \sum_{j=1}^{N_{xp}} b_{ji} R_j^p \quad (3.59)$$

onde,  $R_{ij}^p$  é a razão de acumulação do componente “i” devido à reação de precipitação “j”

$R_j^p$  é a razão da produção do precipitado “j”

### 3.3.4. SISTEMA GERAL PARA MODELAGEM DO TRANSPORTE DE ESPÉCIES

Substituindo a equação do fluxo total de massa, equação 3.29, na equação de conservação de massa, equação 3.41, tem-se como resultado a equação do transporte de espécies químicas (condição unidimensional):



$$\frac{\partial n c_i}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + c_i \left[ (u_i^* + k_e) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + k_h \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right] + \frac{\partial c_i}{\partial x} \left[ (u_i^* + k_e) \frac{\partial \Phi}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x} \right] + n R_i \quad (3.60)$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

Considerando: o transporte das soluções não reativas ( $R_i = 0$ ), o fluxo de fluido constante ( $\partial h / \partial x = \text{cte}$ ) e o gradiente elétrico nulo, a equação 3.60 será,

$$\frac{\partial n c_i}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial c_i}{\partial x} k_h \frac{\partial h}{\partial x} \quad (3.61)$$

Usualmente, o fluxo de fluido advectivo sob gradiente hidráulico é dado pela velocidade advectiva,  $v$ , ou seja,

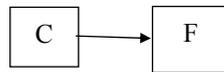
$$v = -k_h \frac{\partial h}{\partial x} \quad (3.62)$$

Substituindo a velocidade advectiva na equação 3.61, temos

$$\frac{\partial n c_i}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (3.63)$$

A equação 3.63 representa então o transporte advectivo-difusivo do soluto não reativo.

Mudanças na distribuição do potencial elétrico através do solo, as quais são resultados das mudanças na constituição química da água intersticial, podem ser formuladas pela substituição do fluxo de carga na equação da conservação de carga. Ou seja, substituindo a equação 3.34 na equação 3.44,



$$C_p \frac{\partial \Phi}{\partial t} = F \sum_{j=1}^N z_j D_j^* \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + \sigma^* \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial \sigma^*}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (3.64)$$

onde, a condutividade elétrica efetiva do solo,  $\sigma^*$ , e seu gradiente são avaliados por,

$$\sigma^* = \sum_{j=1}^N z_j F u_j^* c_j \quad (3.33)$$

ou

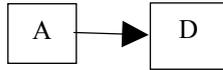
$$\frac{\partial \sigma^*}{\partial x} = F \sum_{j=1}^N z_j u_j^* \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (3.65)$$

Assumindo a capacitância elétrica nula ( $C_p = 0$ ), a equação que representa a distribuição do potencial elétrico será:

$$0 = F \sum_{i=1}^N z_i D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \sigma^* \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial \sigma^*}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (3.66)$$

Pode-se perceber que a equação 3.66 cria uma relação entre o gradiente elétrico e o de concentração.

Similarmente ao transporte de fluido, substituindo a equação de fluido de fluxo (3.21) na equação 3.40 e considerando condição unidimensional, teremos,



$$\frac{\partial h}{\partial t} = c_v \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{k_e}{m_v \gamma_w} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \quad (3.67)$$

### 3.3.4.1. CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO

Equações diferenciais descrevendo qualquer sistema físico necessitam de condições iniciais e de contorno para desenvolver uma solução. A resultante de uma equação diferencial parcial que descreve o transporte acoplado de massa e energia são os valores iniciais de contorno desta equação. As condições de contorno serão requeridas para: a carga hidráulica, o potencial elétrico e as concentrações das espécies químicas. Geralmente a carga hidráulica é controlada para garantir a carga constante, onde a diferença de carga igual à zero é aplicada entre o catodo e o anodo ( $\Delta h = 0$ ). Neste caso, será dada por,

$$h|_{s1} = h|_{s2} = 0 \quad (3.68)$$

onde, S1 é a superfície de contorno no anodo

S2 é a superfície de contorno no catodo

A condição de contorno que representa a equação da conservação de carga é desenvolvida através do valor da corrente no contorno. Dois tipos de condição de contorno podem ser aplicados:

✓ se a voltagem for mantida constante entre os eletrodos:

$$\Phi|_{S1} = \Phi_{\max} \quad (3.69)$$

$$\Phi|_{S2} = 0$$

✓ se a corrente for mantida constante entre os eletrodos:

$$F \sum_{j=1}^N z_j D_j^* \nabla(-c_j) + \sigma^* \nabla(-\Phi) \Big|_{S1} = I \quad \boxed{C} \quad (3.70)$$

$$\Phi|_{S2} = 0$$

As condições de contorno que irão descrever o transporte de espécies serão avaliadas através das equações de fluxo de espécies e da reação de eletrólise nos eletrodos.

### 3.3.4.2. PRESERVAÇÃO DA NEUTRALIDADE ELÉTRICA

De acordo com a lei de Faraday para a equivalência de massa (íons) e carga, a razão da mudança na carga elétrica por unidade de volume de solo é igual à razão total da mudança de concentração das espécies químicas multiplicada pela constante de Faraday e sua carga, então,

$$\text{Razão da mudança na carga elétrica} = \sum_{j=1}^N z_j F \frac{\partial n c_j}{\partial t} \quad (3.71) \quad \boxed{G}$$

A preservação da neutralidade elétrica requer que a razão da mudança da carga elétrica por unidade de volume seja igual a zero.

Substituindo a equação 3.41 na equação 3.71, temos:



$$\sum_{j=1}^N z_j F \frac{\partial n c_j}{\partial t} = - \sum_{j=1}^N z_j F \nabla J_j + n \sum_{j=1}^N z_j F R_j \quad (3.72)$$

A mudança na concentração química das espécies devido às reações químicas com o tempo irá neutralizar a carga elétrica total, ou seja,

$$\sum_{j=1}^N z_j R_j = 0 \quad (3.73)$$

Para aplicação unidimensional, substitui-se a equação 3.28 (fluxo total de íons) e a equação 3.73 na equação 3.72,

$$\sum_{j=1}^N z_j F \frac{\partial n c_j}{\partial t} = \sum_{j=1}^N z_j F D_j^* \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + \sum_{j=1}^N z_j F c_j \left[ (u_j^* + k_e) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + k_h \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right] + \sum_{j=1}^N z_j F \frac{\partial c_j}{\partial x} \left[ (u_j^* + k_e) \frac{\partial \Phi}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x} \right] \quad (3.74)$$

Com intuito de simplificar os cálculos, é utilizada a condição de neutralidade elétrica,  $\sum z_j c_j = 0$ , a qual será usada no cálculo do potencial elétrico no eletrólito, então,

$$\sum_{j=1}^N z_j F \frac{\partial n c_j}{\partial t} = \sum_{j=1}^N z_j F D_j^* \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + \sum_{j=1}^N z_j F c_j u_j^* \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \sum_{j=1}^N z_j F u_j^* \frac{\partial c_j}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (3.75)$$

Sabendo que,

$$\frac{\partial \sigma^*}{\partial x} = F \sum_{j=1}^N z_j u_j^* \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (3.65)$$

A equação 3.75 é então descrita por,

$$\sum_{j=1}^N z_j F \frac{\partial n c_j}{\partial t} = \sum_{j=1}^N z_j F D_j^* \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + \sigma^* \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial \sigma^*}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (3.76)$$

No entanto, a equação 3.66 descreve o lado direito da equação 3.76 ( $C_p = 0$ ) como zero. Então,

$$\sum_{j=1}^N z_j F \frac{\partial n c_j}{\partial t} = 0 \quad (3.77)$$

O transporte de multi-espécies em campos elétricos é uma área que vem ganhando interesse e atenção. Esses mecanismos de transporte de espécies em campos elétricos vêm sendo empregados na remediação de solos contaminados funcionando como meio para a injeção de microrganismos e nutrientes na biorremediação e extração de contaminantes. Sendo necessário ainda aprofundar o entendimento não só no transporte de espécies químicas, mas também em todos os processos que ocorrem desde o seu projeto até a sua aplicação.

O modelo numérico aqui apresentado representa de forma genérica as formulações envolvidas no processo e leva em consideração o transporte de espécies químicas devido a vários fenômenos através de equações diferenciais parciais unidimensionais descrevendo o transporte desses íons. Durante a aplicação da técnica de eletrocinética mudanças bruscas na concentração desses íons irão causar diferentes reações químicas e as reações constituintes neste modelo foram: as reações de precipitação/dissolução, a reação de auto-ionização da água e a sorção.

Outras variáveis dependentes incluídas no modelo numérico são as mudanças na distribuição do potencial elétrico e da carga hidráulica. A mudança na condutividade elétrica ao longo do solo causará mudanças na distribuição do potencial elétrico e uma equação do transporte de carga é usada para modelar as mudanças nesse potencial. Mudanças na distribuição do gradiente elétrico irão desenvolver poro-pressão não linear na água, resultando em sucção neste caso, ao longo do solo e entre os eletrodos. A poropressão da água foi modelada a partir da equação do transporte de fluido, onde a equação da consolidação eletro-osmótica foi baseada na teoria de adensamento unidimensional de Terzaghi. As condições de contorno para essas equações foram

desenvolvidas baseadas em mudanças nas características hidro-eleto-químicas no anodo e no catodo.

Com esse estudo buscou-se aprofundar os conhecimentos em uma formulação matemática já estabelecida para descrever um sistema de equações e condições de contorno que pudessem representar o transporte e a remoção de espécies químicas em meio poroso por eletrocinética.



Como mostra a Figura 4.1 os eletrodos estão inseridos na direção vertical, o que irá depender do arranjo estipulado para o projeto. Quando um gradiente de potencial elétrico é aplicado no solo, um campo elétrico é desenvolvido entre os eletrodos dos anodos e catodos. A aplicação desse campo elétrico tem vários efeitos no solo, água e contaminantes. Esses efeitos incluem migração iônica, eletro-osmose, mudanças no pH e eletroforese, conforme já descrito no capítulo 3. Segundo Alshawabkeh (2001) os principais mecanismos dessa técnica aplicada à remediação de solos são: os de **eletro-osmose** sendo usado para o redirecionamento ou retardamento de fluxo e remoção de compostos orgânicos; e **migração iônica** usada na remoção de metais e injeção de nutrientes e aceptores de elétrons no solo (em conjunto com a eletrólise e reações geoquímicas que ocorrem simultaneamente ao processo).

Durante a migração iônica, cátions e ânions migram em direção aos eletrólitos de polaridade oposta e se concentram nas soluções perto dos eletrodos, podendo sofrer reações nos eletrodos e/ou liberar compostos gasosos.

Mudanças de pH ocorrem nos eletrólitos como um resultado das reações de eletrólise nos eletrodos. A menos que o transporte do íon  $H^+$  seja retardado pela capacidade tampão do solo, o solo entre os eletrodos será acidificado. Essa acidificação resultará na solubilização do contaminante devido a dessorção e dissolução de espécies no solo. No caso de metais haverá tanto a dessorção da superfície do solo, como também sua precipitação, onde o aumento de cátions no meio causará a aglomeração das partículas que sedimentam sob a ação da própria massa e precipitarão (Alshawabkeh, 2001). A extração e remoção de metais é então geralmente alcançada por eletrodeposição, precipitação ou migração iônica.

A frente básica no catodo promoverá a retenção de compostos inorgânicos na superfície da argila e precipitação de alguns compostos inorgânicos como sais hidróxidos (Pamukcu e Wittle, 1992; Alshawabkeh e Acar, 1996).

Os compostos orgânicos são transportados por advecção eletro-osmótica quando não estão totalmente sorvidos na matriz do solo e deionizados durante o processo eletrocínético (Alshawabkeh, 2001). Outros tipos de imprevistos podem ocorrer durante a aplicação da técnica eletrocínética devido à presença natural de compostos orgânicos e matéria orgânica, pois podem resultar no desenvolvimento de subprodutos potencialmente perigosos (acetona, gás cloro, etc.). Ou seja, as características físicas, químicas e biológicas do solo podem individualmente e acumulativamente influenciar a razão da extração e a eficiência da tecnologia. O arranjo e o tipo de eletrodo também

irão influenciar na remoção do contaminante, pois se não houver uma cobertura completa (campo elétrico) para a área tratada a eficiência do processo será diminuída.

Alguns tipos de fluidos solubilizadores podem ser adicionados ao tratamento para ajudar a mobilização desses contaminantes, porém essa adição pode requerer tratamentos secundários gerando maiores custos ou até um aumento no potencial da contaminação. Vários autores sugerem o uso de agentes naturais como o ácido cítrico ou acético que ajudam a aumentar a taxa de biodegradação no meio (Yeung *et al.* 1994; Pamukcu e Wittle, 1992).

Muitos estudos têm sido realizados para avaliar o potencial de remoção de contaminantes por eletrocinética e com eles surgiram discussões como: controle do movimento do contaminante, eficiência do método, formação de subprodutos, efeitos na matriz do solo após o tratamento, etc., considerando que a aplicação da corrente e da voltagem pode afetar os tipos de contaminantes desenvolvendo impactos nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Então, estes parâmetros requerem uma investigação e quantificação mais detalhada.

A principal vantagem da técnica eletrocinética é devido a ser considerada mais barata que as convencionais para solos com baixa permeabilidade, causando menos perturbações para o meio ambiente externo e também possibilita o tratamento de uma maior quantidade de solo. Outra vantagem a ser considerada é a possibilidade de uma maior eficiência no transporte e extração de contaminante em relação a outras técnicas mais comumente utilizadas como *pump and treat* para solos de baixa permeabilidade.

O processo de eletrocinética em solos é uma tecnologia emergente na área de remediação e separação de contaminantes. Nos itens seguintes serão apresentadas as aplicações mais comumente utilizadas.

## 4.2. APLICAÇÕES DA ELETROKINÉTICA

### 4.2.1. BARREIRA ELETROKINÉTICA

As barreiras eletrocinéticas vêm sendo aplicadas com o intuito de impedir o transporte do contaminante devido a gradientes hidráulicos e químicos. Camadas de argila compactada, devidamente projetadas, servem para retardar ou minimizar o transporte do contaminante para o subsolo e água subterrânea através do fluxo eletro-

osmótico gerado, o qual irá fluir em direção contrária ao fluxo do contaminante. A Figura 4.2 apresenta um esquema de barreira eletrocinética

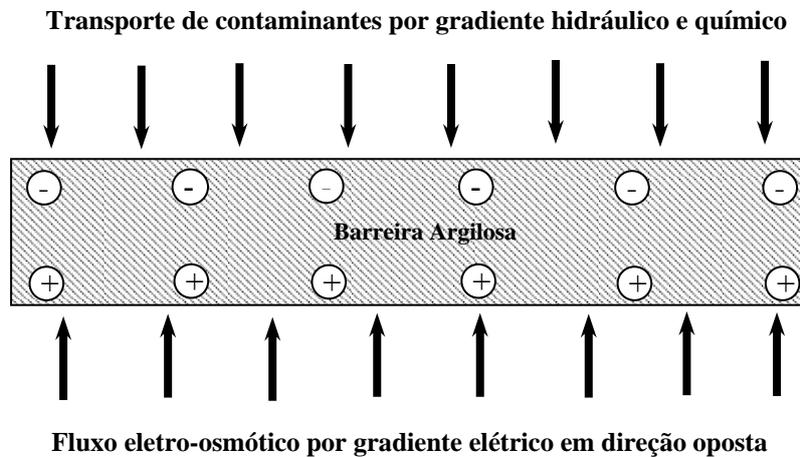


Figura 4.2 – Barreira eletrocinética (Alshawabkeh, 1994).

Yeung (1992) e Yeung e Mitchell (1993) em Alshawabkeh (1994) demonstraram que este processo é eficiente para retardar a migração de cátions, porém acelera a migração dos ânions, o que sugere um estudo mais detalhado no projeto a ser implantado.

#### 4.2.2. MEDIÇÕES DE CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA

O fluxo eletro-osmótico gerado pela aplicação de corrente direta ou alternada em solos de baixa condutividade ocorre geralmente em direção ao catodo. Se no anodo for induzida uma poro-pressão negativa (sucção) para compensar o fluxo eletro-osmótico, tem-se então uma sucção gerada independente do gradiente (elétrico, químico ou hidráulico). Usando valores conhecidos do coeficiente de permeabilidade eletro-osmótico ( $k_e$ ) e gradientes elétricos, medições da sucção geradas podem ser usadas para calcular a condutividade hidráulica do solo (Finno *et al.* 1994 em Alshawabkeh, 1994).

#### 4.2.3. CONCENTRAÇÃO E EXTRAÇÃO

Resíduos industriais (lamas e materiais em suspensão) são normalmente estocados em ambientes inadequados e necessitam de grandes áreas isoladas para seu armazenamento. Estudos de bancada, em laboratório, vêm demonstrando que a eletroforese como veículo de concentração das partículas sólidas seguida da consolidação eletro-osmótica e migração iônica (separação e extração de

contaminantes) seriam uma solução de remediação desses resíduos (Lockhart, 1981 *em* Alshawabkeh, 1994). Ou seja, a retirada da água do extrato do solo pela aplicação do campo elétrico irá concentrar as partículas sólidas e extrair os líquidos contaminados do solo.

#### 4.2.4. DIRECIONAMENTO DE PLUMA DE CONTAMINANTE

Como intervenção imediata em caso de contaminação de subsuperfície a aplicação de gradiente elétrico para gerar um fluxo contrário ao do contaminante causa o retardo e mudança na direção da pluma de contaminação. Vários estudos demonstram um significativo avanço nessa aplicação da eletrocinética (Acar *et al.* 1990). A Figura 4.3 representa um esquema representando o direcionamento de uma pluma de contaminante.

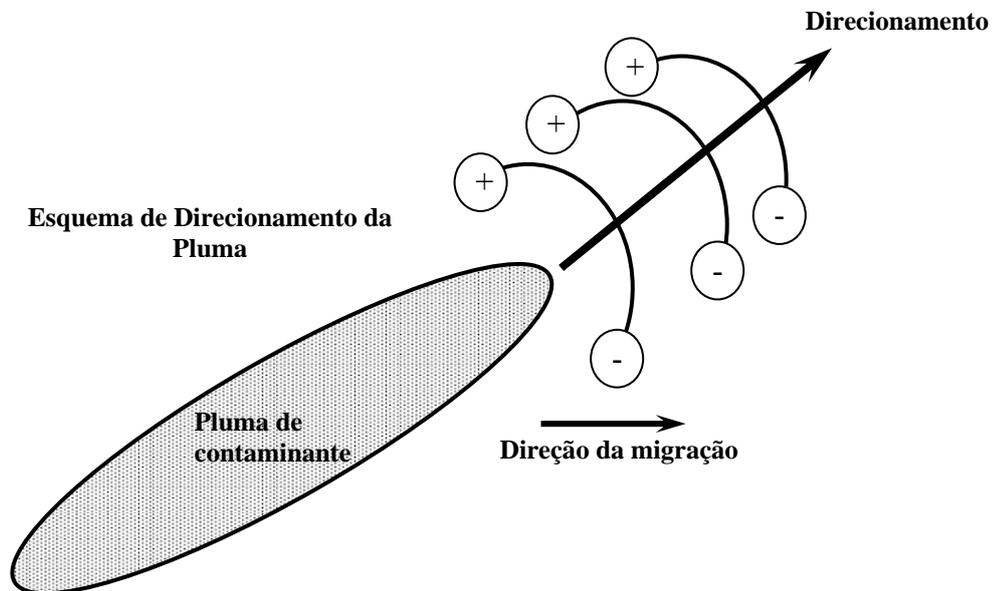


Figura 4.3 – Direcionamento de pluma de contaminação.

#### 4.2.5. MÉTODO LASAGNA™

O método Lasagna™ foi desenvolvido e testado como tecnologia inovadora em 1994 pela Monsanto, DuPont e General Electric (EUA), inicialmente para tratamento de solos contaminados por tetracloroetileno (TCE). A tecnologia consiste na introdução de camadas de areia e carbono, eletrodos, em solos de baixa condutividade hidráulica. Com a aplicação de corrente contínua, o fluxo eletro-osmótico gerado irá transportar os contaminantes em direção às zonas de tratamento (catodo). Quando o contaminante encontrar-se nessa zona ele poderá ser extraído (pelos poços de monitoramento),

decomposto (através de reagentes introduzidos nessas camadas) ou absorvido (pelo eletrodo). O sistema de recirculação da água acumulada no catodo poderá servir não só de extração dos contaminantes, como também de neutralização de pH, se for periodicamente alternada a polaridade do campo elétrico. A configuração dos eletrodos pode ser na direção vertical ou horizontal (Figuras 4.4a e 4.4b).

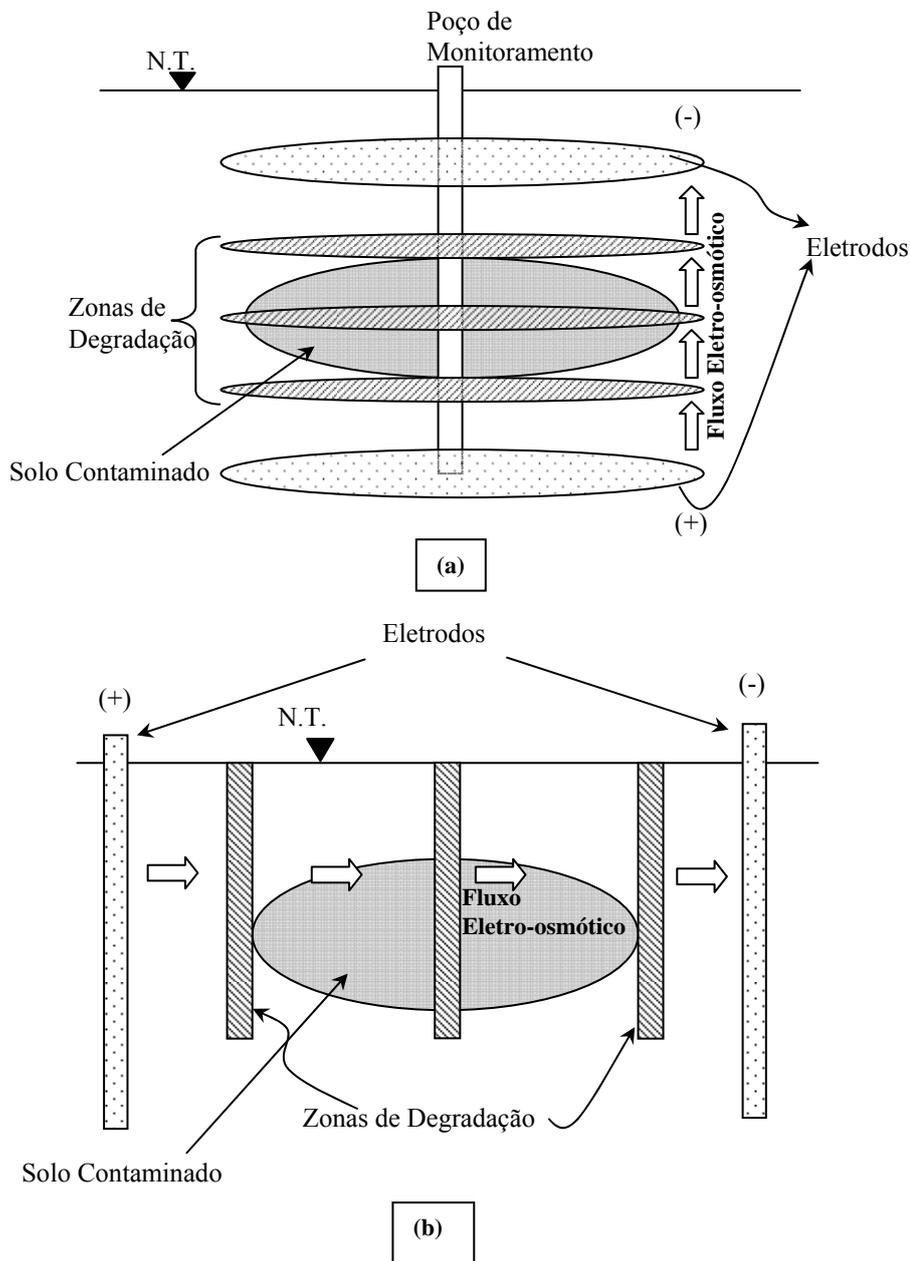


Figura 4.4 - Configuração dos eletrodos no Método Lasagna™ : (a) Horizontal; (b) Vertical (adaptado de Monsanto, 2004).

Problemas com essa técnica incluem a possibilidade de geração de fraturas nas regiões próximas à superfície devido à introdução das camadas dos eletrodos e inibição do fluxo eletro-osmótico devido aos gases produzidos pela eletrólise na água

(configuração horizontal). A inibição do fluxo irá reduzir a permeabilidade, pois o volume de hidrogênio produzido no catodo é duas vezes maior do que o de oxigênio no anodo. A Figura 4.5 mostra a instalação de eletrodos pelo Método Lasagna<sup>TM</sup> em solo contaminado por TCE, o qual teve, após a aplicação da técnica, redução na concentração do contaminante.

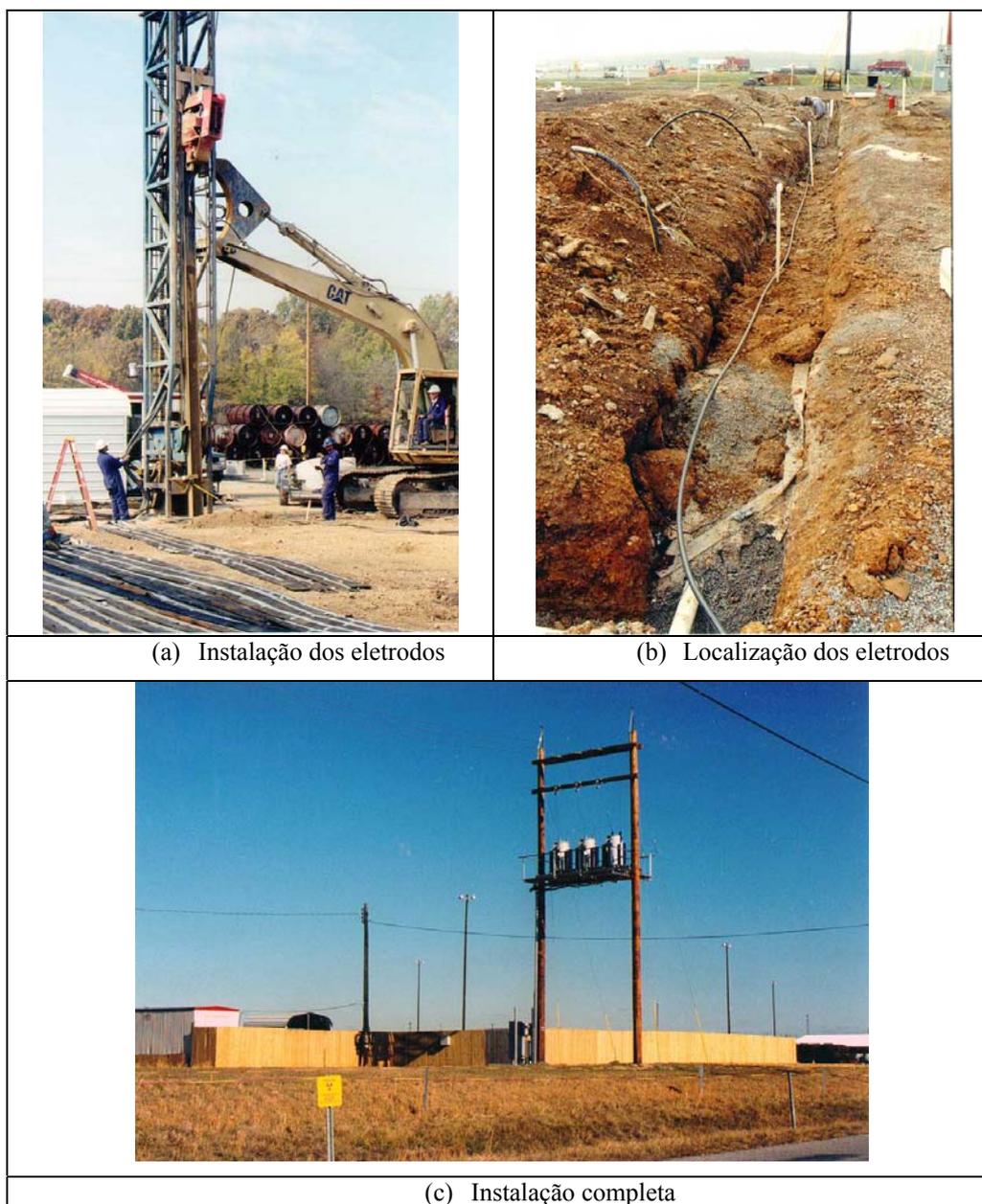


Figura 4.5 – Instalação dos eletrodos pelo Método Lasagna<sup>TM</sup> em solo contaminado por TCE (Terran Corporation, 2006).

#### 4.2.6. BIORREMEDIAÇÃO E BIOESTIMULAÇÃO ELETROCINÉTICA

A biorremediação eletrocínética, no caso de contaminantes orgânicos, pode melhorar as condições de biodegradabilidade tanto em condições aeróbicas como

anaeróbicas, pois estes servem como fonte de carbono e energia para os microrganismos. Entretanto, para que ocorra o processo de biodegradação são necessários vários parâmetros bio-físico-químicos favoráveis no ambiente (presença de organismos apropriados, fontes de energia, fontes de carbono, aceptores de elétrons, nutrientes, pH e temperatura).

Vários estudos, entre os quais o de Zappi (1993), sugerem que a ineficiência do transporte de aceptores de elétrons e nutrientes através de amostras de solo na remediação é a primeira causa da falha no sistema de biorremediação *in situ*, sendo então necessária a aplicação, em conjunto, de técnicas como a eletrocinética.

A razão do transporte de íons via eletrocinética no solo é influenciada por migração iônica, advecção por eletro-osmose e difusão. Devido à migração iônica, a carga negativa do íon introduzida no catodo se move em direção ao anodo e vice e versa para a carga positiva. O nitrato, um dos nutrientes mais utilizados, pode servir como um aceptor de elétrons e resulta em biodegradação anaeróbia de compostos orgânicos pelo processo de redução de nitrato e desnitrificação. O nitrato também tem a vantagem de ser um sal solúvel em água, facilitando o seu transporte. Microrganismos também podem ser introduzidos por bioaugmentação através da eletrocinética (eletroforese) para auxiliar a biodegradação dos contaminantes.

No entanto, a aplicação de campos elétricos introduz mudanças no ambiente podendo afetar o crescimento microbiano. As reações de eletrólise nos eletrólitos, as mudanças no pH, a produção de gases e outras condições geoquímicas, assim como a temperatura, trarão condições limitantes a esse crescimento.

De acordo com Alshawabkeh (2001) a sorção de microrganismos pelo solo pode ser reversível (interações eletrostáticas de carga) e irreversível. A dependência da sorção reversível das bactérias na interação eletrostática da carga indica que a aplicação de campo elétrico pode ser função dessa adesão e transporte no solo, que pode influenciar a mobilidade eletroforética da bactéria.

Collins e Stotzky (1992) observaram que a presença de metais pesados no ambiente altera as propriedades eletrocinéticas da bactéria e que a adesão na superfície do eletrodo não é necessariamente devido à atração elétrica entre a carga negativa do microrganismo e a carga positiva do anodo. Os autores sugerem a necessidade de verificação se a adesão é devido à sorção (reversível ou irreversível) ou devido à carga do eletrodo. Os autores também sugerem que a direção e razão do movimento

microbiano são dependentes da variedade de fatores como força iônica, temperatura e pH do meio, assim como a força do campo elétrico e a carga da superfície da bactéria.

Deflaun e Condee (1997) demonstraram que o transporte bacteriano em areias ocorre devido à mobilidade eletroforética em solos, e é afetado pelos parâmetros físicos do solo como a porosidade, a distribuição do tamanho do poro e a tortuosidade. Seus resultados mostraram que em soluções com pH igual a 7,0 houve o transporte bacteriano em direção ao anodo, provavelmente devido à sua carga de superfície negativa. Em soluções ácidas ou básicas a direção do transporte pode variar de acordo com o fluxo de água. Com esse resultado, o autor ilustra que a injeção de microrganismos no solo contaminado é viável para a biodegradação através da bioaugmentação, ou seja, a biorremediação *in situ*.

#### 4.2.7. MÉTODO EKG

O conceito do método EKG é baseado na utilização combinada do fenômeno electrocinético com o geossintético. No geossintético são acoplados os eletrodos o que permite melhor distribuição na aplicação do potencial elétrico e a possibilidade de reversão de polaridade, que depende do tipo de solo. O EKG vem sendo aplicado de várias formas na área da engenharia civil, como: adensamento na forma de drenos verticais de solos com baixa permeabilidade, estabilidade de encostas, construção de solo reforçado e drenagem de resíduos (por exemplo: lamas provenientes de áreas de extração de minérios). As Figuras de 4.6 a 4.9 mostram exemplos dessas aplicações (Electrokinetic Geosynthetics Limited).

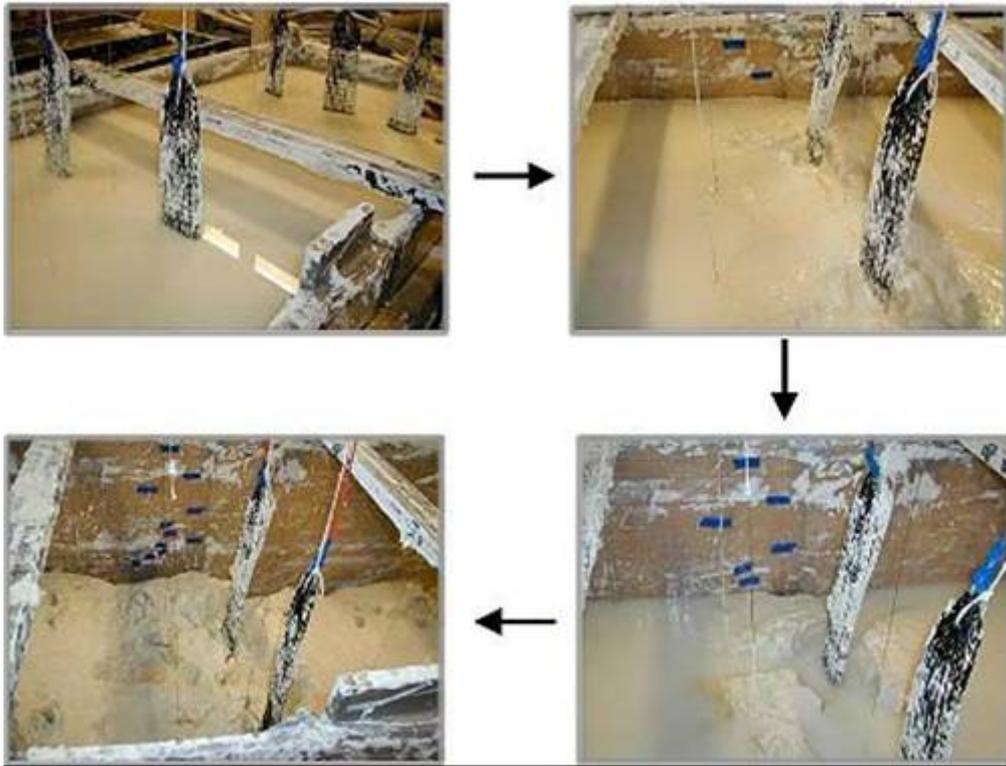


Figura 4.6 – Aplicação de EKG para adensamento em argila mole em 4 etapas (Electrokinetic Geosynthetics Limited).

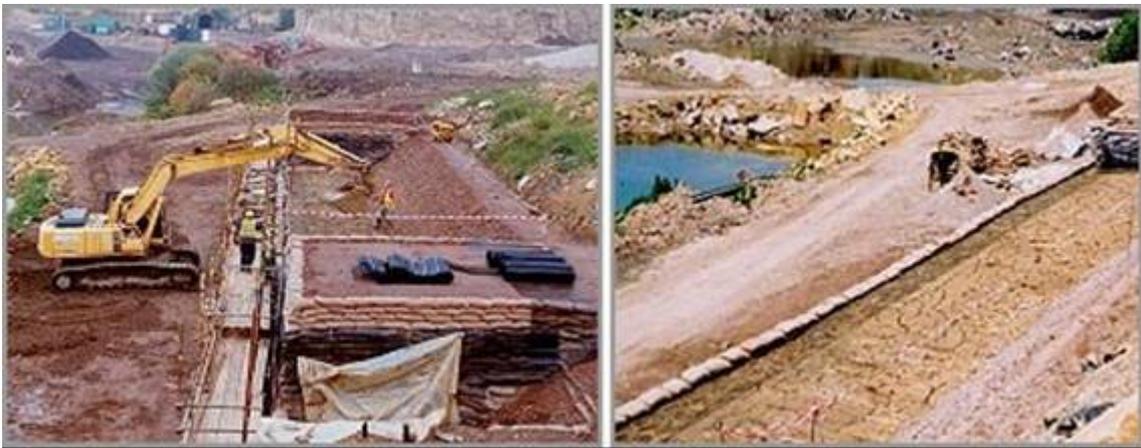


Figura 4.7 – Aplicação de EKG para construção de solo reforçado (Electrokinetic Geosynthetics Limited).



Figura 4.8 – Aplicação de EKG para drenagem e adensamento de resíduo proveniente da extração de minérios (Electrokinetic Geosynthetics Limited).



Figura 4.9 – Aplicação de EKG para drenagem em turfa (Electrokinetic Geosynthetics Limited).

#### *4.3. FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO ELETROCINÉTICO NA APLICAÇÃO IN SITU*

A eficiência do processo eletrocínético é dependente de parâmetros como: tipo e tamanho do grão do solo, o tipo e concentração dos contaminantes, concentração de

outras espécies dissolvidas na água intersticial, mobilidade iônica, concentração iônica total, voltagem aplicada e mineralogia do solo.

Resultados experimentais em laboratório mostraram que solos com alto grau de saturação e umidade, baixa resistência iônica e atividade possuem condições mais favoráveis ao transporte de contaminantes por advecção eletro-osmótica e migração iônica (Alshawabkeh, 2001). A atividade de uma argila está relacionada diretamente com o índice de plasticidade ( $I_p$ ) e a fração da argila em um solo. A troca de íons durante o processo eletrocinético influencia o índice de plasticidade ( $I_p$ ) do solo, o que irá influir na sua atividade (Santos, 1989). Solos altamente plásticos ou solos com alta capacidade tampão requerem uma quantidade maior de ácidos ou agentes para dissolver e solubilizar os contaminantes antes de serem transportados através da subsuperfície e removidos (Alshawabkeh, 2001). Solos plásticos possuem um maior teor de água, o que aumenta a rigidez da água adsorvida nas partículas da argila e, portanto, a força de ligação entre as partículas dificultando a sua dissolução (Santos, 1989).

Um dos fatores que devem ser considerados cuidadosamente é o grau de saturação. Dependendo do mecanismo de transporte o grau de saturação irá influenciar tanto a eletro-osmose quanto a migração iônica. Quanto maior o grau de saturação, maior será a quantidade de água por cátion, logo ocorrem maiores vazões em direção ao catodo. Solos com umidade inferior ao limite de liquidez não terão fluxo direcional, e sim circulação de fluido durante os primeiros momentos do tratamento eletrocinético até que seja atingida a completa saturação, havendo então um retardamento do fluxo eletrocinético (Mergulhão, 2002).

Os principais fatores que podem afetar a aplicação da tecnologia eletrocinética são:

- corrosão e dissolução do eletrodo no anodo devido a altas correntes e pH extremos.
- se a eficiência da concentração ou remoção do contaminante é baixa, pode ser devido à eletrólise da água causando um consumo maior de energia.
- altas taxas no fluxo da água subterrânea podem atrapalhar a migração iônica dos contaminantes dissolvidos em direção aos eletrodos.
- precipitações químicas nos eletrodos após certo período de tempo podem influenciar o processo eletrocinético.

- a mudança de pH em volta dos eletrodos influencia a mobilidade dos metais pesados (como solução pode-se controlar as reações químicas em torno dos eletrodos, porém a adição de íons no solo para controle de pH no catodo pode resultar na formação de subprodutos).
- após certo tempo de tratamento a resistência da argila ao fluxo eletro-osmótico e o gradiente de potencial elétrico diminuem e a permeabilidade do solo aumenta. Essa redução temporária da resistência da argila é resultante das deformações ocorridas durante o processo eletro-osmótico. A corrente com o tempo irá diminuir devido à escassez de íons trocáveis disponíveis necessários ao processo, assim como uma resistência elétrica atingida pelo solo.

A partir das observações citadas anteriormente alguns parâmetros foram destacados como determinantes para o desenvolvimento do processo eletrocinético e sua aplicação.

- **Quanto à drenagem:** determinar a porosidade e a umidade do solo a ser tratado, assim como a condutividade elétrica da solução do meio poroso.
- **Quanto ao tratamento:** estimar o período do tratamento, o uso do solo após o tratamento e a segurança requerida envolvendo a voltagem e a corrente.
- **Quanto ao contaminante:** determinar a forma química do contaminante, sua concentração, comportamento do contaminante nos diferentes níveis de pH, controle do pH em torno dos eletrodos dentro do solo, um sistema para remoção de contaminantes e partículas transportadas nos respectivos eletrodos e tratamento da solução removida nos eletrodos após aplicação do gradiente de potencial elétrico.
- **Quanto ao tipo de eletrodo:** determinar um tipo de eletrodo não tóxico e que seja resistente à oxidação quando em contato com o meio (grafite, titânio, etc.).

- **Quanto ao transporte:** o transporte eletro-osmótico depende de vários fatores: mobilidade dos íons e partículas carregadas no meio poroso, hidratação dos íons e partículas carregadas, carga e direção dos íons e partículas carregadas, concentração iônica, viscosidade da solução do meio poroso, constante dielétrica (dependendo da quantidade de partículas orgânicas e inorgânicas na solução do meio poroso) e temperatura gerada pelo processo. A média da mobilidade eletro-osmótica ( $k_e$ ) é em torno de  $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$ . A média da mobilidade iônica é  $5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$ , sendo dez vezes maior do que a mobilidade eletro-osmótica.
- **Quanto à aplicação do campo elétrico:** o arranjo dos eletrodos é essencial para a eficiência do processo e irá garantir uma melhor distribuição do gradiente elétrico ao longo da amostra. A temperatura pode aumentar devido à aplicação de corrente elétrica e é dependente da resistividade do meio. Estudos reportam que em aplicações *in situ* e em laboratório observou-se um aumento de no máximo  $10^\circ\text{C}$  durante o processo, porém pode-se considerar que não ocorreu formação de gradientes térmicos que pudesse interferir no fluxo eletro-osmótico (Alshawabkeh, 1994 e 2001; Mergulhão, 2002). A energia necessária para mover todos os íons para uma distância média de um metro através de  $1 \text{ m}^2$  de seção de solo é dez vezes menor do que com a eletro-osmose.

#### 4.4. ESTUDOS RELACIONADOS À APLICAÇÃO DA TÉCNICA ELETROKINÉTICA

Vários estudos vêm sendo realizados na área eletrocinética e são variadas também suas aplicações para remediação de solos contaminados. Com o intuito de representar os estudos mais recentes, as Tabelas 4.1 e 4.2 mostram um resumo das aplicações da técnica que serão divididas em dois grupos: laboratoriais e *in situ*.

Tabela 4.1. - Aplicações de Eletrocínica em Laboratório.

Tabela 4.1. - Aplicações de Eletrocínica em Laboratório.						
Remoção						
Referência	Tipo de Solo	Concentração Inicial do contaminante	Volts (V/cm)	Duração (horas)	Percentual de Remoção (%)	Comentários
Acar <i>et al.</i> , 1992b	Caulinita	500 mg/kg de fenol	0.4 - 2.4	78 - 144	85 - 95	A maioria do fenol removido da amostra foi coletada no efluente.
Wittle <i>et al.</i> , 1993	Caulinita	100 - 6800 ppm de acetona	4	24-50	5.8 - 100	Os compostos orgânicos mostraram diferentes transportes e acumulação no centro e em direção ao catodo da amostra (ácido acético, acetona, fenol e hexaclorobezeno).
Ugaz <i>et al.</i> , 1994	Caulinita	1000 pCi/g de U 41 - 313 pCi/g de Th	0.5 - 1.2 0.5 - 1.2	85 - 550 144 - 785	85 - 95 20 - 75	Os resultados demonstraram eficiência para a amostra com Urânio, porém para as amostras com Tório a remoção foi incompleta devido a formação de hidróxido de tório.
Acar <i>et al.</i> , 1994	Caulinita	100 - 140 mg/kg de Cd e Cr	2 - 2.5	480 - 1600	Cd: 92 - 100 Cr: 65 - 70	Os ensaios demonstraram a eficiência do processo, porém foi notado o desenvolvimento não linear da distribuição do potencial elétrico ao longo da amostra devido às mudanças eletroquímicas.
Injeção						
Referência	Tipo de Solo	Concentração do Nutriente	Volts (V/cm)	Duração (horas)	Percentual de transporte (%)	Comentários
Borresen, 2001	Areia glaci-fluvial	1500mg P /kg de e 375mg N/ kg	1.36 - 2.95	336 - 1224	53-84 (N) e < 2 (P)	Os ensaios demonstraram o transporte do nitrato e do fosfato em direção ao anodo por migração iônica. Sendo que a redução do fosfato no catodo se deve a vários fatores: adsorção, precipitação e/ou biodegradação.
Mergulhão, 2002	Solo Residual de Gnaisse	50 - 300mg N /L	1	168 - 288	26.67 - 50	Os ensaios demonstraram a eficiência do transporte do nutriente por migração iônica e as análises microbiológicas indicaram um aumento em uma ordem de grandeza na população microbiológica em relação a inicial.
Schmidt, 2004	Areia Siltosa contaminada por compostos orgânicos	2 g de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> / L e 2 g NaCl/L	0.3	48	.	O método se mostrou capaz de introduzir compostos de nitrogênio em solos finos, orgânicos, tanto sob a forma de nutrientes, como amônio (NH <sub>4</sub> ), quanto sob a forma de aceptores de elétrons, como nitrato (NO <sub>3</sub> ) através da migração iônica. Houve transporte do óleo por eletro-osmose.
Deotti, 2005	Areia Siltosa contaminada por compostos orgânicos	8,5 g de NaCl /l 0,667M de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 9,466g de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /L 9,073 g de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /L	0.2 a 0.4	48	.	Os ensaios demonstraram a eficácia no transporte de nutrientes por migração iônica, sendo que o transporte do fósforo é reduzido pela precipitação nos eletrólitos. A introdução dos nutrientes aumentou em 2 ordens de grandeza a população de microorganismos em solos com controle de pH.

Tabela 4.2. - Aplicações de Eletrocinética *In situ*.

Referência	Tipo de Solo	Contaminante	Comentários
Loo, 1994	Solo argiloso	BTEX	A aplicação da corrente contínua foi inserida através de 56 eletrodos em 222,96m <sup>2</sup> em solo contaminado por gasolina. Houve redução de 100 – 2200 ppm para valores abaixo de 100 ppm após 90 dias de tratamento.
Alshawabkeh, 2001	Areia	Cr e Cd	O tempo de tratamento foi de 4 meses e a extração dos metais se deve principalmente a migração iônica com uma eficiência de remoção de 78% de Cr e 70% de Cd.
Yang, 2001	Areia argilosa	PCP	O solo contaminado foi pré-tratado pelo processo EK-Fenton (introdução de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) seguido por EK- biodegradação (10 dias cada). O tratamento obteve 81,5% de eficiência, sendo que 60,84% teve a contribuição por destruição do composto.
Lageman, 2005	Areia	Óleo combustível	A biorremediação eletrocinética foi aplicada em solo contaminado em área urbana (9m de profundidade) e removeu 450 kg em 7 meses.
Lageman, 2005	Argila arenosa e areia siltosa	Ni e Zn	O projeto teve seu início em maio de 2003 em um volume de 4300 m <sup>3</sup> , profundidade 6 m e duração 2 anos. Obteve-se uma remoção de 98,6% de Ni e 93,7% de Zn.
Godschalk, 2005	Areia Siltosa	PCE e TCE	O volume de solo tratado foi de 1000m <sup>3</sup> e teve tratamento por 3 anos. A remoção dos compostos deu-se por eletro-osmose com eficiência de 95%.

Percebe-se na literatura a existência de vários estudos sobre a aplicação da técnica eletrocinética, os quais comprovam a eficácia no transporte de nutrientes e compostos orgânicos. Estudos de remediação de solos contaminados vêm sendo desenvolvidos na Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE e Escola de Química) e CENPES - Petrobrás. Esses estudos (Schmidt, 2004; Deotti, 2005) foram realizados com amostras de solo contaminado por óleo proveniente de uma área de exploração de petróleo tendo como fonte de contaminação vazamentos ocorridos em seus dutos de transporte.

#### 4.4.1. ENSAIOS DE LABORATÓRIO REALIZADOS NA COPPE/UFRJ

A célula eletrocinética foi desenvolvida no laboratório de Geotecnia da UFRJ por Schmidt (2004) e seu material constituinte, acrílico, buscou permitir a visibilidade dos processos eletrocinéticos. Os estudos realizados na célula foram para avaliações unidimensionais (1D) em pequena escala em laboratório por Schmidt (2004) e Deotti (2005).

As Figuras 4.10 e 4.11 mostram a célula montada e seu esquema de funcionamento.

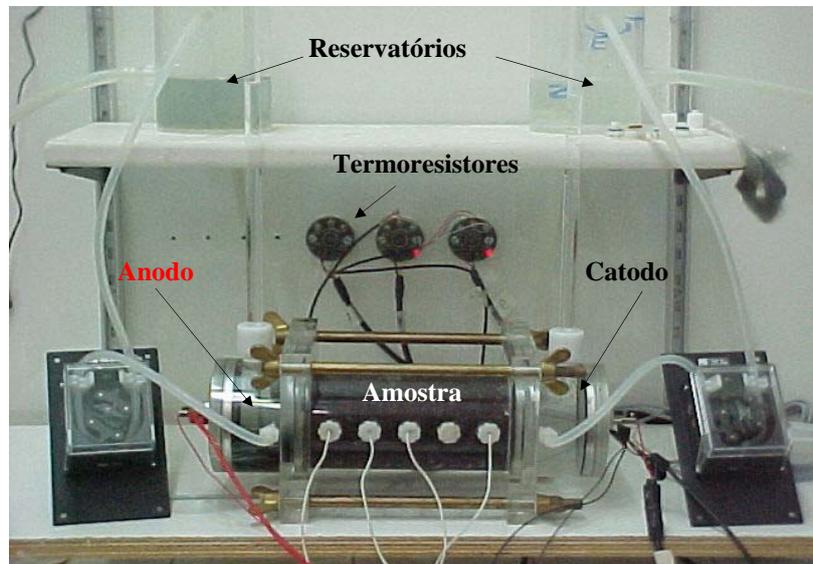


Figura 4.10 - Célula Eletrocinética (Schmidt, 2004).

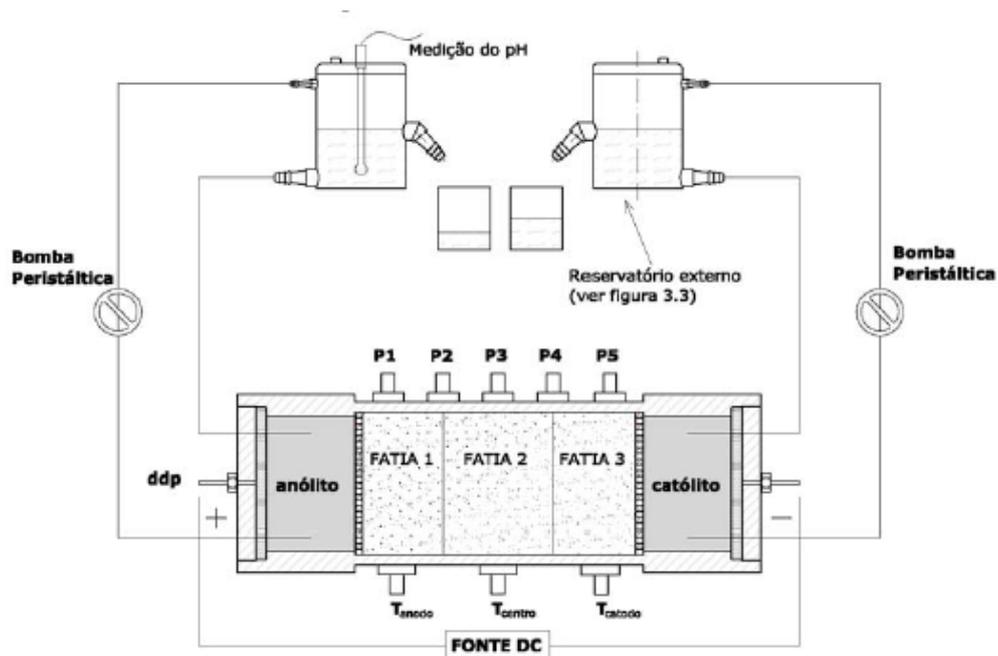


Figura 4.11 – Esquema de funcionamento da célula eletrocinética (Deotti, 2005).

A célula possui um sistema de aquisição de dados que permite monitorar simultaneamente diversos parâmetros ao longo do tempo, são eles: parâmetros elétricos (corrente e voltagem), pH nos eletrólitos, temperatura e volume de efluente do fluxo eletro-osmótico. O potencial elétrico é monitorado em cinco pontos ao longo da amostra de solo e a temperatura em três pontos através de termoresistores. O monitoramento

automatizado do pH foi implantado por Deotti (2005) como continuação da pesquisa de Schmidt (2004). O corpo de prova era moldado através de compactação por um sistema de peso morto em camadas e os eletrólitos preenchidos com uma solução de NaCl (2g/L) buscando equivaler o fluido intersticial do solo *in situ*, não interferindo assim no início do processo.

Schmidt (2004) e Deotti (2005) realizaram vários ensaios buscando avaliar a eficiência da célula eletrocinética e da técnica aplicada para remediação de solos contaminados por orgânicos.

Os resultados dos ensaios eletrocinéticos foram em geral promissores tanto em relação ao comportamento do solo sob a aplicação da eletrocinética, quanto na eficácia do processo no transporte de nutrientes através do solo.

Conforme já esperado, o pH sofreu mudanças nos eletrólitos devido às reações de eletrólise. Os valores variaram entre 3 e 12.5 no anodo e catodo, respectivamente. Essa mudança de pH afeta o solo nas áreas próximas aos eletrólitos, podendo interferir no crescimento e sobrevivência dos microrganismos. Para aplicações em grande escala esse efeito é desprezível.

O fluxo eletro-osmótico foi monitorado automaticamente através de transdutores de pressão e teve seu sentido em direção ao catodo. O fluxo é crescente ao longo do tempo e dependente do gradiente elétrico e da concentração da solução injetada. Schmidt (2004) observou que nos ensaios realizados com solução de cloreto de sódio a taxa de fluxo eletro-osmótico foi maior do que nos ensaios com solução de nitrato de amônio. Este comportamento representa uma variação da permeabilidade eletro-osmótica com o líquido de injeção.

Conforme já esperado, a variação da temperatura não foi significativa nos estudos realizados. Schmidt (2004) fez variações na aplicação do potencial elétrico e percebeu que a sugestão da aplicação de um gradiente elétrico igual a 1V/cm, indicada na literatura, não se mostrou válida para o solo em estudo. Os efeitos ocorridos devido ao “excesso” de potencial elétrico foram maior oxidação dos eletrodos, esgotamento de vários íons do solo rapidamente, grande aumento da acidez trocável do complexo sortivo e aumento da energia consumida por volume de solo tratado. Com isso, a voltagem aplicada foi igual a 10V, ou seja, 0,3 V/cm. A corrente aplicada média variou entre 0.776 e 0.901 mA/cm<sup>2</sup>.

A concentração maior ou menor do nutriente nos eletrólitos irá depender de sua polaridade durante o processo de migração iônica e do tipo de nutriente inserido no sistema.

As análises de óleos e graxas realizadas por Schmidt (2004) e Deotti (2005) indicaram o transporte de óleo do solo para os eletrólitos, mostrando a possibilidade de remoção do contaminante diretamente por eletro-osmose.

Deotti (2004) observou em seus experimentos que nas análises após a aplicação da eletrocinética com ensaios de 24 horas e após 40 dias, houve crescimento em duas ordens de grandeza na população de bactérias em relação à condição inicial. Esse aumento teve melhor desempenho para os ensaios com controle de pH, dando uma avaliação positiva para a bioestimulação via eletrocinética.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios eletrocinéticos, a técnica se apresentou viável e eficaz para uma futura aplicação *in situ* no local de estudo.

A proposta desta pesquisa consistiu na continuidade do estudo contemplando um projeto de implantação de um sistema de remediação controlado, com monitoramento, em ambiente laboratorial, porém em maior escala.

O modelo físico de laboratório foi construído e implantado no Setor de Geotecnia Ambiental do Laboratório de Geotecnia e seus resultados permitirão a extrapolação para uma futura implantação da tecnologia *in situ* em ambiente contaminado. A célula eletrocinética serviu como ferramenta essencial para o desenvolvimento do planejamento experimental da pesquisa através de análises prévias dos parâmetros a serem extrapolados.

A pesquisa visou um aprofundamento do conhecimento dos efeitos da técnica e aperfeiçoamento de sua aplicação *in situ*. As considerações sobre o projeto do modelo físico e o planejamento experimental serão discutidos no capítulo 5.

#### 4.4.2. OBJETIVO DOS ENSAIOS DA PRESENTE PESQUISA

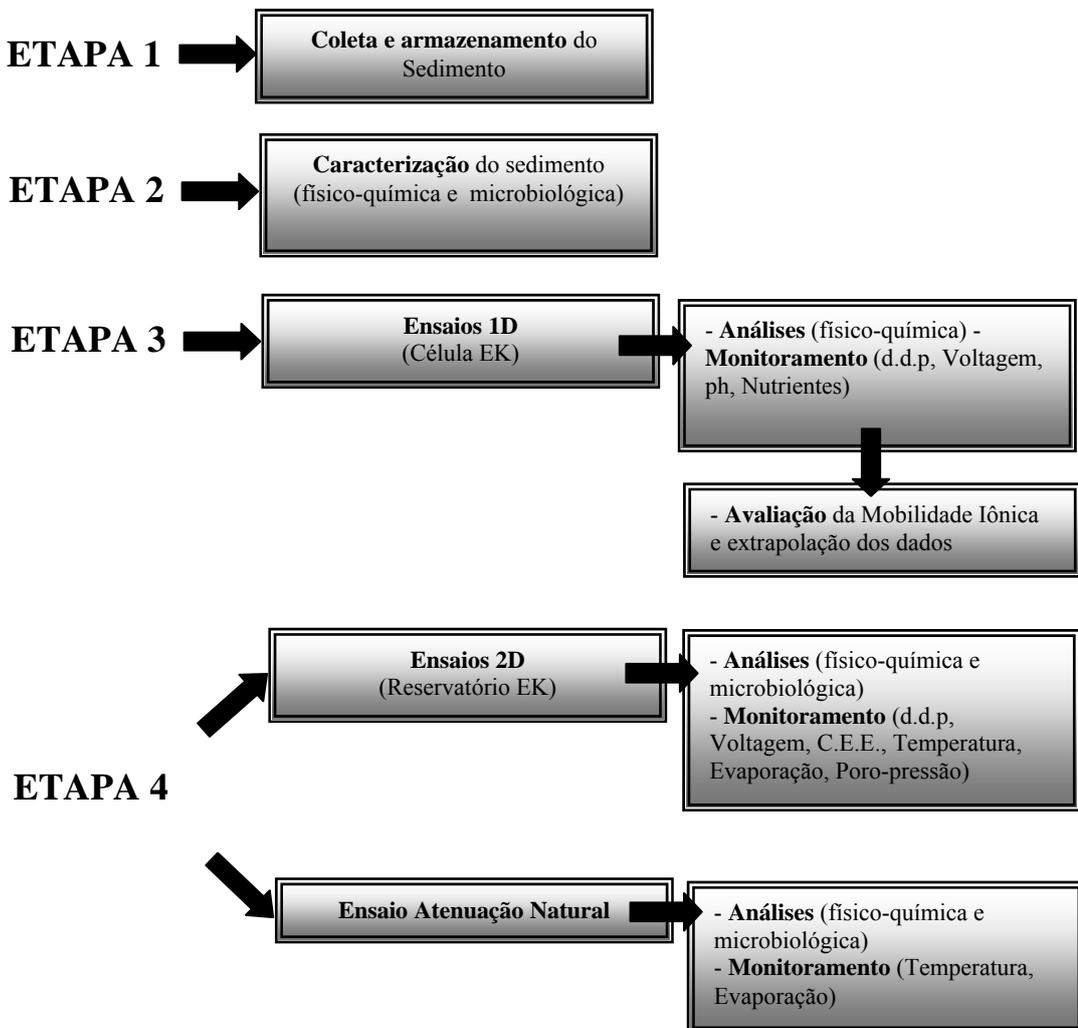
O planejamento experimental teve como objetivos:

- ✓ Avaliação do protótipo de uma nova configuração de aplicação da técnica utilizando uma malha metálica como anodo;
- ✓ Elaboração de uma metodologia de ensaio eletrocinético;
- ✓ Avaliação dos efeitos da técnica eletrocinética no solo, dentre os esperados: mudança de pH, produção de gases, condutividade elétrica específica (CEE),

potencial redox (Eh), limites de Atterberg, umidade ( $\omega$ ), temperatura, condutividade hidráulica ( $k_h$ );

- ✓ Avaliação da produção de subprodutos a partir do contaminante presente no solo, das substâncias inseridas (nutrientes) e da corrosão dos eletrodos;
- ✓ Avaliação da dessorção do contaminante da matriz do solo;
- ✓ Avaliação do transporte dos nutrientes por fenômenos eletrocinéticos;
- ✓ Avaliação do crescimento/sobrevivência da microbiota;
- ✓ Avaliação da taxa de degradação do contaminante (TPH) e;
- ✓ Avaliação da Atenuação Natural.

A Figura 4.12 representa as etapas do Programa Experimental.



Figuras 4.12 – Etapas do programa experimental.

#### *ETAPA 1 – COLETA E ARMAZENAMENTO DO SEDIMENTO*

Foi realizada a coleta do sedimento e armazenada em câmara úmida.

#### *ETAPA 2 – CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO*

Foram realizadas **Análises Físicas** (peso específico ( $\gamma$ ), índice de plasticidade ( $I_p$ ), limite de plasticidade ( $\omega_p$ ), limite de liquidez ( $\omega_L$ ), umidade ( $\omega$ ), condutividade hidráulica ( $k_h$ ), densidade dos grãos (Gs), granulometria, **Químicas** (metais (Ni e Fe), hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), pH (solo, líquido coletado e água intersticial extraída do solo), carbono ( $C_{\text{orgânico}}$ ), nitrogênio ( $N-NH_4^+$  e  $N-NO_3^-$ ), fósforo ( $P-PO_4^{3-}$ ), íon  $Cl^-$ , complexo sortivo ( $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Na^+$ ), matéria orgânica (MO), condutividade elétrica específica (CEE), potencial redox (Eh) e **Microbiológicas** (bactérias hidrocarbonoclásticas – BHCs).

#### *ETAPA 3 – ENSAIOS 1D (CÉLULA ELETROCINÉTICA)*

Foram realizados ensaios na célula eletrocinética para a avaliação dos parâmetros eletrocinéticos e transporte dos nutrientes ( $N-NH_4^+$ ,  $N-NO_3^-$  e  $P-PO_4^{3-}$ ) no sedimento.

#### *ETAPA 4 – ENSAIOS 2D (RESERVATÓRIO 2D PARA ELETROCINÉTICA E ATENUAÇÃO NATURAL)*

Foram realizados três ensaios concomitantes nos reservatórios 2D, sendo 2 com a aplicação da técnica eletrocinética e 1 para atenuação natural. Nos reservatórios onde houve a aplicação da eletrocinética foram avaliados os parâmetros eletrocinéticos e físicos, o transporte dos nutrientes injetados ( $N-NH_4^+$ ,  $N-NO_3^-$  e  $P-PO_4^{3-}$ ), o crescimento da população microbiana (BHCs) e a remoção do contaminante (TPH). Para o reservatório de atenuação natural houve o monitoramento dos parâmetros físicos, do crescimento da população microbiana e da remoção do contaminante.

## ***CAPÍTULO 5***

### ***DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA ELETROCINÉTICO 2D (EK)***

#### *5.1. INTRODUÇÃO*

Neste capítulo é descrito o desenvolvimento do sistema eletrocínético (EK) e sua implantação em ambiente laboratorial.

Os critérios usados para o projeto do modelo físico foram:

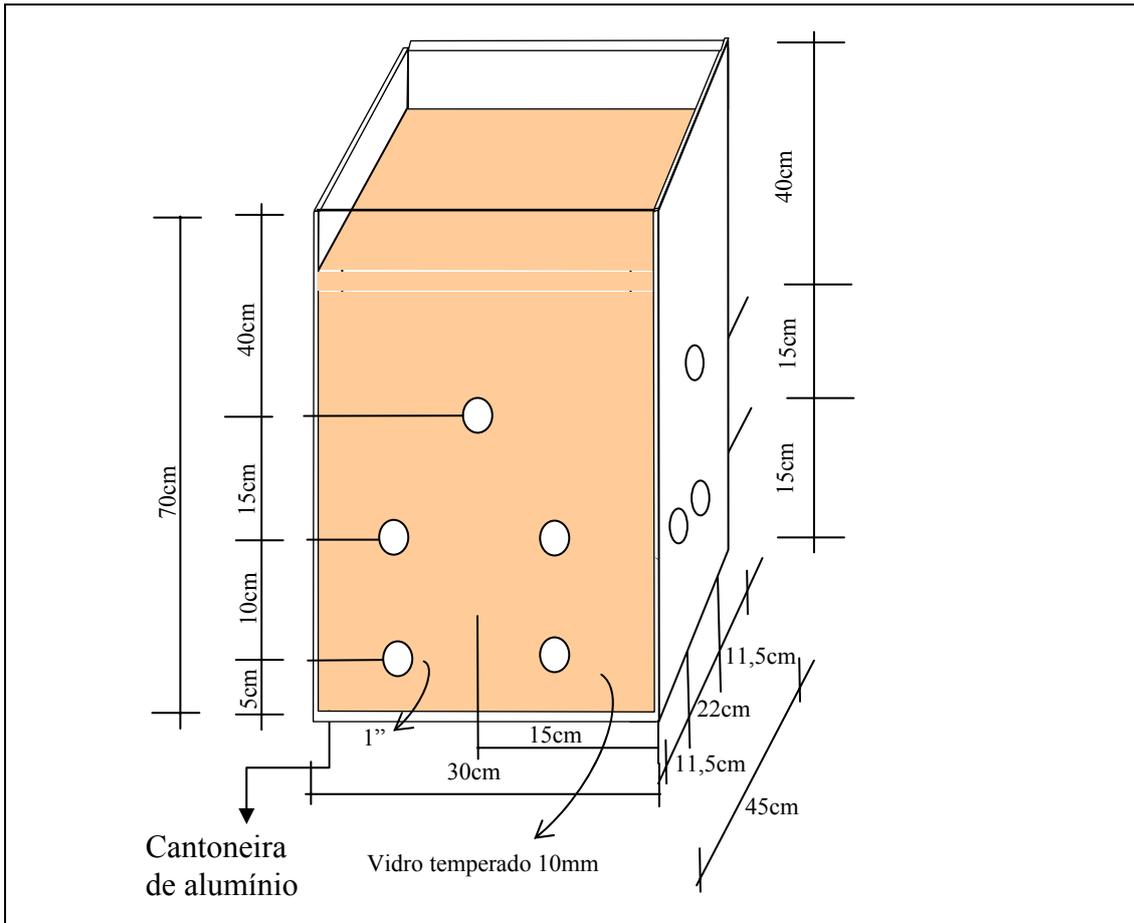
- As dimensões do modelo físico tentam representar a aplicação do campo elétrico em escala bidimensional (comprimento e profundidade);
- Não há aplicação de carga hidráulica, sendo o gradiente hidráulico considerado nulo;
- A voltagem é aplicada diretamente na amostra de solo;
- O monitoramento automatizado é feito ao longo do tempo para voltagem, corrente, poro-pressão e temperatura em pontos específicos da amostra de solo; e
- As coletas das amostras de solo e água para as análises físicas, químicas e microbiológicas são realizadas ao longo do experimento.

#### *5.2. EQUIPAMENTO E INSTRUMENTAÇÃO*

O sistema de remediação experimental consiste em três reservatórios, sendo um de referência para representar a atenuação natural, um sistema de aquisição de dados e uma fonte de aplicação de corrente contínua, que foram instalados em área isolada dentro do setor de geotecnia ambiental do Laboratório de Geotecnia (COPPE/UFRJ). Para a construção do sistema contou-se com o auxílio de recursos da FAPERJ (projeto APQ1 N° E-26 / 171.198 / 2005).

##### *5.2.1. MODELO FÍSICO (RESERVATÓRIOS)*

O modelo físico do experimento está representado na Figura 5.1.



(a) Projeto do reservatório.



(b) Reservatórios do ensaio eletrocinético.

Figura 5.1 – (a) Projeto do reservatório e (b) Reservatórios do ensaio eletrocinético.

Cada reservatório é constituído totalmente de vidro temperado incolor com 10 mm de espessura e dimensões de 45cm de largura, 70cm de altura e 30 cm de

profundidade. Possui 14 furações de 1", sendo 12 furos em todas as quatro faces do reservatório (3 furos por face) e 2 furos em uma das faces do reservatório (parte inferior), conforme Figura 5.2. Os furos foram vedados com “pistões” de PVC. As furações têm por finalidade a retirada de amostras durante o experimento e a instalação de instrumentação. O reservatório foi reforçado com uma estrutura metálica nos cantos das paredes e fundo (cantoneiras de alumínio), visando uma maior segurança no seu manuseio.

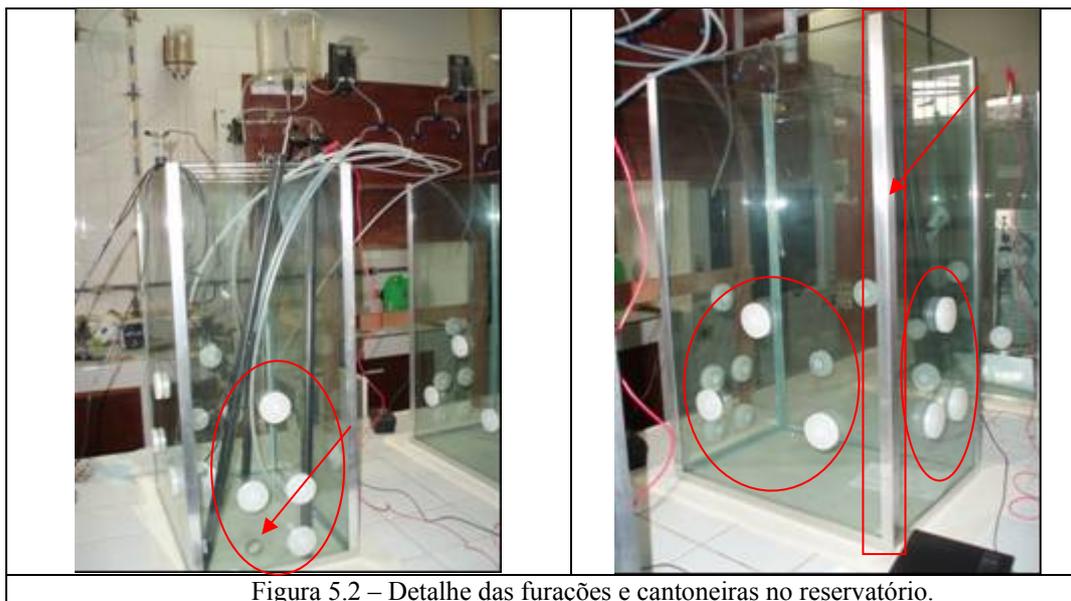


Figura 5.2 – Detalhe das furações e cantoneiras no reservatório.

A escolha do material do reservatório foi feita buscando permitir a visibilidade do processo, além de garantir o isolamento e a resistência às reações eletroquímicas decorrentes do ensaio. O modelo foi adaptado com o intuito de obter o maior número de parâmetros durante os ensaios. Foram construídos três reservatórios, sendo que em dois reservatórios foi aplicada a eletrocinética (REK1 e REK2) e o terceiro reservatório (RAT) foi considerado como referência para a avaliação apenas da remediação por atenuação natural.

### 5.2.2. ELETRODOS

Segundo Alshwabkeh, 2001, quanto menor o espaçamento entre eletrodos de mesma polaridade, maior a eficiência do processo, porém maior o custo. O número de eletrodos requeridos para uma aplicação tridimensional depende do espaçamento entre os eletrodos (anodo-anodo ou catodo-catodo) e seu arranjo espacial. Em geral para aplicações tridimensionais são utilizados arranjos buscando gerar fluxo axi-simétrico

(ou radial) em direção ao centro da amostra. A Figura 5.3 representa distribuições aproximadas dos campos elétricos aplicadas para casos tridimensionais (vista superior).

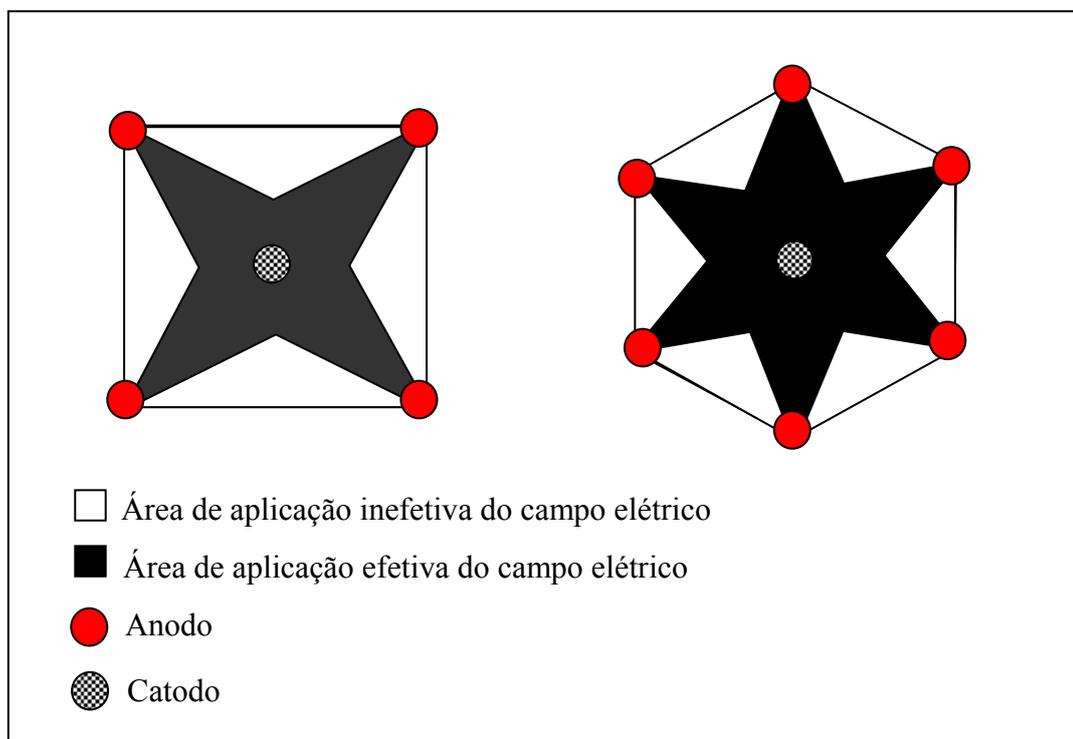


Figura 5.3 - Distribuições aproximadas dos campos elétricos aplicadas para casos 3D, vista superior (Alshawabkeh, 2001).

Vários tipos de eletrodos têm sido empregados na aplicação da técnica electrocinética, como: alumínio, latão, grafite, titânio e aço inox. A escolha dos eletrodos de aço inox foi devido à sua resistência à corrosão e boa condutividade elétrica. Além do tipo de eletrodo, seu arranjo dentro da massa de solo é de primordial importância para atingir a eficiência da aplicação do gradiente elétrico. A escolha dos eletrodos também sofreu influência dos estudos anteriores desenvolvidos em Mergulhão 2002, Schmidt, 2004 e Deotti 2005. O projeto do arranjo dos eletrodos também teve a contribuição do Professor Akram Alshawabkeh (Northeastern University) e consiste na seguinte configuração: quatro eletrodos e uma malha. Os eletrodos são de aço inox 316 e tem forma de barras circulares com 6mm de diâmetro e 75cm de comprimento (Figura 5.4). Os eletrodos foram inseridos em tubos de PVC de ½” de diâmetro e 75cm de comprimento. Os tubos possuem furações somente em uma das extremidades ao longo de 20cm e com diâmetro de 2mm cada. Esses tubos de PVC servem de poços eletrolíticos com função tanto para injeção de nutrientes como para a coleta de amostras. Suas furações distam 5cm entre si e têm por objetivo induzir o fluxo de íons pelo fundo

do tubo de PVC (que distam 20 cm entre si) ou poço eletrolítico do catodo. A Figura 5.4 mostra detalhes da malha e do eletrodo de aço inox e do tubo de PVC.

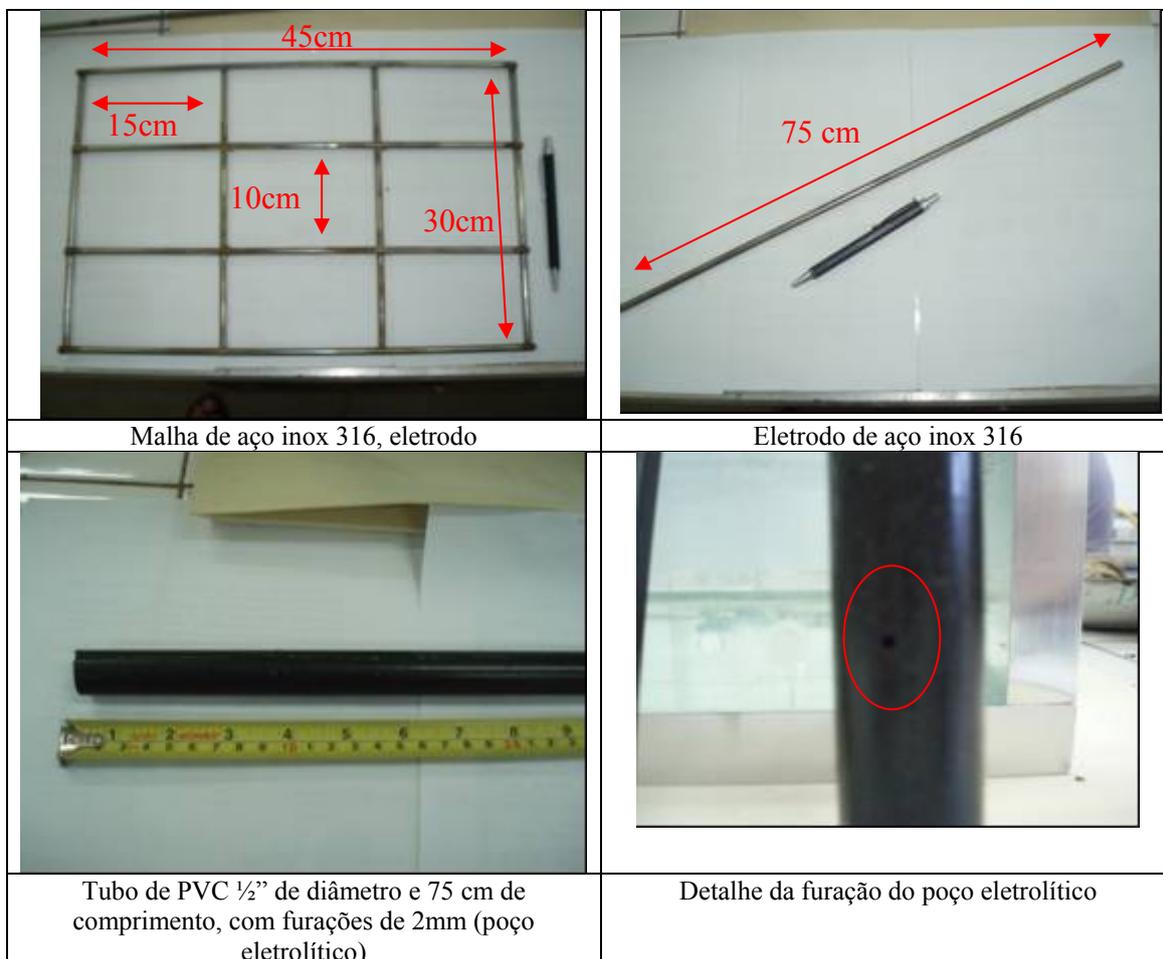


Figura 5.4 – Detalhes da malha e do eletrodo de inox e do poço eletrolítico.

A configuração dos eletrodos inclui as barras de aço inox (eletrodos) instaladas verticalmente e uma malha retangular de aço inox constituída de barras circulares de 2mm de diâmetro instalada horizontalmente. A configuração está representada nas Figuras 5.5(a) e (b) e 5.6 (a), (b) e (c), assim como o espaçamento entre a malha e os eletrodos.

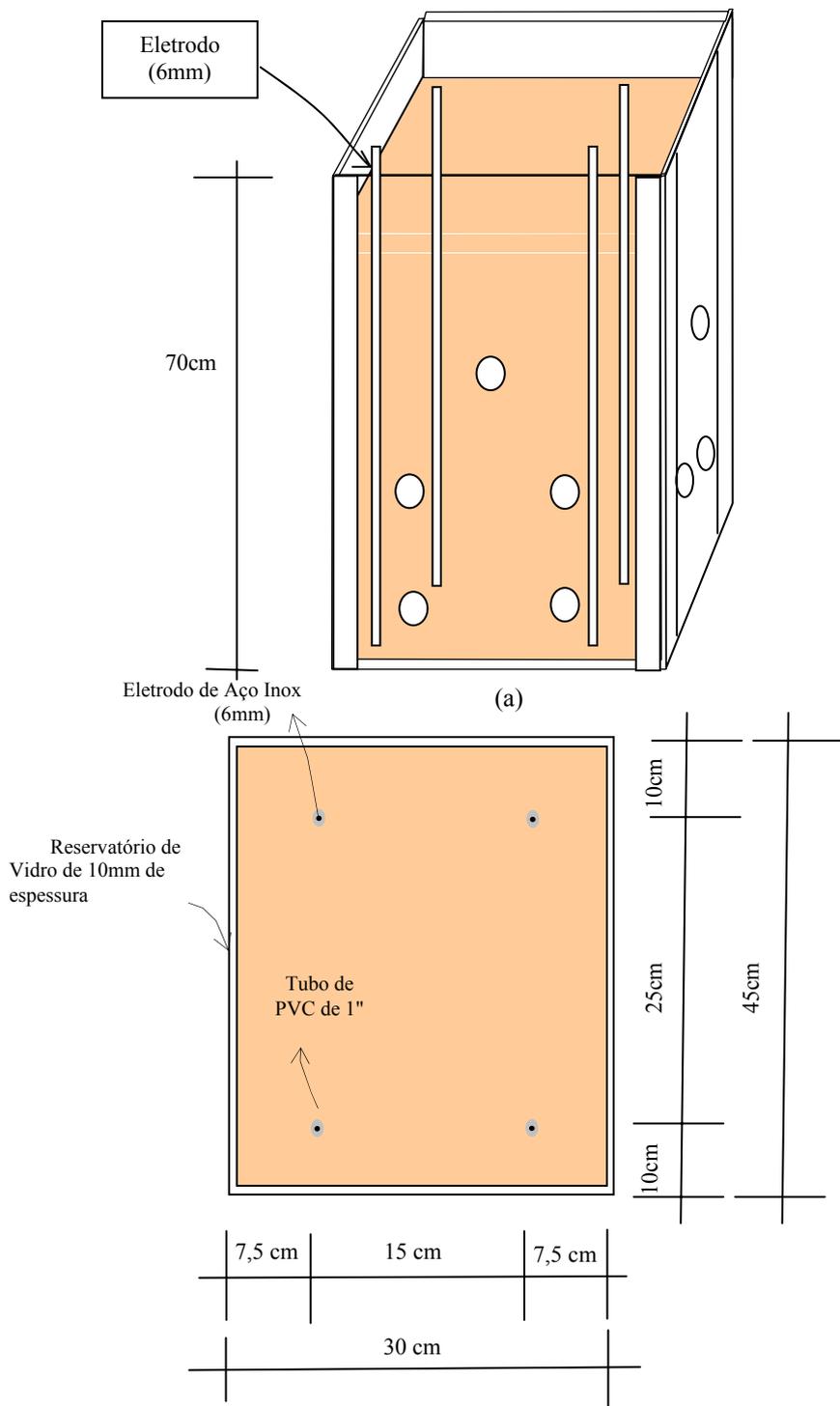
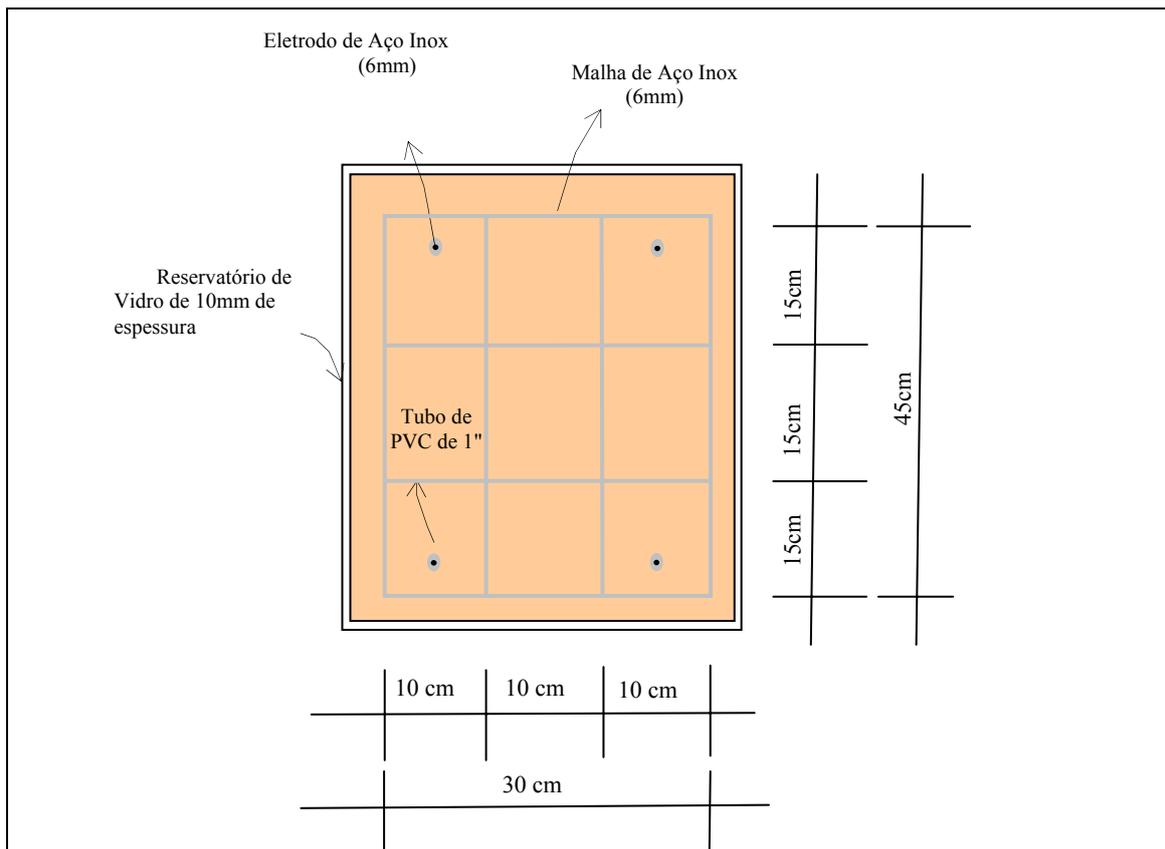


Figura 5.5 – Vista frontal (a) e superior (b) do reservatório com os eletrodos inseridos na amostra de solo.



(a) Vista superior da distribuição dos eletrodos e malha no reservatório.



(b) Vista superior do reservatório com 1 poço eletrolítico e a malha.

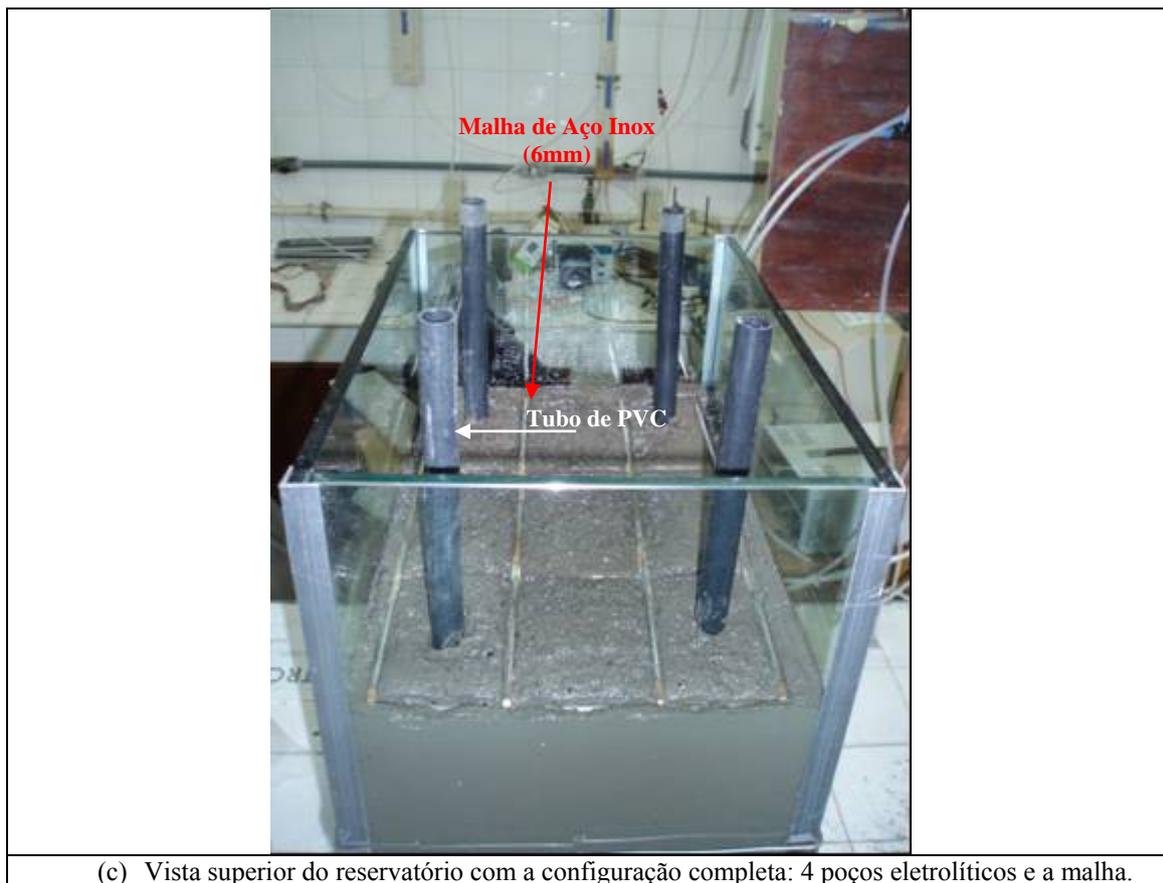
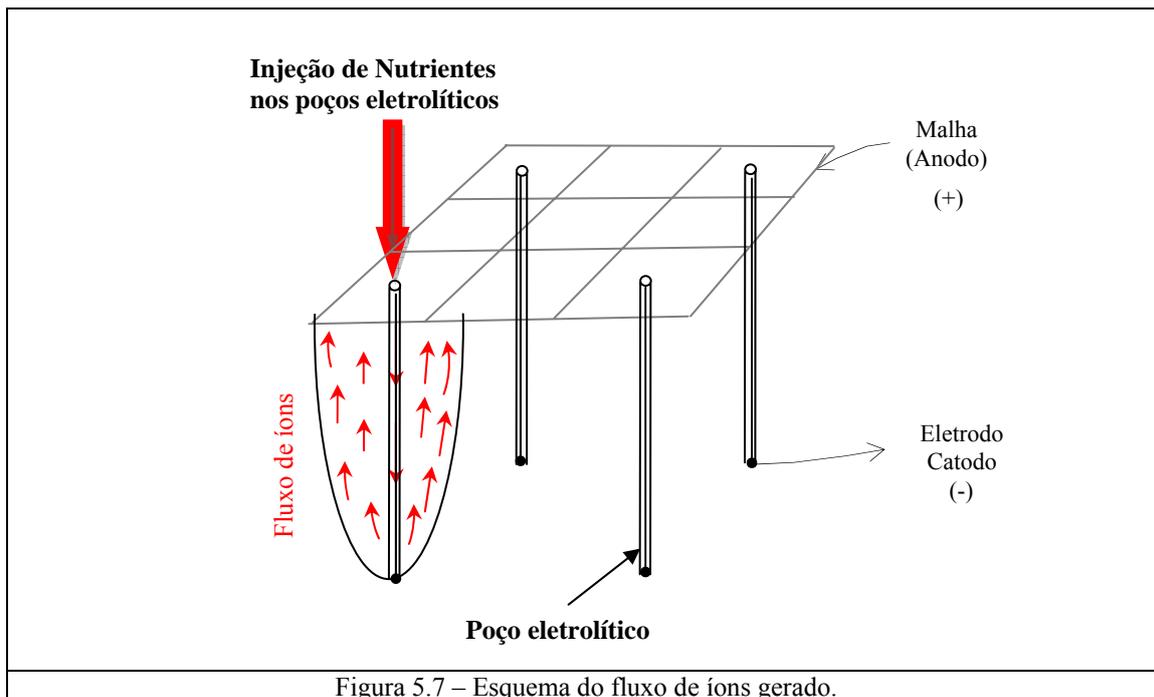


Figura 5.6 – (a) Vista superior da distribuição dos eletrodos e malha no reservatório, (b) - Vista superior do reservatório com 1 poço eletrolítico e a malha e (c) - Vista superior do reservatório com a configuração completa: 4 poços eletrolíticos e a malha.

A configuração dos eletrodos foi definida com o intuito de direcionar o fluxo de íons em uma porção maior de solo buscando uma maior eficiência na distribuição dos nutrientes injetados. Os nutrientes foram inseridos nos poços eletrolíticos (catodo) e após a aplicação da d.d.p ocorreu à migração em direção ao anodo (malha) fazendo com que houvesse uma maior abrangência na distribuição dos nutrientes na amostra. A Figura 5.7 representa um esquema do fluxo de íons gerado.



### 5.2.3. *VOLTAGEM A SER APLICADA*

Dois tipos de aplicações são mais comumente utilizadas: corrente constante ou voltagem constante. No modo voltagem constante, a voltagem é regulada para um determinado valor enquanto a corrente varia e tende a decrescer ao longo do tempo (Mergulhão, 2002). Para o modo corrente constante, a corrente é aplicada e então o que varia é a voltagem. Alshawabkeh (1994) afirma que no modo de corrente constante as reações de eletrólise nos eletrodos podem ser minimizadas e controladas. Foi aplicada neste estudo a voltagem constante.

A Diferença De Potencial (DDP) foi aplicada em voltagem constante através de uma fonte de alimentação MPL 3303 simétrica digital de 30V e 3A (MINIPA), conforme Figura 5.8.

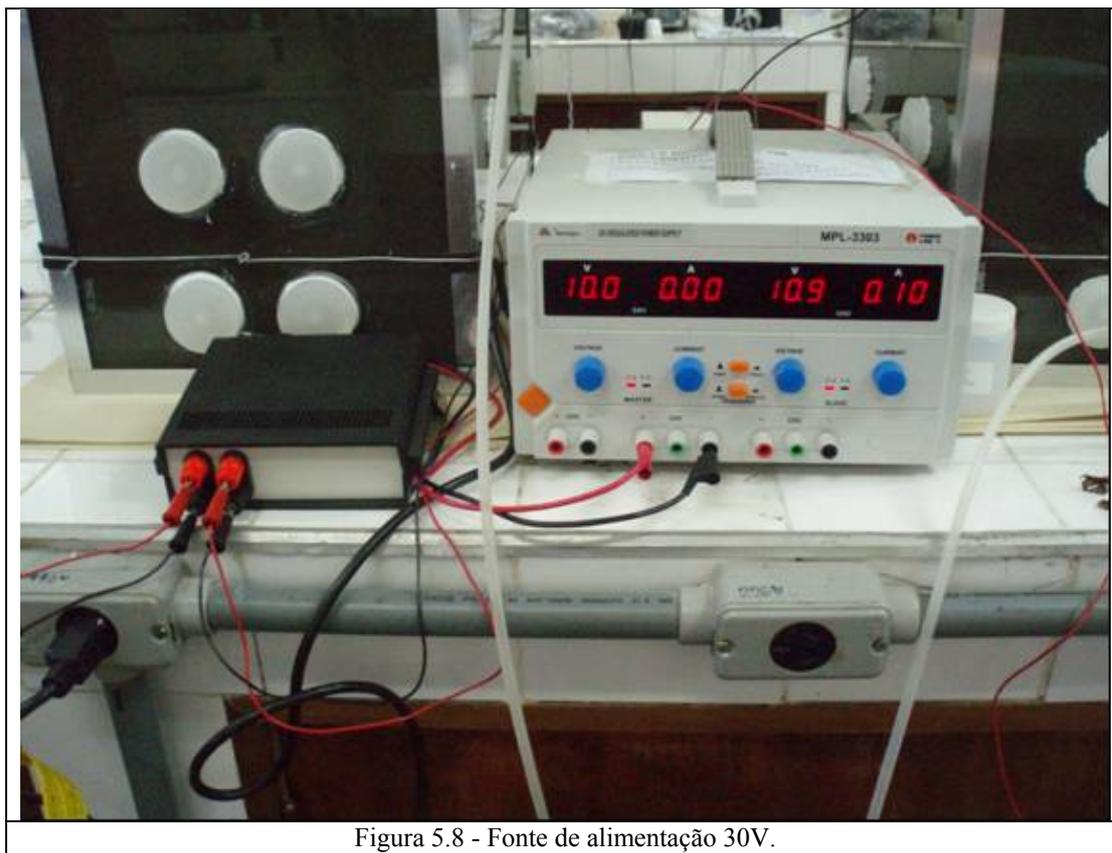


Figura 5.8 - Fonte de alimentação 30V.

#### 5.2.4. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O reservatório foi instrumentado para medições de temperatura, da voltagem e da poro-pressão. A Figura 5.9 representa um esquema do sistema eletrocínético e o conjunto: aquisição de dados e programa ambiental durante um ensaio.

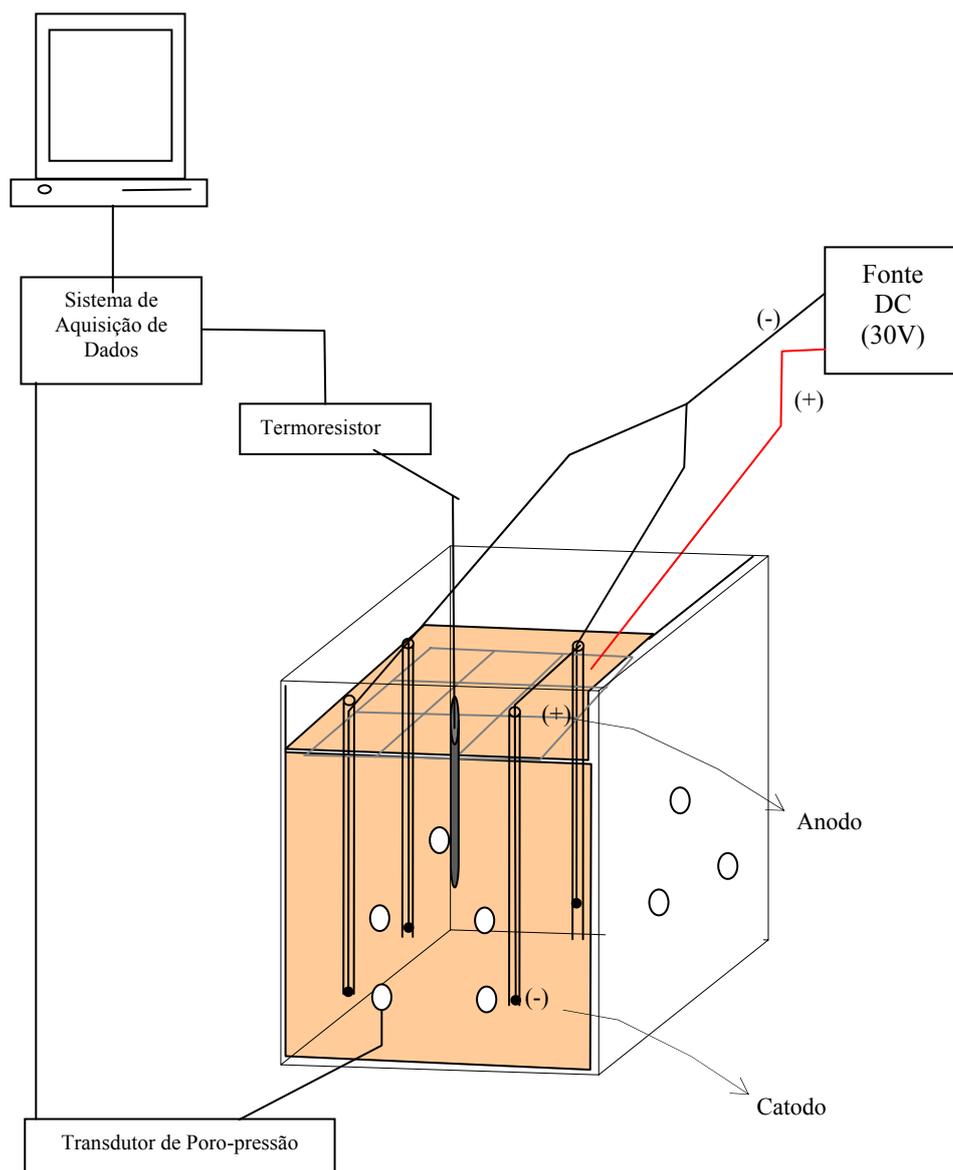


Figura 5.9. Esquema do Sistema Eletrocínético – Vista em Perspectiva.

#### 5.2.4.1. TEMPERATURA

A temperatura foi medida através de termoresistores PT100 simples com 6mm de diâmetro e 10cm de comprimento, Marca IOPE inseridos do solo (Figura 5.10 (a) e (b)). Os termoresistores possuem faixa de leitura de 0 a 100 °C.



Figura 5.10 – Termoresistor PT100, (a) detalhe do termoresistor e (b) termoresistor inserido no solo.

Os gráficos das Figuras 5.11 e 5.12 representam as curvas de calibração dos termoresistores.

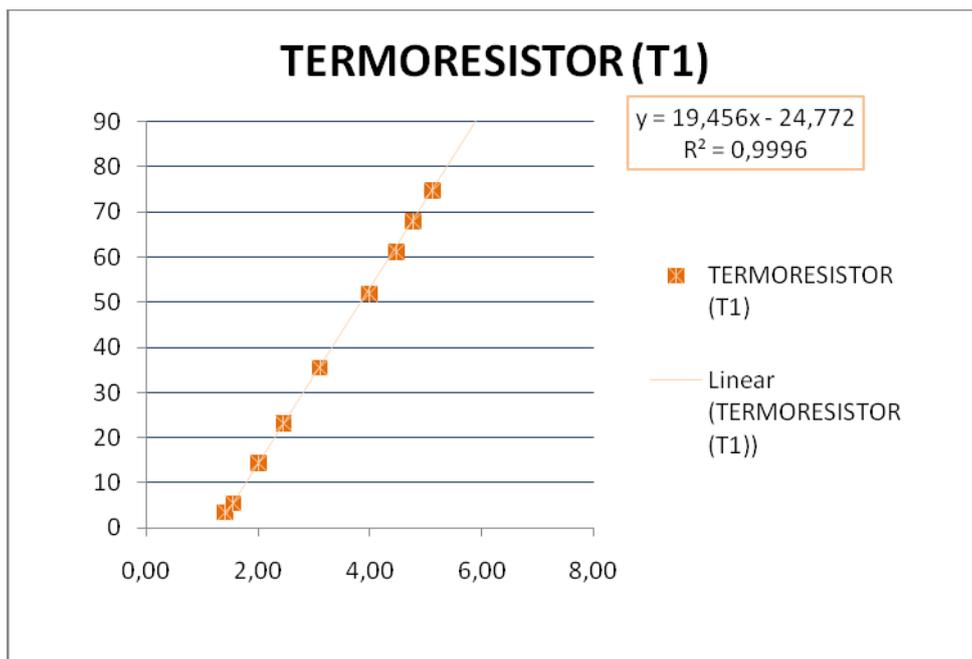


Figura 5.11 – Curva de calibração do termoresistor 1 do sistema de aquisição de dados do reservatório REK1.

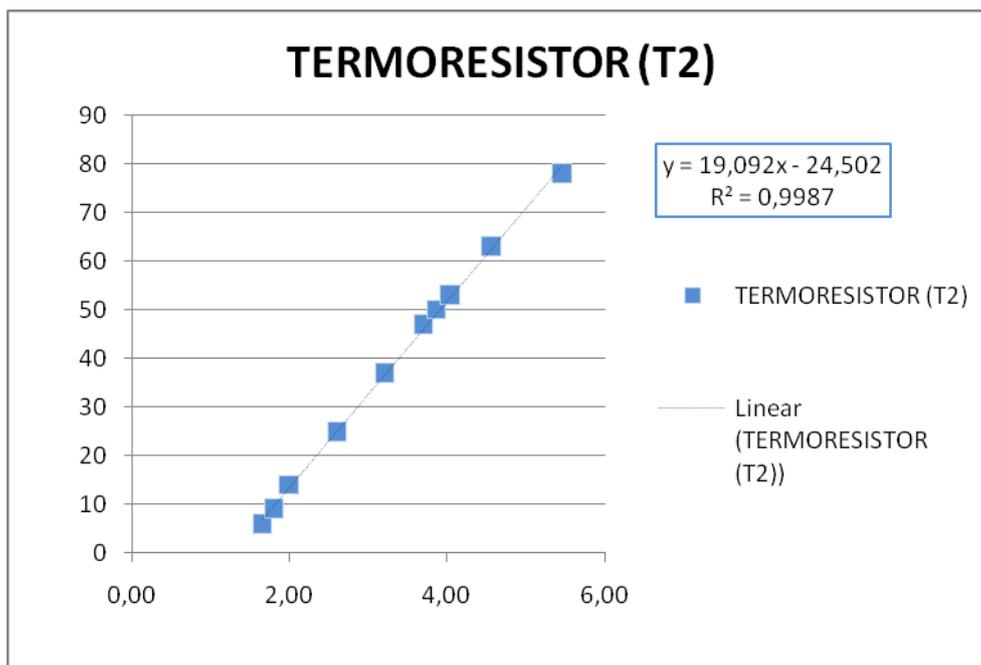


Figura 5.12 – Curva de calibração do termoresistor 2 do sistema de aquisição de dados do reservatório REK2.

Para a obtenção da curva de calibração dos termoresistores foi utilizado um termômetro digital com termostato de imersão tipo K com resolução de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , marca MINIPA, modelo MT-525.

#### 5.2.4.2. CORRENTE E VOLTAGEM

O monitoramento da voltagem foi obtido através de “pinos de voltagem” interligados ao sistema de aquisição de dados. Esses pinos são de material titânio com 13,5cm de comprimento e 1,5mm de diâmetro inseridos na superfície da amostra em três pontos (Figura 5.13). O titânio foi escolhido devido à sua alta resistência mecânica e também à corrosão. Os pinos foram identificados como PINO 1 (instalado entre os poços 3 e 4), PINO 2 (instalado entre os poços 1 e 3) e PINO 3 (instalado entre os poços 1 e 2).

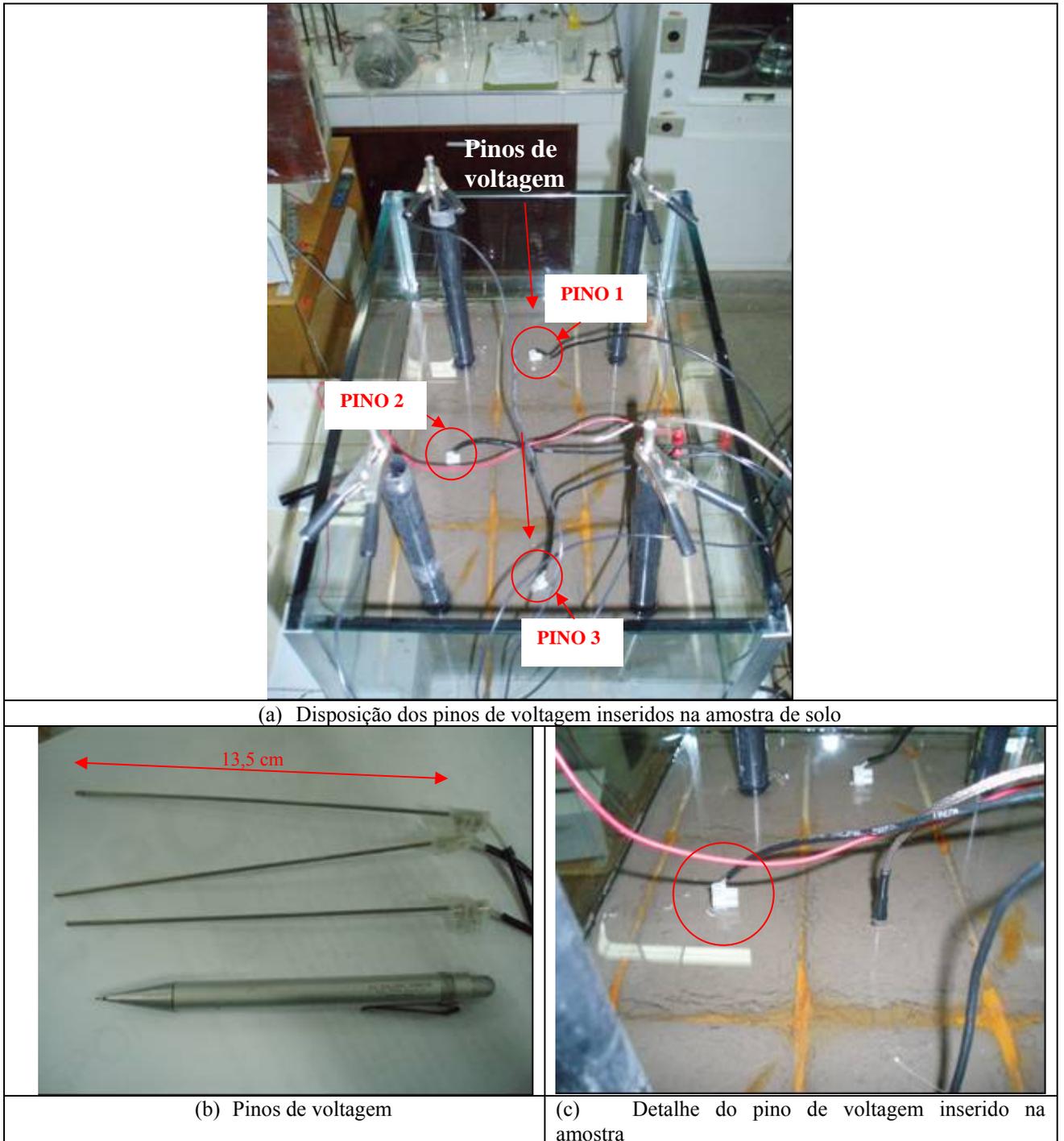


Figura 5.13 – (a) Disposição dos pinos de voltagem inseridos na amostra de solo, (b) pinos de voltagem e (c) detalhe do pino de voltagem inserido na amostra

#### 5.2.4.3. PORO-PRESSÃO

A poro-pressão foi medida através de transdutores de pressão instalados no reservatório. Os transdutores foram adaptados com componentes (cotovelo macho para mangueira, adaptador fêmea x macho, *oring* e peças de acrílico rosqueadas) nos reservatórios (Figuras 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17).

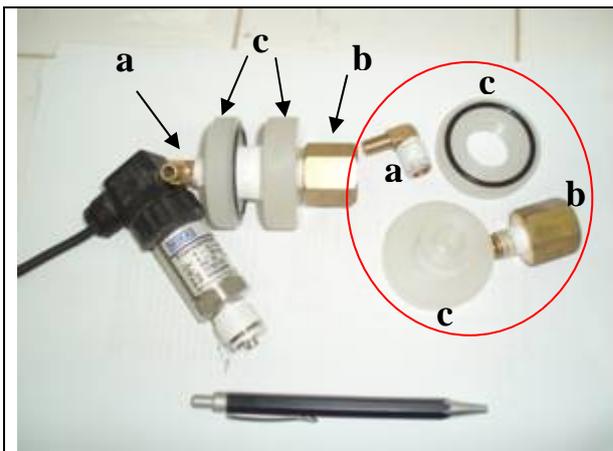


Figura 5.14 - Componentes do adaptador do transdutor (a) cotovelo macho para mangueira, (b) adaptador fêmea x macho e (c) peças de acrílico rosqueadas com *oring*.



Figura 5.15 - Adaptador do transdutor montado.



Figura 5.16 – Conjunto (transdutor de pressão + componentes de adaptação do reservatório).



(a) Vista superior do reservatório mostrando o adaptador do transdutor de pressão instalado ao fundo.



(b) - Conjunto adaptador + transdutor de pressão conectados ao reservatório.

Figura 5.17 – (a) Vista superior do reservatório mostrando o adaptador do transdutor de pressão instalado ao fundo e (b) Conjunto adaptador + transdutor de pressão conectados ao reservatório

Os transdutores de pressão são da marca Wika com capacidade de 0,1bar (transmissores S-10, 0,1bar, saída 1/2"). Os gráficos das Figuras 5.18 e 5.19 representam as curvas de calibração dos transdutores de pressão.

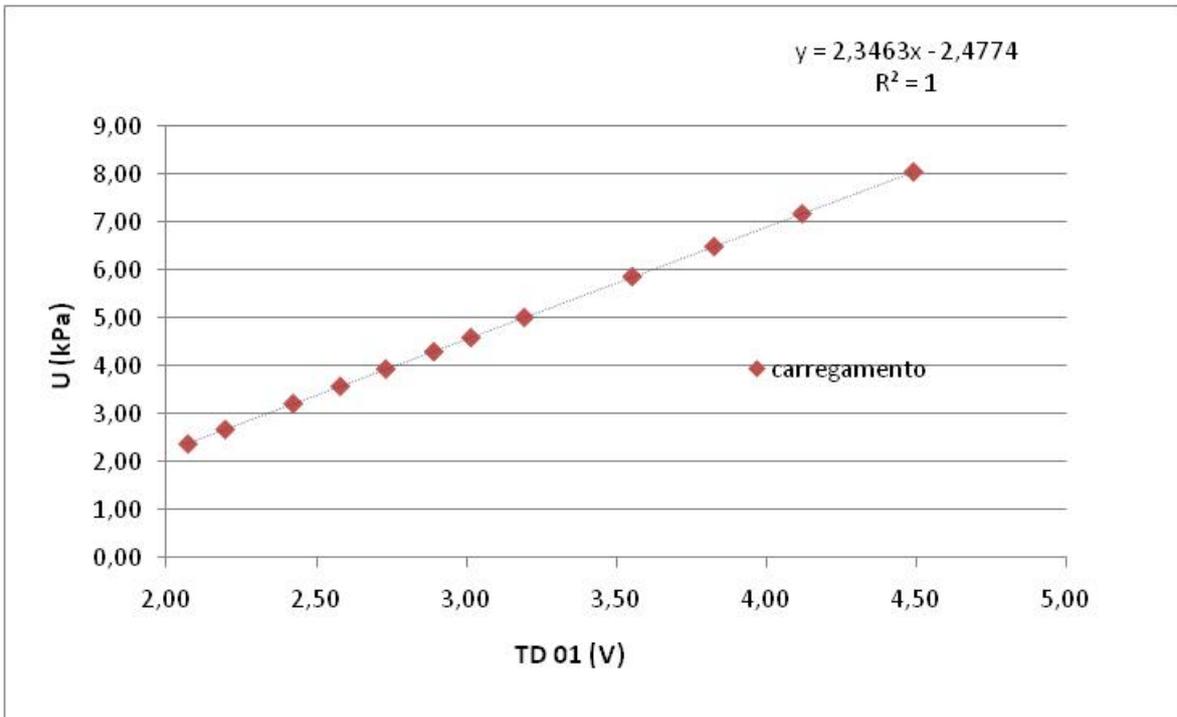


Figura 5.18 – Curva de calibração do transdutor de pressão 1 do sistema de aquisição de dados do reservatório REK1.

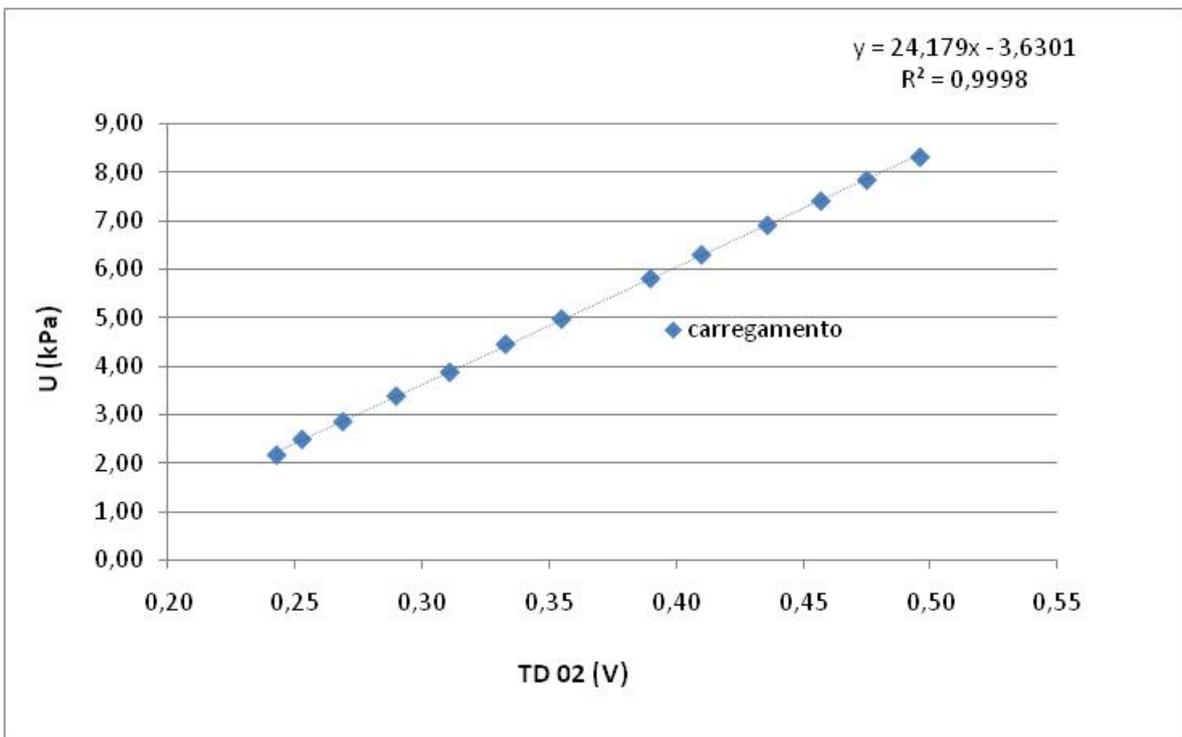
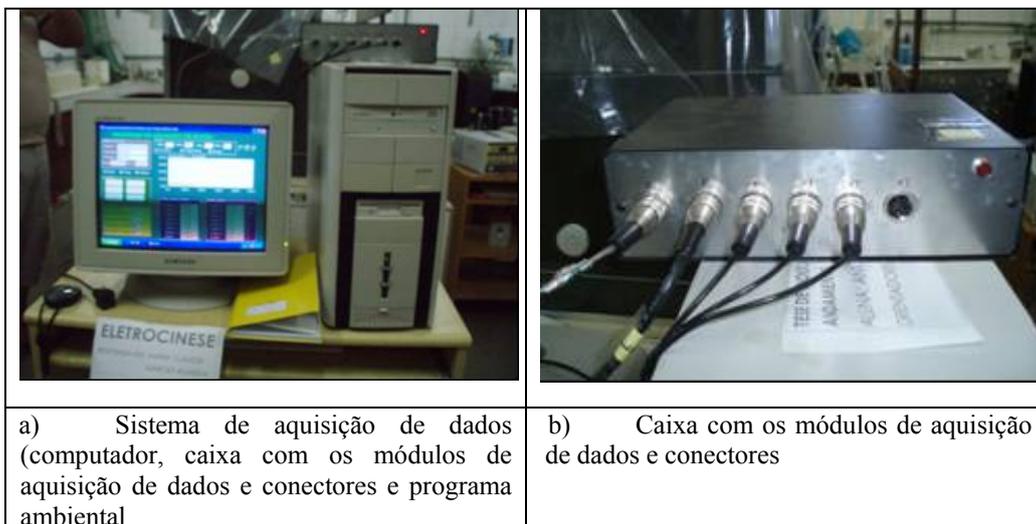


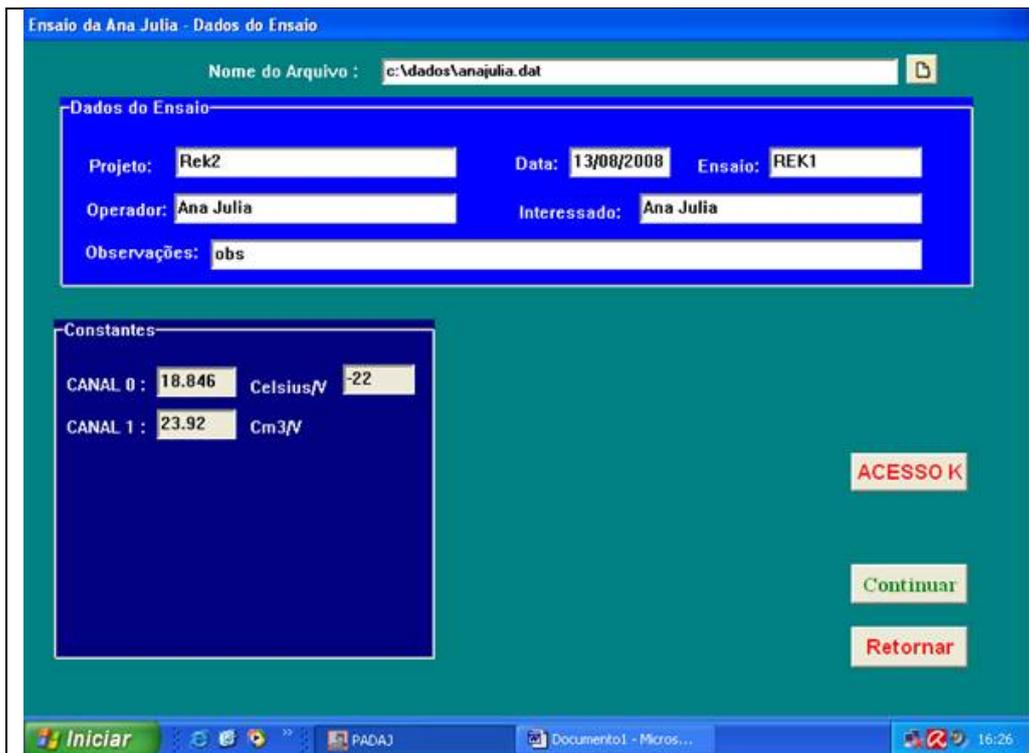
Figura 5.19 – Curva de calibração do transdutor de pressão 2 do sistema de aquisição de dados do reservatório REK2.

O sistema de aquisição de dados foi desenvolvido pelo Engenheiro Ricardo Gil do Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ. Este sistema é composto por um módulo de interface serial e dois módulos de aquisição de dados, os quais recebem informações de sensores da instrumentação e os transmitem a um computador. Os sensores são

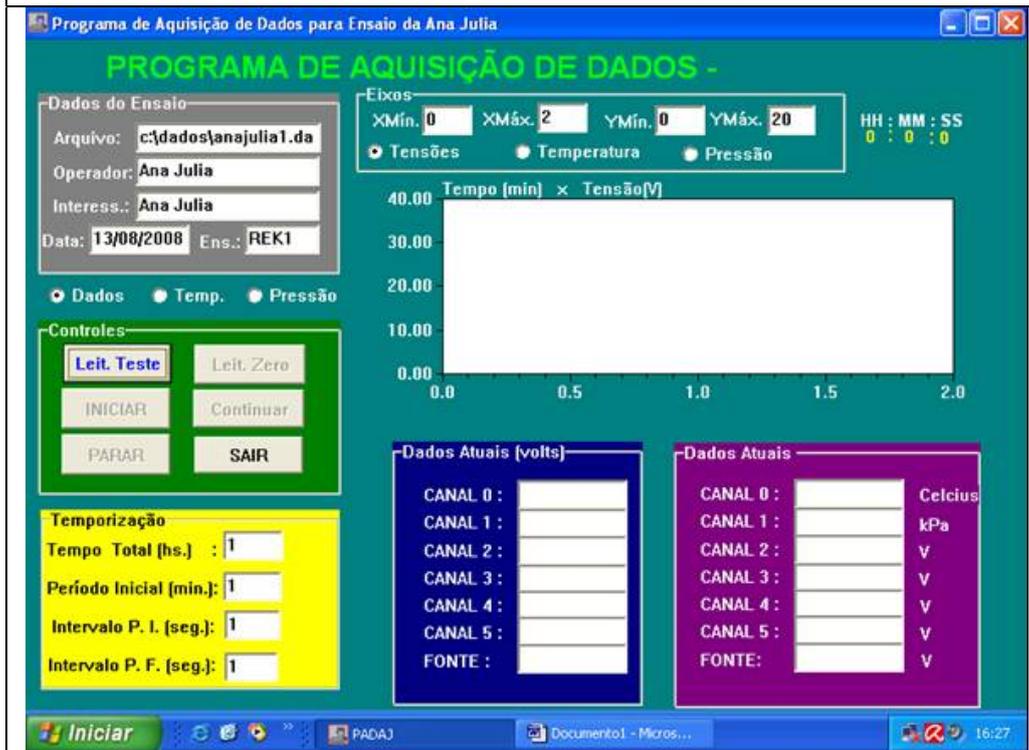
conectados aos módulos de aquisição de dados e acoplados em uma caixa. O módulo de interface serial é um conversor do tipo RS-232 para RS485 que converte os sinais adquiridos ao longo do tempo permitindo a entrada de dados no computador. Os módulos de aquisição de dados, de 16 bits, têm faixa de leitura de  $\pm 10$  volts e possuem seis canais de entrada cada um para monitorar os parâmetros automaticamente. Vale ressaltar que o sistema de aquisição de dados é realizado externamente, ou seja, não há a necessidade de instalação de uma placa interna, pois os dados são transmitidos ao computador de forma direta.

A Figura 5.20 (a), (b) (c) e (d) mostram o sistema de aquisição automática de dados composto pelo computador, pela caixa com os módulos de aquisição de dados e conectores e pelo programa de aquisição de dados (programa Ambiental).





(c). Tela de entrada de dados no programa



d) Programa de aquisição de dados - Ambiental

Figura 5.20. Sistema de aquisição automática de dados.

O programa possui um período de aquisição ajustável e transforma a leitura dos canais em volts nos valores dos parâmetros medidos, através de cálculos internos e

constantes de calibração determinadas e fornecidas pelo usuário. A Tabela 5.1 representa os canais e os parâmetros monitorados ao longo do ensaio.

Tabela 5.1 - Canais e os parâmetros monitorados ao longo do ensaio.

<b>Canal</b>	<b>Leitura</b>	<b>Unidade</b>
0	temperatura	( <sup>0</sup> C)
1	poro-pressão	(kPa)
2, 3 e 4	d.d.p aplicada na amostra	Volts (V)
5	d.d.p medida pela Fonte	Volts (V)
6	Não utilizado	

#### 5.2.4.4. PH

O monitoramento do pH foi realizado através de eletrodo, fitas colorimétricas e análises químicas.

## ***CAPÍTULO 6*** ***MATERIAIS E MÉTODOS***

### *6.1. INTRODUÇÃO*

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para a caracterização do solo e análises de monitoramento, assim como a descrição da metodologia empregada nos ensaios eletrocinéticos.

### *6.2. ANÁLISES FÍSICAS DO SOLO*

As análises físicas do solo foram realizadas no Laboratório de Geotecnia da COPPE.

#### *6.2.1. PARÂMETROS FÍSICOS*

Os valores de peso específico ( $\gamma$ ), índice de plasticidade ( $I_p$ ), limite de plasticidade ( $\omega_p$ ), limite de liquidez ( $\omega_L$ ), umidade ( $\omega$ ), condutividade hidráulica ( $k_h$ ), densidade dos grãos (Gs) e granulometria foram realizados de acordo com as normas NBR6508, NBR6459, NBR7180, ME093, NBR6457 e NBR7181 da ABNT.

### *6.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS*

Foram realizadas análises do solo, de líquidos coletados e da água intersticial extraída do solo para: pH, condutividade elétrica específica (CEE), potencial redox (Eh), metais (Ni e Fe), hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), carbono ( $C_{\text{orgânico}}$ ), nitrogênio (N- $\text{NH}_4^+$  e N- $\text{NO}_3^-$ ), fósforo (P- $\text{PO}_4^{3-}$ ),  $\text{Cl}^-$ , complexo sortivo ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ) e matéria orgânica (MO).

Todas estas análises foram realizadas no Setor de Química dos Solos do Laboratório de Geotecnia da COPPE segundo os métodos descritos no Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA. Exceção foram às análises de TPH, realizadas no Laboratório de Microbiologia Industrial II da Escola de Química da UFRJ. As análises e os métodos, assim como os equipamentos utilizados nas análises químicas da solução intersticial do solo e dos líquidos coletados estão apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Análises químicas realizadas nas amostras de solo, na solução intersticial do solo e líquidos coletados e os métodos e/ou equipamentos utilizados.

<b>Análise</b>	<b>Método / Equipamento</b>
<b>pH</b> das amostras sólidas	Medição realizada eletronicamente por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão solo: líquido (H <sub>2</sub> O e KCl 1N) na proporção 1: 2,5.
<b>pH</b> nas amostras líquidas coletadas e da água intersticial extraída do solo	Determinado por leitura direta através do potenciômetro marca Analion, modelo PM-606F, com eletrodo de vidro combinado, Analion, modelo V-620
Condutividade elétrica equivalente ou condutância elétrica específica ( <b>CCE</b> ) nas amostras líquidas coletadas	Determinada através de condutivímetro, marca Analion, modelo C-701, com célula de condutividade de constante igual a 1cm <sup>-1</sup>
Potencial redox ( <b>Eh</b> ) nas amostras líquidas coletadas	Determinado por Potenciômetro, Analion, PM606F, com eletrodo redox de platina modelo ROX674
Metais ( <b>Ni, Fe, Ca e Mg</b> ) nas amostras líquidas coletadas e na água intersticial extraída do solo	Medidos por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. Equipamento Perkin Elmer, modelo 720A
<b>Metais (Ni, Fe, Ca e Mg)</b> nas amostras sólidas	Amostra seca ao ar, passada na peneira 200, foi tratada com água régia a quente e o extrato analisado por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.
Carbono ( <b>C<sub>orgânico</sub></b> ) no solo	Utilizada amostra seca ao ar e passada na peneira 80 mesh. Determinado por oxidação com Dicromato de Potássio em meio sulfúrico a quente, usando Sulfato de Prata como catalisador, sendo o excesso de dicromato após a oxidação, dosado por titulação com solução padrão de Sulfato Ferroso Amoniacal, utilizando difenilamina como indicador.
Nitrogênio ( <b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> e <b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> ) nas amostras líquidas coletadas e na água intersticial extraída do solo	<b>Nitrogênio Amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>):</b> Potenciometria direta com eletrodo íon seletivo para amônia.  <b>Nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>):</b> Espectrofotometria na região do Ultravioleta com ácido clorídrico e leitura em 2 comprimentos de onda (220nm e 275nm).
<b>Cátions Trocáveis:</b> nas amostras sólidas	Os cátions adsorvidos são removidos por soluções de Cloreto de Potássio, Acetato de Cálcio e Ácido Clorídrico e posteriormente determinados por métodos volumétricos (Cálcio, Magnésio e acidez), por Espectrometria de Absorção Atômica (Alumínio) e por Fotometria de Chama (Sódio e Potássio).
<b>Fósforo Assimilável</b> nas amostras sólidas	Extraído com solução ácida e posterior formação de complexo fósforo-molibdico de cor azul obtido após redução do molibdato com ácido ascórbico e determinado no Espectrofotômetro a 660 nm.
Fosfato ( <b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b> ) nas amostras líquidas coletadas e na água intersticial extraída do solo	Medido por colorimetria, com formação do complexo fósforo-molibdico de cor azul obtido após redução do molibdato com ácido ascórbico e determinado a 660 nm em Espectrofotômetro Micronal, modelo B 343
Íon <b>Cl</b> nas amostras líquidas coletadas e na água intersticial extraída do solo	Determinado por titulação potenciométrica de precipitação, onde o cloreto é precipitado como Cloreto de Prata ao ser adicionado o titulante Nitrato de Prata.
Íon <b>Na<sup>+</sup></b> nas amostras líquidas coletadas e na água intersticial extraída do solo	Medidos através de fotometria de chama. Equipamento da Micronal, modelo B-262
Íons <b>Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup></b> nas amostras sólidas	Medidos através de Absorção Atômica. Equipamento Perkin Elmer, modelo 720
<b>Sais Solúveis</b> nas amostras sólidas	Determinação pela medição de cátions e ânions no extrato aquoso obtido da pasta de saturação: Condutividade determinada pelo condutivímetro de leitura direta, Na e K por fotometria de chama, Ca e Mg por absorção atômica, Sulfato por precipitação do sulfato de bário e determinação turbidimétrica, Cloreto por titulação potenciométrica com AgNO <sub>3</sub> , Carbonato e Bicarbonato por acidimetria.
Matéria Orgânica ( <b>MO</b> )	Determinada através da coleta de porções e amostras de solo seco em estufa por 24 horas a uma temperatura de 105°C e depois levadas a um forno de alta temperatura (mufla) por 6 horas a 400°C. As determinações

	obedeceram às recomendações do método por via úmida de gravimetria por incineração em mufla de Ball (1964) adaptado por Jackson (1982) & Ben-Dor & Banin (1984).
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH)	A concentração de HTP foi determinada através de espectrofotômetro de infravermelho (OCMA-350) por meio de irradiação para obter a absorvância na faixa de 3,38 a 3,50µm de comprimento de onda. A extração do óleo da amostra de solo seco foi realizada por meio de adição de um solvente S-316 feito a frio através de aparelho de ultrassom. A solução resultante da extração é filtrada em papel filtro n <sup>o</sup> . 40 com 2 gramas de sílica gel (60 a 200 mesh) e então submetida ao espectrofotômetro.

#### 6.4. ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

Foram realizadas análises microbiológicas no solo e nos líquidos coletados nos poços de monitoramento. A quantificação das bactérias hidrocarbonoclasticas (HBCs) foi realizada pelo método do Número Mais Provável (NMP), sendo os resultados expressos em NMP/g de solo.

Microrganismos com capacidade metabólica específica (tal como degradação de óleo), podem ser enumerados, baseando-se na sua habilidade de crescer num meio seletivo. O método de contagem, baseado no Número Mais Provável (Volpon *et al*, 1997), é adequado para a avaliação de microrganismos que crescem em substratos insolúveis em água, pois em meio sólido existe a dificuldade em se conseguir uma distribuição homogênea da fonte de carbono (Lima, 2004 em Deotti, 2005).

Este método utilizou para o crescimento dos microrganismos o meio mineral Bushnell Hass, mostrado na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Composição do meio mineral líquido utilizado

Componentes	Concentração (g/L)
Sulfato de magnésio	0,2
Cloreto de cálcio	0,02
Fosfato de potássio monobásico	1
Fosfato de potássio dibásico	1
Nitrato de amônia	1
Cloreto Férrico	0,05

Após a extração dos microrganismos, adicionava-se 0,1 mL de alíquota das diluições em solução salina (NaCl 0,9%) nos poços das placas de multi-poços (Figura 6.1) contendo 1,7 mL de meio mineral. Neste momento era adicionado, aproximadamente, 10 µL de óleo cru como única fonte de carbono e energia. Incubavam-se as placas por sete dias a 30°C, fazendo, após esse período, a verificação visual de degradação de cada poço, comparando o poço sem inóculo, considerando-se

positivo qualquer poço que apresentasse alteração do halo de óleo. Os resultados foram analisados com auxílio da tabela de NMP para cinco tubos, sendo os resultados expressos em NMP/g de solo seco.

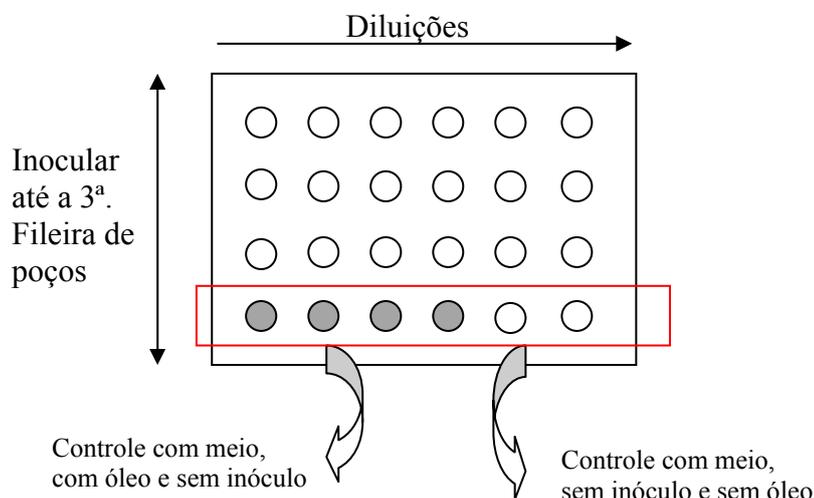


Figura 6.1 – Esquema de diluições na placa de multi-poços.

#### 6.5. SOLO EM ESTUDO - SOLO SERGIPE (SS)

O solo de Sergipe (SS) é proveniente de uma área de exploração da Petrobrás e vem sendo objeto de estudo na COPPE desde 2001 em projeto CTPETRO e em dissertações de Mestrado (Souza, 2002; Deotti, 2005) e teses de Doutorado (Schmidt, 2004).

A área em estudo é uma área de exploração da Petrobrás e a exploração dessa área já ocorre há aproximadamente 37 anos. Atualmente possui 1500 poços em operação. A fonte de contaminação local é decorrente de vazamentos ocorridos nos dutos de transporte do óleo produzidos, os quais se encontravam deteriorados pelo tempo. A área é permanentemente alagada, tendo um período mais seco três meses por ano. É delimitada parcialmente pelos aterros de acesso, havendo uma comunicação com os rios locais. Schmidt (2004) e Souza (2002) observaram diferenças entre os níveis d'água em épocas de cheia e seca devido ao movimento dos rios ao longo do dia. A vegetação predominante é arbustiva e há a presença de árvores secas e manchas de óleo. A Figura 6.2 mostra a contaminação do local na época das investigações para o projeto.

Óleo em suspensão



Árvores secas e manchadas de óleo



Figura 6.2 - Contaminação do local estudado (Souza 2002; Schmidt, 2004).

As amostras do SS foram acondicionadas em oito bombonas plásticas estéreis com aproximadamente 80kg cada no local da extração, enviadas à COPPE e armazenadas na câmara úmida do Laboratório de Geotecnia Prof. Jacques de Medina. Foram coletados aproximadamente 640 kg de solo. A coleta das amostras para esta pesquisa foi realizada cinco anos após a amostragem utilizada por Souza (2002) e Schmidt (2004).

### 6.5.1 METODOLOGIA DO ENSAIO

#### 6.5.1.1. ENSAIOS PRELIMINARES – ENSAIO 1D

Foram realizados ensaios preliminares na célula eletrocinética 1D com o intuito de extrapolação dos dados para os reservatórios 2D. Dentre os objetivos dos ensaios temos: avaliação da mobilidade iônica das soluções injetadas, avaliação da DDP e corrente aplicada, avaliação do pH e umidade do corpo de prova antes e após o final do ensaio. Os ensaios tiveram duração de 48 horas. A Tabela 6.3 representa um resumo dos ensaios realizados.

Tabela 6.3. Ensaios eletrocinéticos realizados na célula 1D.

Ensaio	Duração (horas)	Amostra	Solução
EK1D3	48	SS	2g NaCl/L
EK1D4		SS	2,388g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /L
EK1D5		SS	2,388g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /L
EK1D6		SS	2g NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> /L
EK1D7		SS	2g NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> /L

As soluções, e suas concentrações, introduzidas nos eletrólitos foram escolhidas baseadas nos estudos de Schmidt (2004) e Deotti (2005) e de acordo com sua polaridade foi introduzida no catodo ou no anodo. Em todos os ensaios foi introduzida a solução de cloreto de sódio (2g/L) para a recirculação dos eletrólitos (catodo e anodo). Imediatamente após o início do ensaio a solução nutriente foi introduzida no catodo. Nos ensaios EK1D4 e EK1D5 foi introduzida uma solução de fosfato de sódio diabásico (2,388/L) enquanto que nos ensaios EK1D6 e EK1D7 foi introduzida uma solução de nitrato de amônio (2g/L).

O procedimento do ensaio foi baseado nos estudos anteriores conforme já mencionado no capítulo 4. A amostra de solo foi misturada mecanicamente com água destilada em uma bandeja até atingir um teor de umidade equivalente a 1,25 vezes o seu limite de liquidez ( $\omega_L$ ). Após a homogeneização, a mistura (solo+água destilada) era disposta em camadas na parte central da célula e moldada, através de compactação por um sistema de peso morto com auxílio de um pistão verificando-se visualmente a eliminação dos vazios deixados pelo processo de moldagem (Figura 6.3)

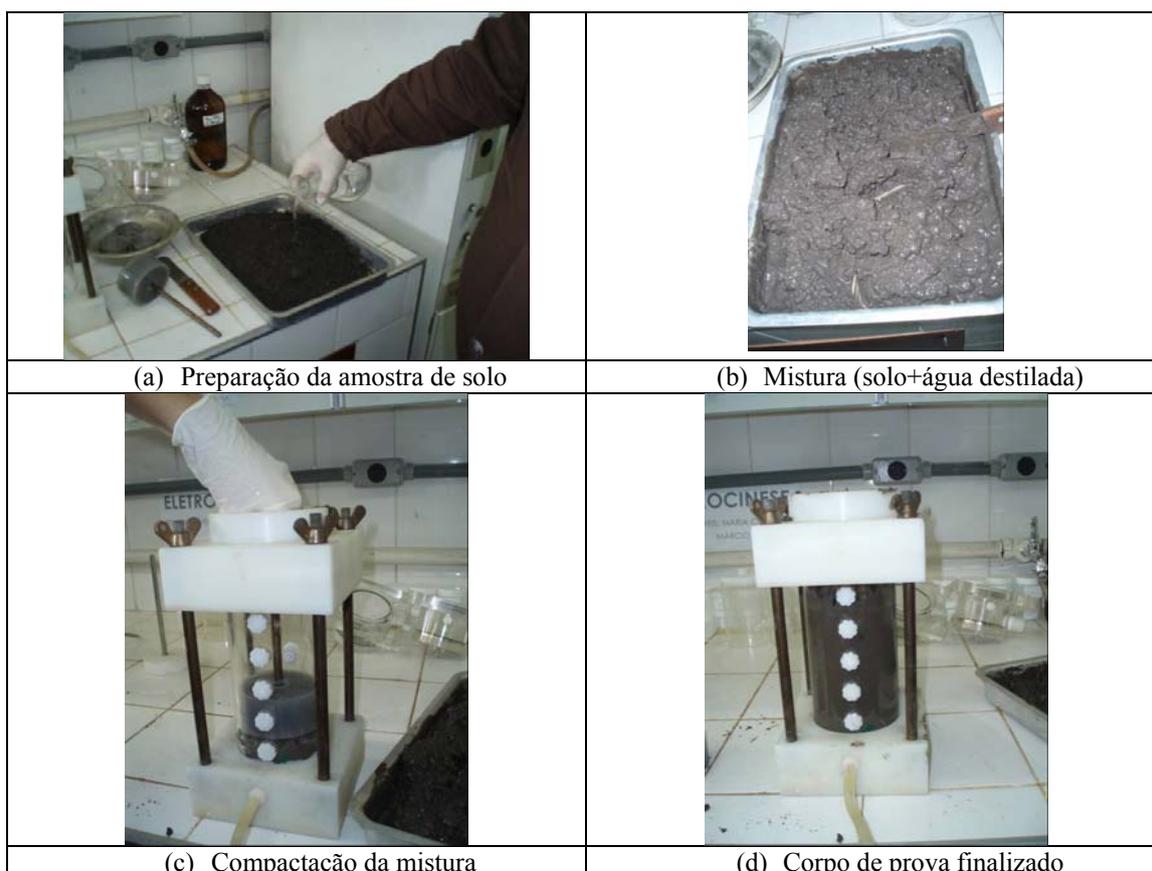


Figura 6.3 – Etapas de preparação do corpo de prova do ensaio eletrocinético na célula 1D.

O conjunto parte central da célula + mistura era pesado após o seu preenchimento com um volume pré-estabelecido o que atingia aproximadamente 820g para 602,71 cm<sup>3</sup> (Figura 6.4).

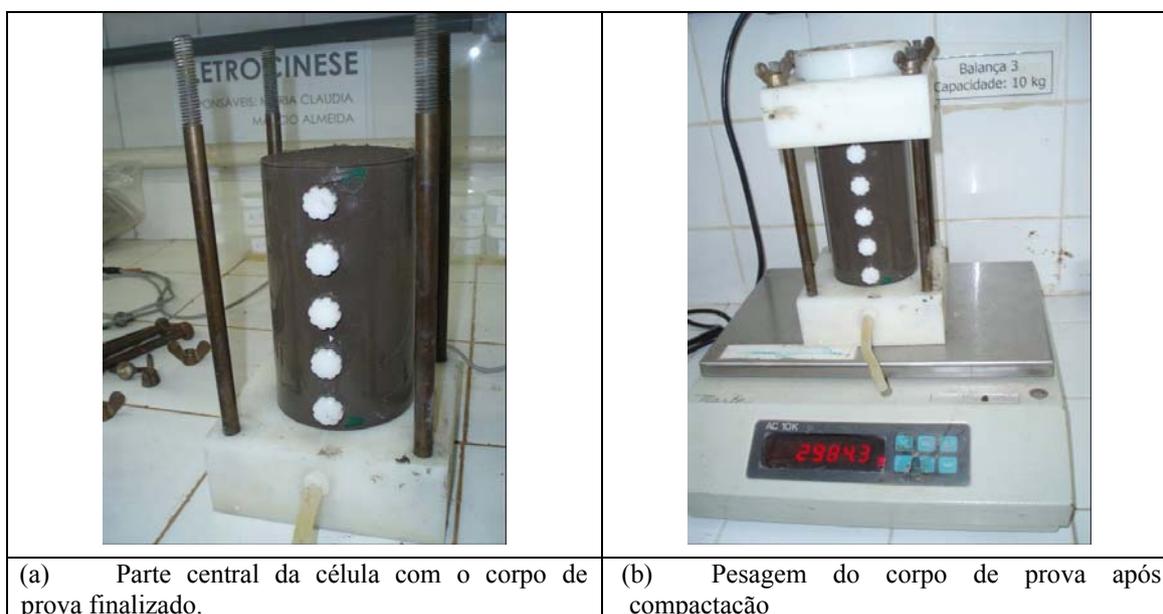


Figura 6.4 – Corpo de prova finalizado (a) e sua pesagem (b) antes e após o ensaio eletrocinético.

O controle da repetibilidade das condições iniciais das amostras foi realizado através da pesagem do corpo de prova após sua compactação, medição da umidade, determinando-se assim o peso específico, o índice de vazios, e o grau de saturação do mesmo. (Tabela 6.4).

Tabela 6.4 – Parâmetros físicos das amostras de solo antes do ensaio.

Ensaio	Solução	Peso Corpo de Prova	$\omega$	$\gamma_0$	$\gamma_d$	n	e	S
		(g)	(%)	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/cm <sup>3</sup> )			
EK1D3	NaCl	825,4	134,6	1,37	0,58	0,74	2,90	105,7
EK1D4	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	829,3	137,2	1,38	0,58	0,75	2,92	106,9
EK1D5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	831,5	136,8	1,38	0,58	0,74	2,90	107,2
EK1D6	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	827,6	130,1	1,37	0,60	0,74	2,81	105,3
EK1D7	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	824,8	137,8	1,37	0,58	0,75	2,95	106,2

Com o corpo de prova moldado a célula eletrocinética era montada e os eletrólitos preenchidos com uma solução (nutriente). As Figuras 6.5 e 6.6 mostram a célula eletrocinética 1D e o ensaio montado, respectivamente.



Figura 6.5 - Célula eletrocinética 1D montada

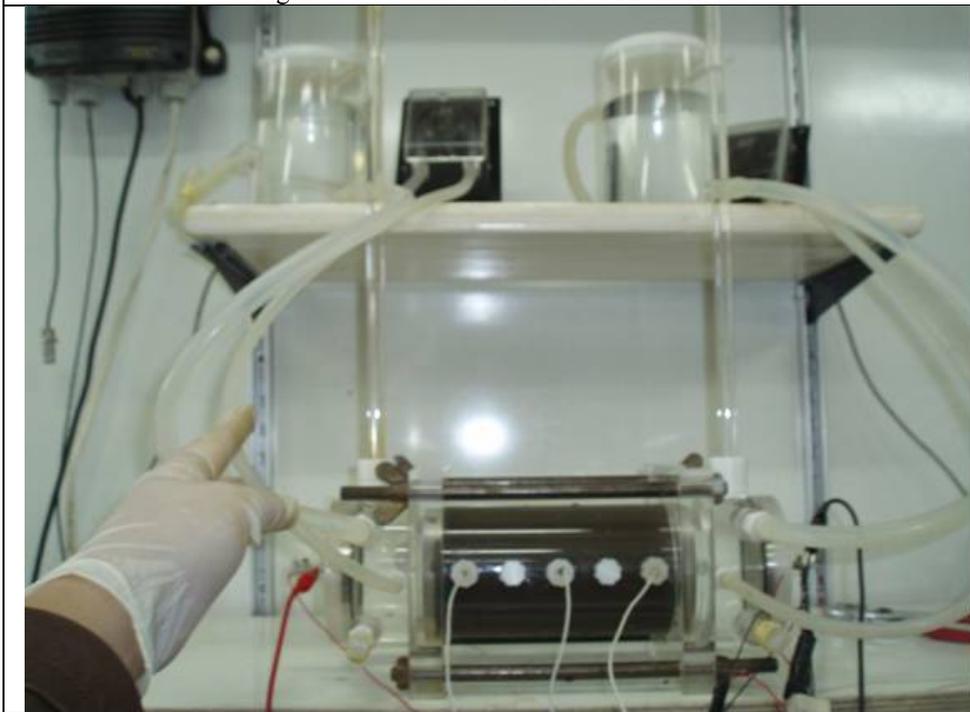


Figura 6.6 –Ensaio eletrocinético montado

A célula possui um sistema de aquisição de dados que permite monitorar simultaneamente diversos parâmetros ao longo do tempo, conforme já descrito anteriormente no capítulo 4, porém para esse estudo foi utilizado apenas o monitoramento dos parâmetros elétricos (corrente e voltagem); O potencial elétrico foi monitorado em apenas três pontos ao longo da amostra de solo (Figura 6.6).

O pH nos eletrólitos foi medido manualmente em tempos pré-determinados, assim como a análise química das soluções dos eletrólitos e da água intersticial das amostras finais da mistura.

A Figura 6.7 mostra as amostras coletadas ao longo do ensaio.



Figura 6.7 – Amostras coletadas ao longo do ensaio eletrocinético.

Ao final dos ensaios o corpo de prova era retirado da parte central da célula com auxílio de um pistão e então fatiado em três partes denominadas como fatia 1 (próxima ao anodo, fatia 2 (parte central da amostra) e fatia 3 (próxima ao catodo), conforme Figura 6.8 (a) e (b).

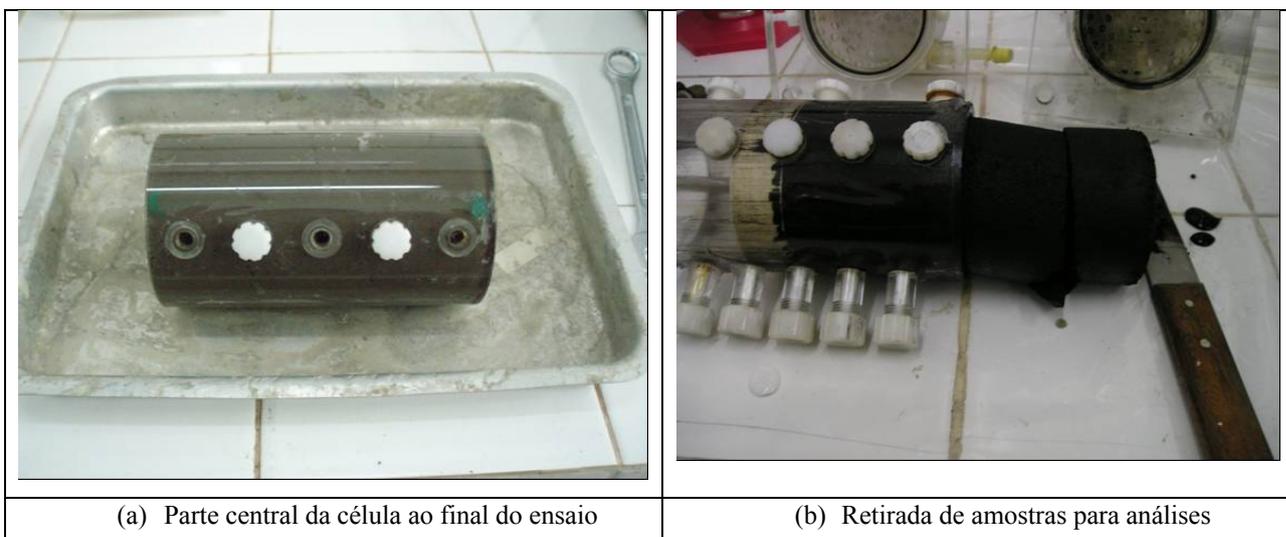


Figura 6.8 – (a) Corpo de prova após o término do ensaio eletrocinético e (b) retirada de amostras para análise.

Essas amostras fatiadas eram homogeneizadas separadamente e levadas para a realização das análises de pH, umidade e íon de interesse. A medição do íon de interesse foi feita na água intersticial através da extração em prensa eletrônica com velocidade controlada para cada amostra. A Figura 6.9 mostra o procedimento de extração das amostras líquidas da água intersticial do solo através de prensa automática ou sistema utilizando bomba a vácuo.



(a) Prensa automática



(b) Detalhe do pistão



(d) Sistema de extração via bomba de vácuo



(c) Amostra acondicionada no funil de porcelana



(e) Funil acoplado no recipiente de vidro

Figura 6.9 – Procedimento de extração de amostras líquidas da água intersticial do solo através de prensa automática ou sistema utilizando bomba a vácuo.

### 6.5.1.2. ENSAIO DE ESTANQUEIDADE DOS RESERVATÓRIOS 2D

Foram realizados previamente ensaios de estanqueidade nos reservatórios para identificar possíveis pontos de vazamentos durante o experimento (Figura 6.10). Os reservatórios foram preenchidos com água gradativamente com uma mangueira até atingir a borda do reservatório por um período de uma hora. O ensaio de estanqueidade foi satisfatório e não houve vazamentos.



(a) Vista lateral do reservatório



(b) Vista frontal do reservatório

Figura 6.10 – Ensaio de estanqueidade dos reservatórios.

Os reservatórios foram preenchidos com solo orgânico (SS), o qual possui umidade média atual de 80,49%. A umidade de campo desse solo é de aproximadamente 260,0%, o que representa perda da mesma durante o manuseio no processo de coleta, transporte e armazenamento do solo.

Buscando uma uniformidade na amostra para o ensaio o solo foi retirado das bombonas, destorroado e misturado em porções de 25 kg para facilitar sua homogeneização. Os sacos foram identificados e foi realizada uma nova medição de umidade (Figura 6.11).

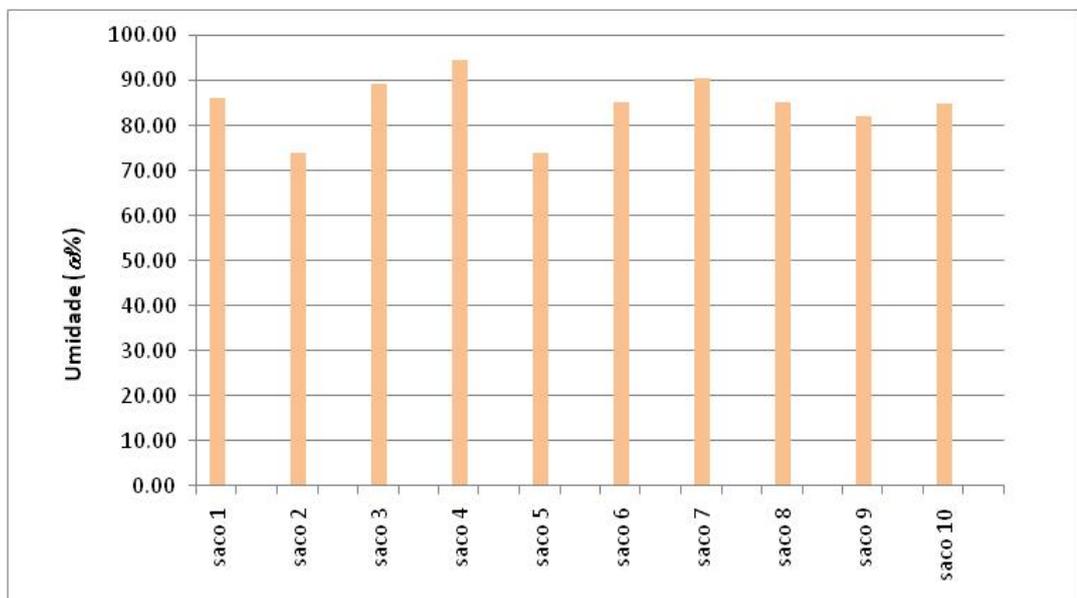


Figura 6.11 – Determinação de Umidade Inicial.

A partir desses dados foi calculada a quantidade de água a ser acrescentada no solo para atingir sua saturação, buscando reproduzir, na medida do possível, as condições *in situ*. O solo então foi homogeneizado em três etapas com água destilada em porções, sendo retirado dos sacos até atingir a umidade desejada. Foram preenchidos três reservatórios sendo 1 para a avaliação da atenuação natural e 2 para a aplicação da técnica eletrocínética.

A partir desse ponto os reservatórios foram preenchidos em camadas de 10cm onde cada camada foi compactada em estágios através de um soquete com 6,675kg e 30 golpes por camada.

A metodologia de compactação foi elaborada a partir dos dados de umidade e densidade de campo,  $\omega = 260,3 \%$  e  $\gamma_s = 2,273 \text{ g/cm}^3$ . O volume a ser preenchido foi de  $0,067\text{m}^3$  de solo + água, volume este estipulado pelas dimensões do reservatório para uma altura aproximada de 50cm. Desta forma, foi calculado um peso de solo e um volume de água a ser acrescentado para obter uma massa de solo com os valores de umidade e densidade desejados.

Vale ressaltar que as condições do experimento são específicas e não há referência para tal. O tipo de solo e a tentativa de representar a situação de campo também influenciaram na metodologia, buscando evitar a presença de caminhos preferenciais de fluxo e proporcionando assim um rearranjo adequado dos grãos.

Para cada etapa de homogeneização foi realizada a medida de umidade para garantir a uniformidade do corpo de prova (Figura 6.13).

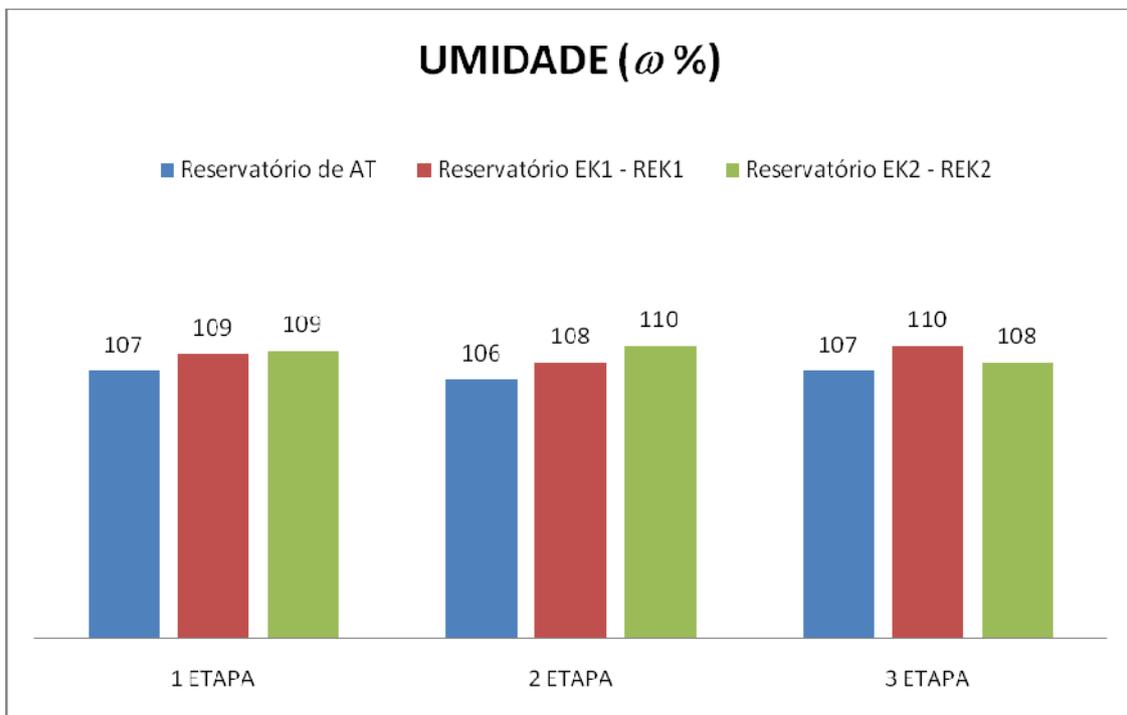


Figura 6.13 – Determinação de Umidade final.

Percebe-se no gráfico da Figura 6.13 que foi atingida uma umidade inicial satisfatória para garantir a saturação do corpo de prova. Não foi possível calcular o grau de saturação, pois não foi determinado o índice de vazios da amostra devido a dificuldades de manuseio do volume final da amostra. Porém após atingir o volume final de cada reservatório, verificou-se que o nível d'água da amostra encontrava-se acima da superfície da mesma, sugerindo assim, sua saturação (Figura 6.14).



Figura 6.14 - Vista frontal do reservatório mostrando o nível d' água na superfície da amostra.

As camadas apresentaram similaridade entre si mostrando a eficiência do método utilizado para a moldagem do corpo de prova. A Tabela 6.5 mostra os dados obtidos de cada reservatório.

Tabela 6.5 – Dados obtidos nos reservatórios após a moldagem do corpo de prova.

Descrição	RESERVATÓRIOS		
	REK1	REK2	RAT
<b>Peso específico do solo (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,34	1,36	1,35
<b>Altura da 1ª. Etapa (cm)</b>	17,5	17,0	16,5
<b>Altura da 2ª. Etapa (cm)</b>	35,0	34,0	31,0
<b>Altura da 3ª. Etapa (cm)</b>	55,0	54,0	53,0
<b>Volume final do reservatório (cm<sup>3</sup>)</b>	66.991,60	65.773,57	64.555,54

Foram realizados cinco estágios para a confecção do corpo de prova:

- Destorroamento (o solo foi destorroado para melhorar sua homogeneização e com isso foram retirados fragmentos de conchas, folhas e raízes, os quais poderiam causar o surgimento de caminhos preferenciais de fluxo no interior da amostra).
- Pesagem (o solo foi pesado em porções de 25kg para facilitar sua homogeneização)
- Armazenamento (o solo foi armazenado em sacos, os quais foram lacrados com intuito de preservar sua umidade inicial. Foram retiradas três amostras de cada saco para a análise de umidade)
- Homogeneização da mistura solo + água (a homogeneização ocorreu em 3 etapas com 1 saco de 25kg e 15 litros de água destilada para cada

etapa. O peso total da mistura foi de aproximadamente 90kg para cada reservatório).

- Compactação do solo em camadas (a mistura (solo + água) foi acondicionada no reservatório em camadas de 10cm cada e em seguida era compactada com um soquete de ferro com 6,675kg com 30 golpes por camada com altura de queda aproximada de 10cm. Foram realizadas 3 camadas).

As Figuras de 6.15 a 6.20 representam os estágios de compactação durante o preenchimento dos reservatórios.

### 1º. Estágio

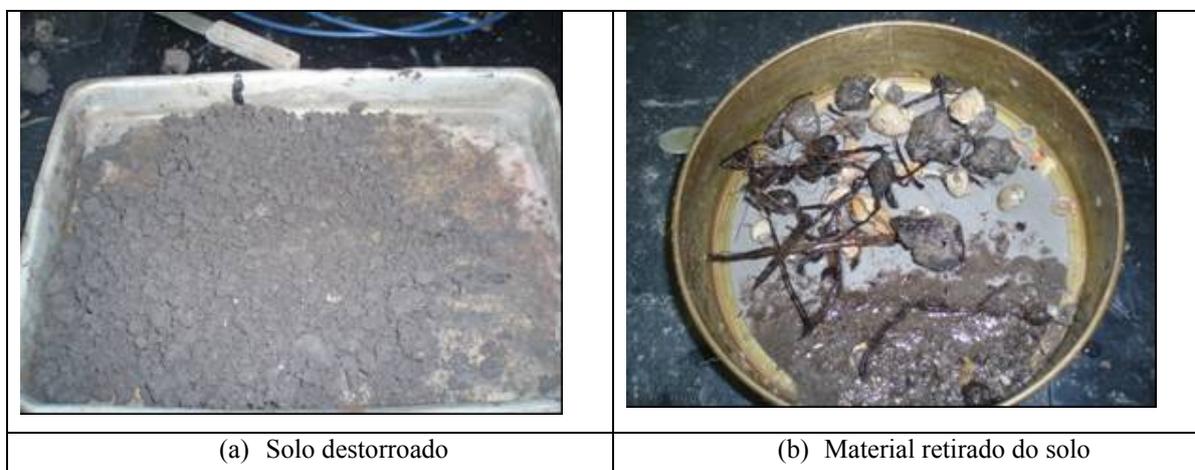


Figura 6.15 – (a) Solo destorroado e (b) Material retirado do solo

### 2º. Estágio

### 3º. Estágio



Figura 6.16 – (a) Pesagem do solo e (b) Armazenamento do solo em sacos de 25kg.

4º. Estágio



(a) Misturas das porções de solo para a umidificação



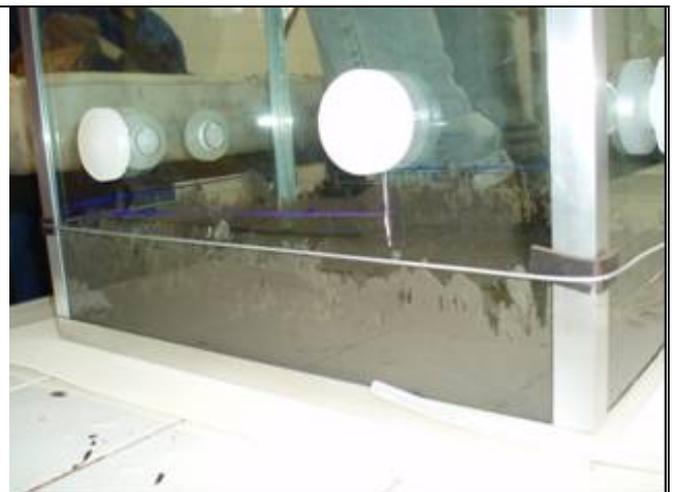
(b) Mistura: solo + água

Figura 6.17 – (a) Misturas das porções de solo para a umidificação e (b) Mistura: solo + água

5º. Estágio



(a) Início da etapa de compactação – soquete



(b) Primeira etapa

Figura 6.18 – (a) Início da etapa de compactação – soquete e (b) Primeira etapa.



Figura 6.19 – (a) Vista de cima da primeira camada de 10cm, (b) Soquete de compactação, (c) Segunda etapa e (d) Terceira etapa.



Figura 6.20 – Reservatório preenchido

Nos reservatórios que foram aplicadas a eletrocinética foram inseridos os transdutores de pressão, os quais irão medir a poro-pressão gerada devido ao processo (Figura 6.21).

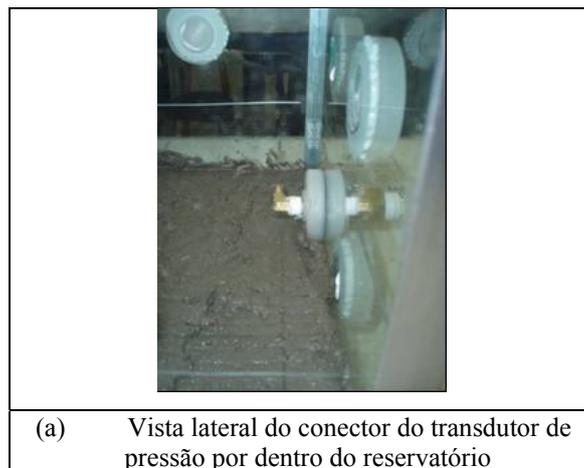


Figura 6.21 – Transdutor de pressão inserido no corpo de prova dentro do reservatório.

Após a confecção do corpo de prova, foram inseridos os eletrodos dentro de tubos de PVC, os quais serviram de eletrólitos e a malha (Figura 6.22 (a) e (b)).

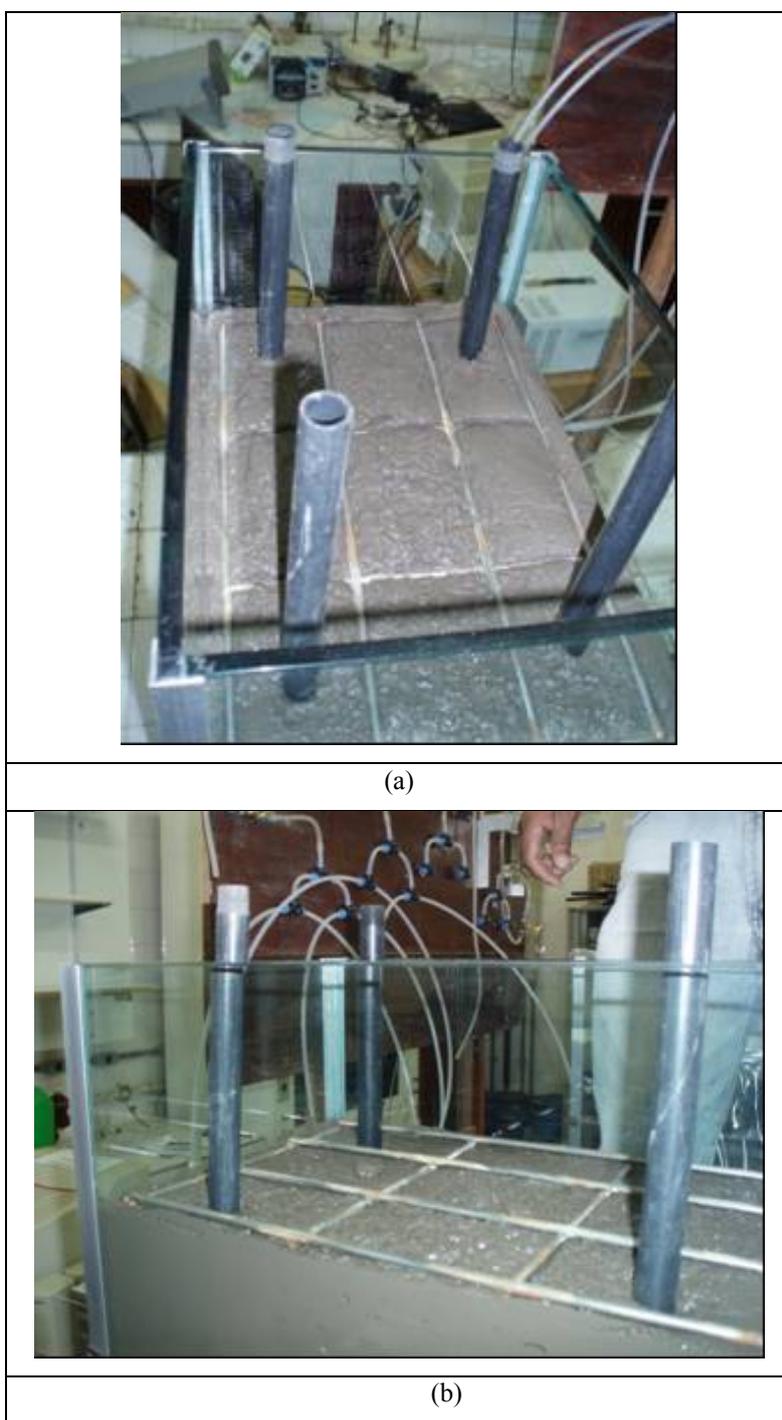
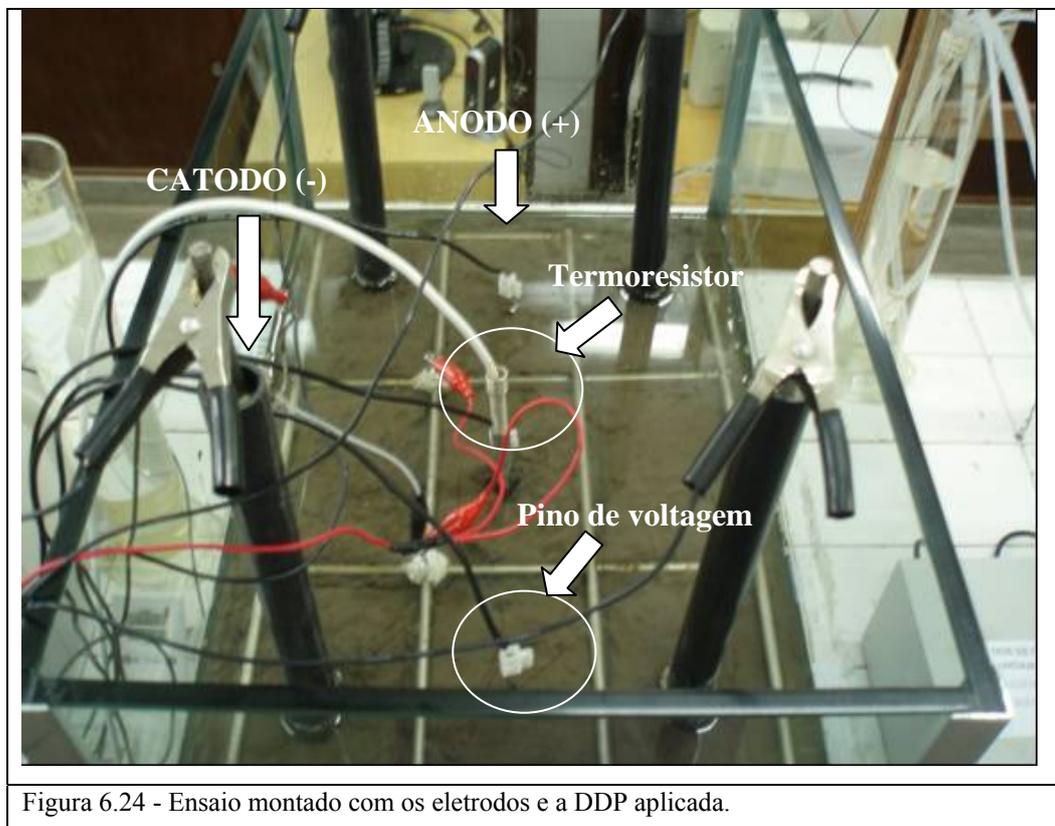


Figura 6.22 - Vista superior (a) e lateral (b) do reservatório com os poços eletrolíticos e da malha inserida no solo.

A solução nutritive foi inserida nos poços eletrolíticos (catodo) através de um funil de vidro até o seu preenchimento completo (150mL para cada poço), conforme mostra a Figura 6.23.



A Figura 6.24 mostra o ensaio montado com os eletrodos e a DDP aplicada.



Foi observado que após 24 horas de preenchimento dos reservatórios, os poços de coleta estavam com o nível de água igual ao do solo, o que representa a saturação do corpo de prova como um todo.

Com o conjunto montado, os eletrodos foram conectados por meio de cabos à fonte, onde os eletrodos dentro dos poços formam o catodo (pólo negativo) e a malha forma o anodo (pólo positivo). O arranjo dos pólos foi escolhido de forma a induzir o fluxo de ânions do fundo dos poços para a superfície da amostra, proporcionando assim seu transporte por todo o corpo de prova. Em seguida, foi aplicada a diferença de potencial com voltagem constante de 10V.

A escolha do tipo e concentração da solução foi baseada nos estudos de Schmidt (2004) e Deotti (2005), os quais investigaram várias soluções nutrientes como:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Conforme já citado anteriormente (capítulo 4), os testes realizados nos solos e os resultados indicaram o  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  como os nutrientes de maior eficácia para esse estudo.

Os eletrólitos (poços) foram preenchidos com as soluções de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), fosfato de sódio diabásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) e nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Conforme Tabela 6.6 foram injetados os nutrientes separadamente durante 24 horas.

Tabela 6.6 – Programa dos Ensaios Eletrocinéticos nos reservatórios 2D.

ENSAIOS	Reservatórios					
	REK1		REK2		RAT	
	Tempo de injeção (horas)	Solução	Tempo de injeção (horas)	Solução	Tempo de injeção (horas)	Solução
1	-	-	24	NaCl	-	-
2	24	Água Destilada		Água Destilada	-	-
3		$\text{Na}_2\text{HPO}_4$		$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	-	-
4		$\text{NH}_4\text{NO}_3$		$\text{NH}_4\text{NO}_3$	-	-
5		$\text{NH}_4\text{NO}_3$		$\text{NH}_4\text{NO}_3$	-	-
6		$\text{Na}_2\text{HPO}_4$		$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	-	-

O programa experimental consistiu em analisar a eficiência da técnica aplicada ao solo, sendo que o primeiro reservatório permaneceu com as mesmas condições originais (reservatório de atenuação natural – RAT) e nos outros foram adicionados diferentes concentrações de nutrientes através de eletrocinética (REK1 e REK2). O

processo consistiu em aplicar eletrocinética nos reservatórios REK1 e REK2 durante 24 horas, de forma a permitir a entrada dos nutrientes na massa de solo contaminada. Em seguida, encerrada a aplicação eletrocinética, acompanhou-se a degradação dos contaminantes pela ação dos microrganismos presentes, estimulados pela adição dos nutrientes. No outro reservatório (RAT) foi monitorada apenas a biodegradação com o tempo, sem adição de nutrientes, pelo processo de atenuação natural. Portanto, foram realizados três ensaios, sendo 2 com aplicação da técnica eletrocinética e 1 com atenuação natural sem aplicação da técnica (REK1, REK2 e RAT).

Além do monitoramento automatizado, foram coletadas amostras de líquido dos eletrólitos e solo (Figura 6.25 (a) e (b)).

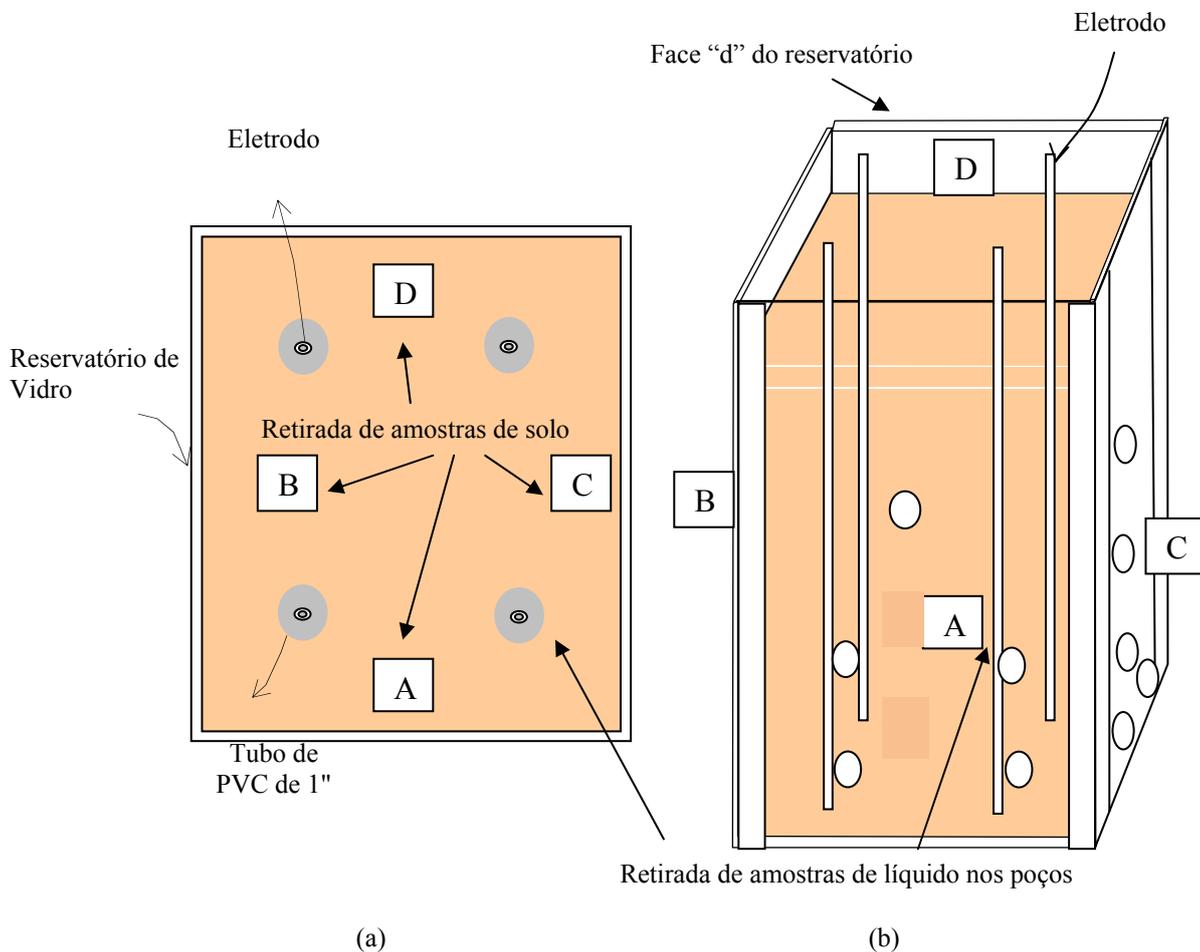


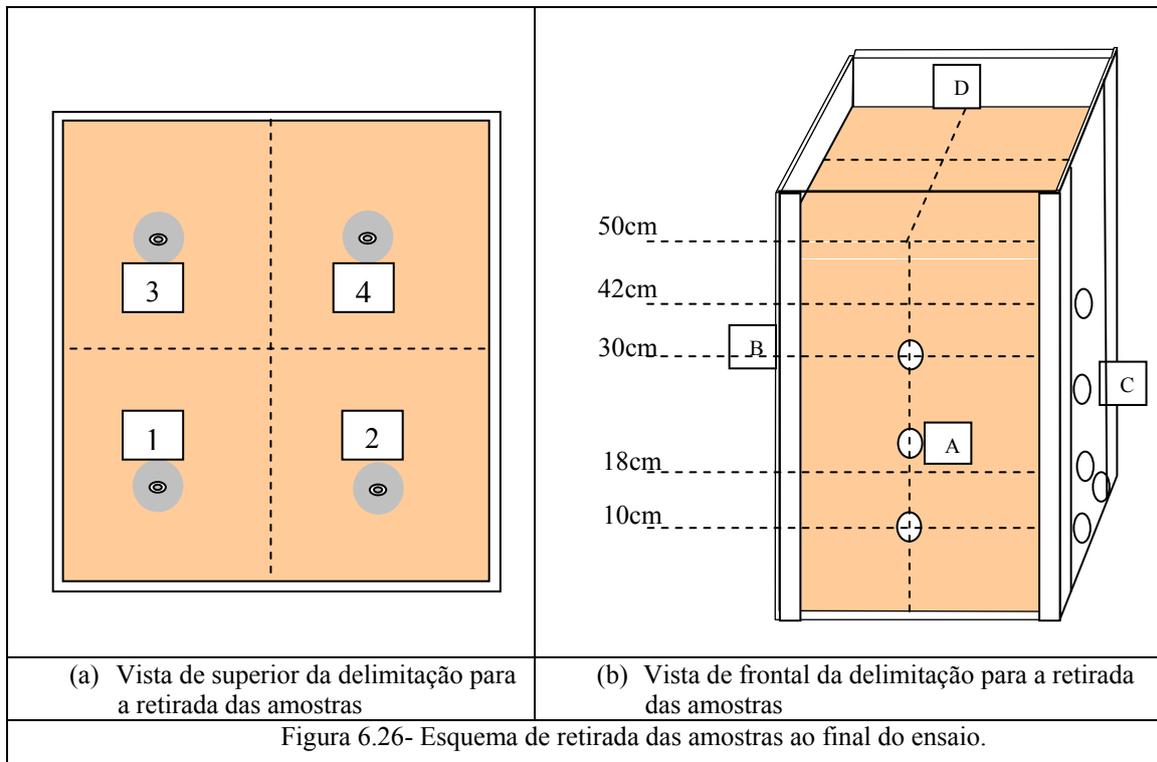
Figura 6.25 – Coleta de amostras no reservatório: (a) vista superior e (b) vista frontal (ensaios REK1 e REK2).

Durante os ensaios, as amostras de solo foram retiradas pelos orifícios existentes nas laterais do reservatório, enquanto que as amostras líquidas foram retiradas dos poços eletrolíticos e da superfície. A Tabela 6.7 mostra a profundidade na qual foram retiradas as amostras de solo de acordo com a distância em relação ao fundo do reservatório.

Tabela 6.7- Profundidade das amostras de solo retiradas nos reservatórios.

Lado	Distância do fundo do reservatório (cm)	Reservatório	Tipo de análise
A	30	REK1, REK2 e RAT	pH, BHCs, TPH, $\omega$
B	15	REK1 e RAT	
B	30	REK2	
C	30	REK1, REK2 e RAT	
D	15	REK1, REK2 e RAT	

Ao final do ensaio foram retiradas amostras de solo da superfície próximo aos poços numerados de 1 a 4 e em profundidade. A Figura 6.26 mostra a delimitação feita para a retirada das amostras em profundidade.



Foram realizadas análises físicas, químicas, mineralógicas e microbiológicas nas amostras de solo e líquido coletadas ao longo dos ensaios. Essas análises foram repetidas também para o reservatório sem a aplicação do gradiente de potencial elétrico

para pontos aleatórios do extrato de solo. A Tabela 6.8 representa um resumo das amostras coletadas ao longo dos ensaios.

Tabela 6.8 – Amostras coletadas ao longo dos ensaios eletrocinéticos.

ENSAIOS	Reservatórios					
	REK1		REK2		RAT	
	Amostras		Amostras		Amostras	
Solução	Líquidas	Sólidas	Líquidas	Sólidas	Líquidas	Sólidas
NaCl	-	-	12	-	-	1
Água Destilada	12	-	12	-	-	-
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	12	-	12	-	-	-
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	12	4	12	4	-	-
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	12	4	12	4	-	-
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	12	4	12	4	-	-
Após término dos ensaios	-	10	-	10	-	10
Total por reservatório	60	22	60	22	-	11
Total de amostras	Líquidas		120	Sólidas		55

# CAPÍTULO 7

## RESULTADOS DAS ETAPAS 2 E 3

### 7.1. INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta os resultados das etapas 2 e 3. Foram realizadas análises físicas, químicas, mineralógicas e microbiológicas para a caracterização do sedimento. Para a etapa 3 foram realizados ensaios na célula eletrocinética para a avaliação dos parâmetros eletrocinéticos e transporte dos nutrientes (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) no sedimento.

### 7.2. CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO (SERGIPE)

#### 7.2.1. DADOS ANTERIORES DO SEDIMENTO

As tabelas 7.1 e 7.2 mostram as análises químicas, físicas e microbiológicas do solo estudado e a análise da contaminação do solo por metais e hidrocarbonetos, respectivamente, realizadas por Souza (2002).

Tabela 7.1 – Análises químicas, físicas e microbiológicas do solo e da água do local estudado (Souza (2002)).

Análise Química da água intersticial							
pH	CEE (mS/cm)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>++</sup> (mg/L)	Mg <sup>++</sup> (mg/L)
6.89 a 7.89	3.71 a 6.25	1032 a 1444	18.10 a 894.00	367 a 1040	4.39 a 26.50	72.70 a 216	58.8 a 99.40
Análise Química da água superficial							
Alcalinidade (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	N (mg/L)	C (mg/L)	CIT (mg/L)	COT (mg/L)	Óleos e graxas (mg/L)	STS (mg/L)
173 a 186	93 a 103	60 a 91	11 a 16	1 a 7	9 a 10	0.04 a 0.05	482 a 578
Análises físicas e microbiológicas do solo							
G <sub>s</sub>	w <sub>L</sub> (%)	w <sub>P</sub> (%)	I <sub>P</sub> (%)	MO (%)	k <sub>h</sub> (cm/s)	BHT (UFC/g solo)	BHCs (NMP/g solo)
2.115 a 2.660	24.7 a 196.8	4 a 83.3	64.8 a 125.9	1.52 a 36.3	1.17 x 10 <sup>-6</sup> a 9.41 x 10 <sup>-9</sup>	3.8x10 <sup>6</sup> a 7.6x10 <sup>7</sup>	1.7x10 <sup>3</sup> a 7,6x10 <sup>4</sup>
Umidade (%)	P <sub>assimilável</sub> (µg/kg)	C (%)	N (%)	C/N	Legenda: STS - Sólidos Totais Em Suspensão COT - Carbono Orgânico Total CIT - Carbono Inorgânico Total BHT - Bactérias Heterotróficas Totais BHCs – Bactérias Hidrocarbonoclasticas		
89.69 a 216.27	0.89 a 5.25	8,4	0.09 a 0.19	10			

Tabela 7.2 - Análise da contaminação do solo por metais e hidrocarbonetos (Souza (2002)).

Metais		
Contaminante	Profundidade (m)	Teor máximo (mg/kg)
Bário	0,0 a 0,3	190
Cádmio	0,5 a 0,7/0,3 a 0,5	0,4
Cromo	0,0 a 0,3	110
Chumbo	0,0 a 0,3	40
Zinco	0,0 a 0,03	200
Mercúrio	0,7 a 1,0	4,1
Arsênico	0,7 a 0,9	6,1
Selênio	0,3 a 0,5	21
Hidrocarbonetos aromáticos		
Benzeno	0,5 a 0,7	1,0
Tolueno	0,3 a 0,5	15
Etil-benzeno	0,3 a 0,5/0,7 a 0,9	4
m.p.xileno	0,7 a 0,9	6
o-xileno	0,3 a 0,5	3
Hidrocarbonetos Poliaromáticos (PAHs)		
PAHs totais	0,0 a 0,3	0,19
TPH (Hidrocarbonetos Totais)	0,0 a 0,3	58

Essas análises foram realizadas em 2000 através de projeto COPPETEC e CTPETRO com amostragem no local em duas áreas distintas e serviram de base para este estudo. As análises da água intersticial foram realizadas em 14 amostras retiradas em profundidade máxima de 42,5cm de líquidos extraídos do sedimento *in situ*. As análises da água superficial foram realizadas em oito amostras. As análises físico-químicas e microbiológicas do solo foram realizadas em 14 amostras retiradas em profundidade máxima de 1,40m.

De acordo com o relatório CTpetro (2001) em Souza (2002), foi constatado que o óleo possui densidade relativa menor do que a da água, ou seja, é mais leve que a água (LNAPL). As análises realizadas mostraram que a contaminação por metais e hidrocarbonetos possui maior teor na camada superficial (de 15 a 60cm) que vai diminuindo com a profundidade, o que é favorável à eletrocinética. Os níveis de contaminação encontrados foram inferiores aos níveis que caracterizam necessidade de intervenção, porém foi visivelmente constatada a contaminação na área e seus efeitos nocivos na vegetação.

A área possui alta salinidade o que promoverá o início do fluxo-eleto-osmótico mais rapidamente, assim como um acréscimo em sua magnitude. Porém, a presença de altos teores de sais também proporciona maior produção de gases e formação de trincas e microfissuras no solo devido ao fluxo ser mais rápido e em maior volume. Essas trincas e microfissuras podem gerar canais preferenciais de percolação prejudicando

então o processo como um todo. A alta salinidade também acarretará valores de pH mais acentuados nos anodos (mais ácidos) e catodos (mais básicos).

O material foi classificado como silto-argiloso com alto teor de matéria orgânica, alta umidade e plasticidade e baixa densidade. O material também apresentou capacidade tampão alta segundo ensaios realizados por Schmidt (2004) no Laboratório de Geotecnia (COPPE/UFRJ). Esse teor elevado tende a neutralizar a frente ácida e manter o ambiente alcalino. O pH está em torno de 6.89 a 7.89, próximo à neutralidade o que também é favorável ao crescimento microbiológico. Porém dificulta a solubilização do contaminante, principalmente o transporte de metais. O alto índice de plasticidade também afeta a solubilização e dissolução do contaminante no meio dificultando sua mobilidade (maior força de ligação entre as espécies e as partículas, dificultando a dissolução do contaminante adsorvido).

Os estudos de biodegradabilidade (Souza, 2002) mostraram que o solo local apresenta microrganismos capazes de degradar os compostos orgânicos. Os ensaios microbiológicos indicaram a presença de bactérias degradadoras de óleo na superfície e em profundidade, havendo maior quantidade na camada superficial. Os teores de N foram considerados insuficientes e os teores de P foram considerados suficientes para atender a relação C:N:P = 100:10:1 (molar), necessária para os processos de biodegradação, o que demonstra a necessidade de reposição. A presença de matéria orgânica favorece a interação dos microrganismos com o óleo, porém dificulta o acesso do oxigênio necessário à biodegradação aeróbia. O solo encontrava-se na época (2000) em fase de atenuação natural avançada pelo tempo de contaminação, mostrando valores de TPH estáveis em relação à concentração original após o vazamento.

Como existem bactérias degradadoras de óleo no local, houve o interesse em suprir os nutrientes (particularmente o nitrogênio) necessários para seu crescimento, assim como o oxigênio necessário à biodegradação (aeróbia). A introdução no solo de nutrientes e aceptores de elétrons, como o oxigênio, não são viáveis por técnicas usuais *in situ* devido à baixa permeabilidade do solo local. O enfoque da remediação aqui estudada é a biodegradação do óleo através de biorremediação eletrocinética. Deve-se lembrar também que as análises realizadas no local indicaram contaminação apenas na camada superficial, apresentando limites de contaminação por metais (exceto bário e cromo) abaixo dos aceitáveis pela CETESB e por hidrocarbonetos totais acima da norma Holandesa.

## 7.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO PARA A PESQUISA

A amostra SS coletada para a pesquisa em 2005 foi acondicionada em sacos plásticos e recipientes estéreis preparados para as análises químicas e microbiológicas.

A Tabela 7.3 apresenta as propriedades físicas, químicas e microbiológicas e a Tabela 7.4 apresenta as propriedades químicas do sedimento coletado, as quais foram realizadas através de ensaios laboratoriais conforme normas vigentes e já mencionadas no capítulo 6.

Tabela 7.3 – Propriedades físico-químicas do sedimento SS coletado.

<b>Sedimento (SS)</b>		
<b>Físicas</b>		
<b>Densidade Real dos Grãos (<math>G_s</math>)</b>	2,273	g/cm <sup>3</sup>
<b>Limites de Atterberg</b>		
Limite de Liquidez ( $\omega_L$ )	128,8	%
Limite de Plasticidade ( $\omega_P$ )	45,3	%
Índice de Plasticidade ( $I_P$ )	83,5	%
<b>Umidade</b>		
Umidade média ( $\omega_m$ )	70,23	%
Peso específico dos grãos ( $\gamma_s$ )	2,273	g/cm <sup>3</sup>
Peso específico inicial ( $\gamma_0$ )	1,269	g/cm <sup>3</sup>
Índice de vazios ( $e$ )	2,358	
Porosidade ( $n$ )	0,702	
Peso específico aparente seco ( $\gamma_d$ )	0,68	g/cm <sup>3</sup>
Condutividade Hidráulica ( $k_h$ )	7,38 x 10 <sup>-4</sup>	cm/s
<b>Químicas</b>		
<b>Matéria Orgânica (M.O.)</b>	102,4	%
<b>Hidrocarbonetos Totais (TPH)</b>	16,8	g /kg
Carbono Orgânico	58,9	g/kg
CEE do extrato	23,6	mS/cm
CEE da água intersticial	75	mS/cm
pH (H <sub>2</sub> O)	7,80	
<b>Microbiológicas</b>		
<b>Bactérias Hidrocarbonoclásticas (BHC)</b>	1,3 x 10 <sup>6</sup>	NMP/g

Tabela 7.4 – Propriedades químicas do sedimento SS coletado.

Cátions Trocáveis (cmol <sub>c</sub> /kg)						
Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Valor S (soma)	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>
5,6	5,8	10,8	0,11	24,7	0	2,51
Valor V (satdebases) %	P assimilável (mg/kg)	Valor T (soma)	Ânions Trocáveis (cmol <sub>c</sub> /kg)			
			HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
90,5	13,4	27,3	0,16	0,04	15,9	3,6
METAIS (mg/kg)						
Ca	Mg	Cd	Cu	Cr	Ni	Fe
102.937	9.808	1,58	91,4	16,6	24,7	29.479
Zn	Al	Mn				
185	14.461	192				

A Figura 7.1 mostra a curva granulométrica da amostra SS coletada.

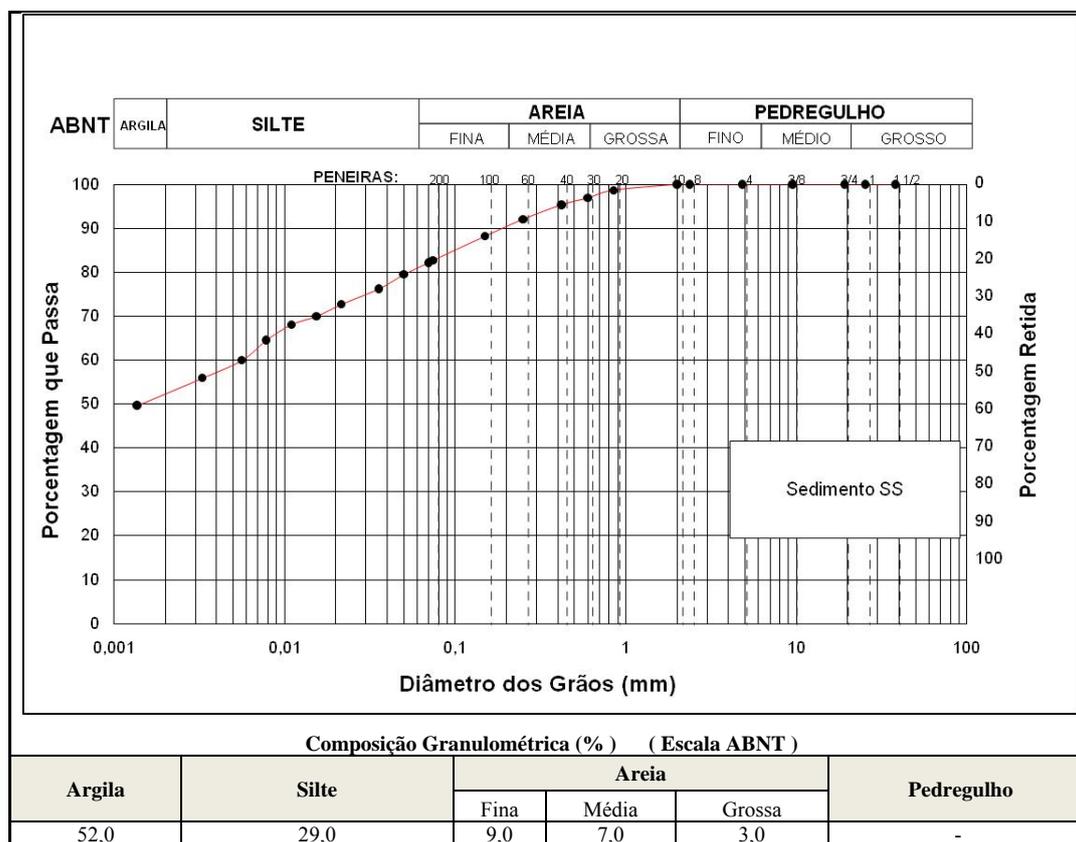


Figura 7.1 – Curva Granulométrica da amostra de solo – Sedimento (SS).

Com base nos dados obtidos na caracterização da amostra coletada, o solo pode ser classificado pelo sistema unificado como argila siltosa (CH - argila de alta compressibilidade).

Percebe-se pelos resultados obtidos que alguns dados diferem entre as duas amostras. As análises de TPH e carbono orgânico para o solo coletado em 2005 apresentaram valores menores em relação às análises do solo coletado em 2000. Para as análises microbiológicas o solo coletado de 2005 apresentou valor maior em duas ordens de grandeza. Esses resultados demonstram que o solo ainda apresenta contaminação por derivados de petróleo e em processo de atenuação natural e que há presença de bactérias degradadoras de petróleo. Porém não há como comparar as duas amostras, pois a área de coleta foi diferente e as amostras coletadas possuem um intervalo de cinco anos entre as duas coletas

### *7.3. ENSAIOS 1D – CÉLULA ELETROCINÉTICA*

#### *7.3.1. ENSAIOS PRELIMINARES – CÉLULA 1D*

Os ensaios eletrocinéticos realizados na célula 1D tiveram como principal objetivo a avaliação do transporte de nutrientes via eletrocinética visando à extrapolação desses dados à aplicação da técnica no modelo físico 2D. Além do transporte foi avaliada a DDP aplicada, a corrente, o pH e a umidade do corpo de prova antes e após o final do ensaio. Conforme já apresentado anteriormente (Tabela 6.3).

O ensaio EK1D3 foi realizado para teste com a célula 1D. Nesse ensaio foram avaliados apenas os parâmetros físicos antes e após a aplicação da eletrocinética. A partir desse ensaio foi então realizada a injeção do nutriente e conseguinte avaliação do transporte para os ensaios EK1D4, EK1D5, EK1D6 e EK1D7. Os itens seguintes descrevem os resultados obtidos nos ensaios.

##### *7.3.1.1. UMIDADE*

Foi observado que ao final dos ensaios ocorreu uma variação da umidade no interior do corpo de prova, conforme a Figura 7.2. Conforme mostra o gráfico a umidade tende a diminuir na fatia do catodo em relação à condição inicial e vai aumentando no sentido do fluxo iônico. Este comportamento pode ser explicado devido ao fluxo eletro-osmótico ao longo do ensaio devido ao fluxo de íons no sentido do catodo para o anodo.

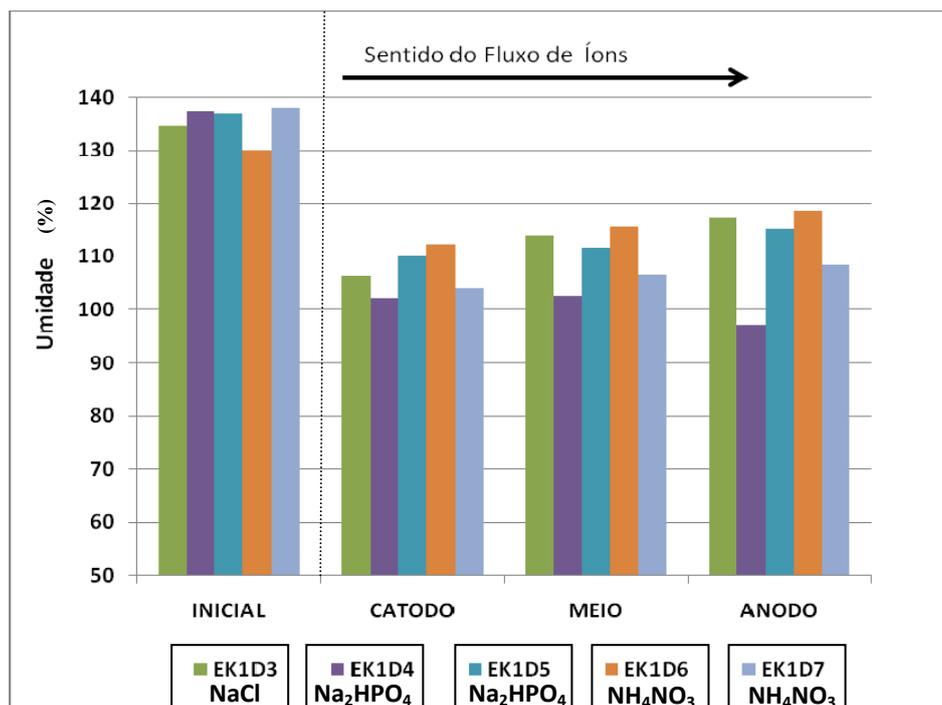


Figura 7.2 – Teor de Umidade nas fatias (catodo, meio e anodo) no corpo de prova após o ensaio eletrocinético na célula 1D.

A Tabela 7.5 apresenta os parâmetros após a aplicação da eletrocinética (48 horas) no corpo de prova.

Tabela 7.5 – Parâmetros físicos das amostras de solo após a aplicação da eletrocinética (48 horas).

Ensaio	Soluções	Peso Corpo de Prova	$\omega_{média}$	$\gamma_0$	$\gamma_d$	n	e	S
		(g)	(%)	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/cm <sup>3</sup> )			
EK1D3	NaCl	814,5	112,53	1,351	0,636	0,720	2,575	99,35
EK1D4	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	818,1	100,65	1,357	0,677	0,702	2,360	96,94
EK1D5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	821,6	112,46	1,363	0,642	0,718	2,543	100,54
EK1D6	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	816,9	115,41	1,355	0,629	0,723	2,612	100,41
EK1D7	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	813,9	106,29	1,350	0,655	0,712	2,472	97,72

Percebe-se comparando os valores das tabelas 6.4 e 7.5 que os parâmetros físicos da amostra sofreram modificações após a aplicação da eletrocinética. O peso específico da amostra no início do ensaio, a porosidade, o índice de vazios e a saturação diminuíram, enquanto que o peso específico aparente seco aumentou. Todos esses parâmetros sofreram variação devido a alterações na estrutura do solo o que sugere o adensamento ocorrido na amostra causado pela aplicação da eletrocinética através da eletro-osmose. Há também a hipótese de formação de gases no interior da amostra o que justificaria a diminuição da umidade e conseqüentemente de seus parâmetros físicos. A

Figura 7.3 mostra a formação de “fissuras” no corpo de prova ao longo do ensaio eletrocinético.



Figura 7.3 – Fissuras formadas no sedimento SS ao longo dos ensaios eletrocinéticos na célula 1D.

Essas fissuras foram observadas em todos os ensaios realizados na célula 1D.

#### 7.3.1.2. DDP E CORRENTE

A finalidade do monitoramento deste parâmetro foi verificar a DDP efetivamente aplicada no solo, avaliando-se a eficiência dos experimentos eletrocinéticos durante todo o processo nos diversos ensaios realizados. A Figura 7.4 representa a DDP aplicada nos ensaios eletrocinéticos na célula 1D.

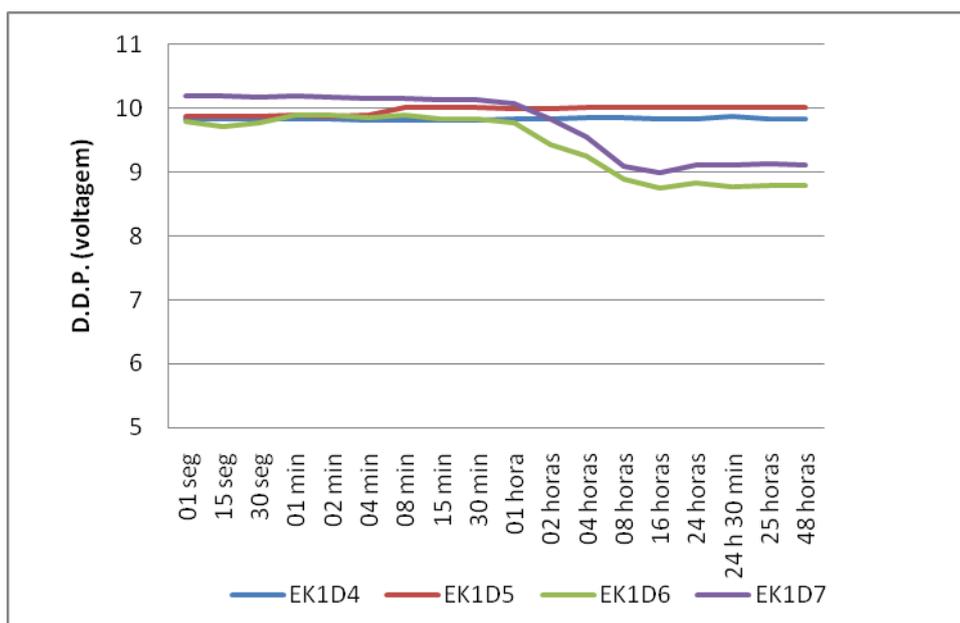


Figura 7.4 – DDP aplicada nos ensaios eletrocinéticos na célula 1D com o sedimento SS.

A Figura 7.4 mostra a variação da DDP com o tempo. O gradiente da DDP aplicada no solo manteve-se praticamente constante do início ao fim do processo nos ensaios onde foi realizada a injeção de fosfato ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), EK1D4 e EK1D5, dentro de uma faixa de 0,67 a 0,69 V/cm. No entanto nos ensaios EK1D6 e EK1D7 com injeção de nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) a partir de 1 hora de ensaio observou-se uma variação significativa da DDP de 0,68 para 0,59 V/cm, sofrendo uma redução com o passar do tempo e tendendo a se estabilizar em uma condição mais baixa do que a inicial.

Pupalla *et al*, 1999 e Schmid & Marb, 2001 em Schmidt, 2004, citam que a precipitação de espécies químicas presentes na água intersticial de uma amostra de solo, na forma de hidróxido e carbonato, pode provocar a colmatação dos poros do solo. Essa colmatação gera uma zona de baixa condutividade no solo que, em condições de corrente constante, provoca o aumento da DDP entre os eletrodos e um significativo aumento da energia gasta no processo. Nos ensaios realizados a aplicação é inversa, ou seja, a DDP é constante com a corrente variando. Com isso, podemos sugerir que nos ensaios com injeção de nitrato, após uma hora de ensaio, houve a formação de uma zona de baixa condutividade provocando o decaimento da DDP.

É importante ressaltar a similaridade dos resultados nos ensaios onde se utilizou o mesmo tipo de nutriente, havendo boa repetibilidade nos resultados.

As Figuras 7.5, 7.6, 7.7 e 7.8 apresentam a corrente aplicada nos ensaios ao longo do tempo.

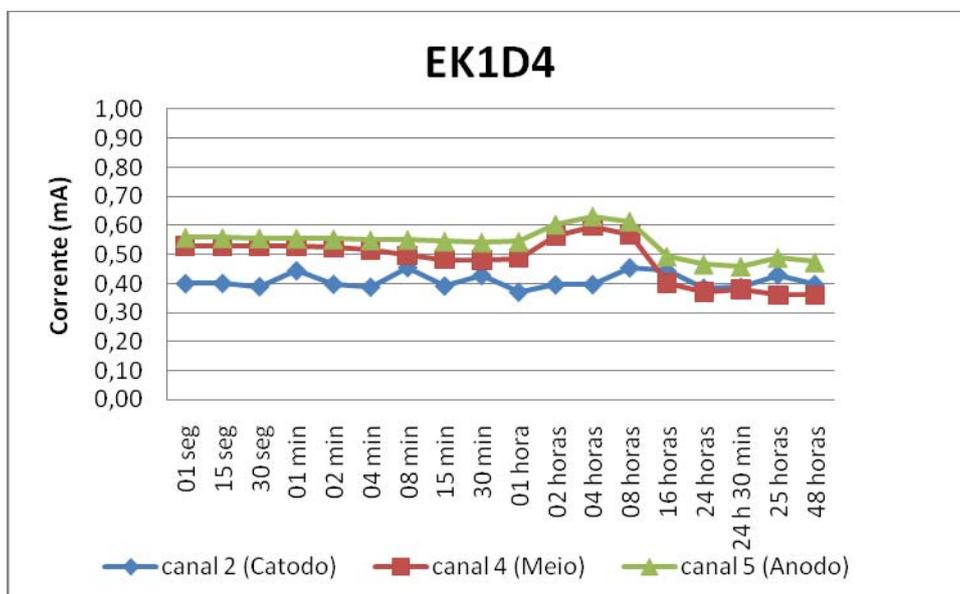


Figura 7.5 - Corrente aplicada no ensaio eletrocinético 1D (EK1D4) ao longo do tempo.

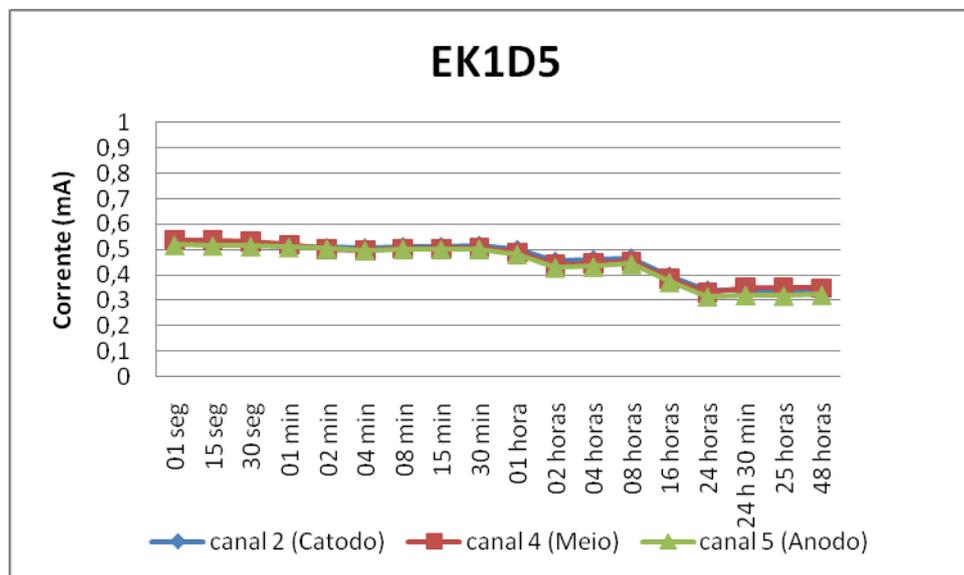


Figura 7.6 - Corrente aplicada no ensaio eletrocinético 1D (EK1D5) ao longo do tempo.

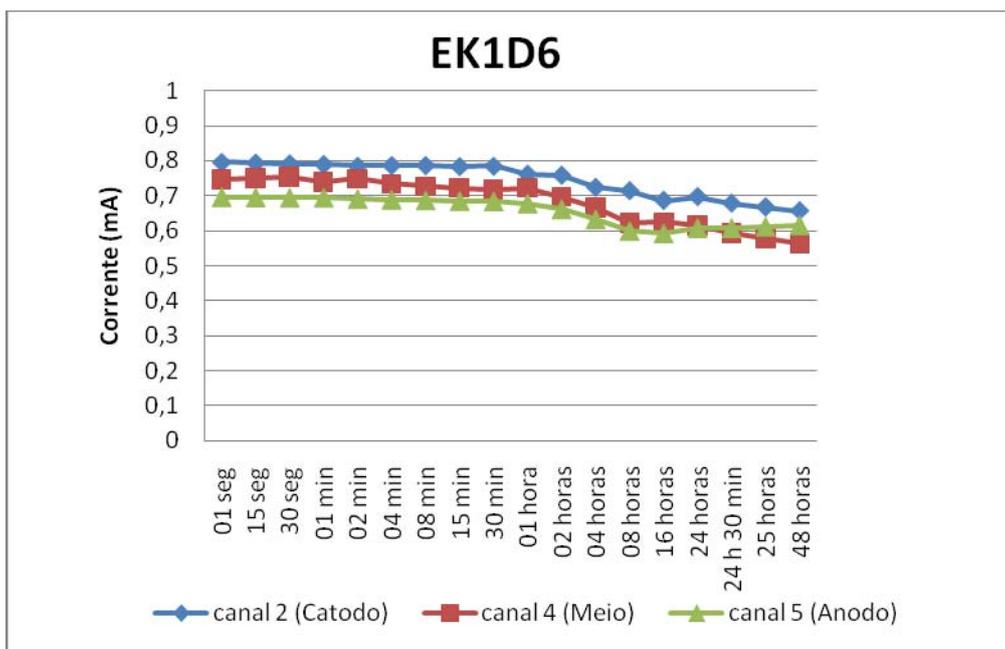


Figura 7.7 - Corrente aplicada no ensaio eletrocinético 1D (EK1D6) ao longo do tempo.

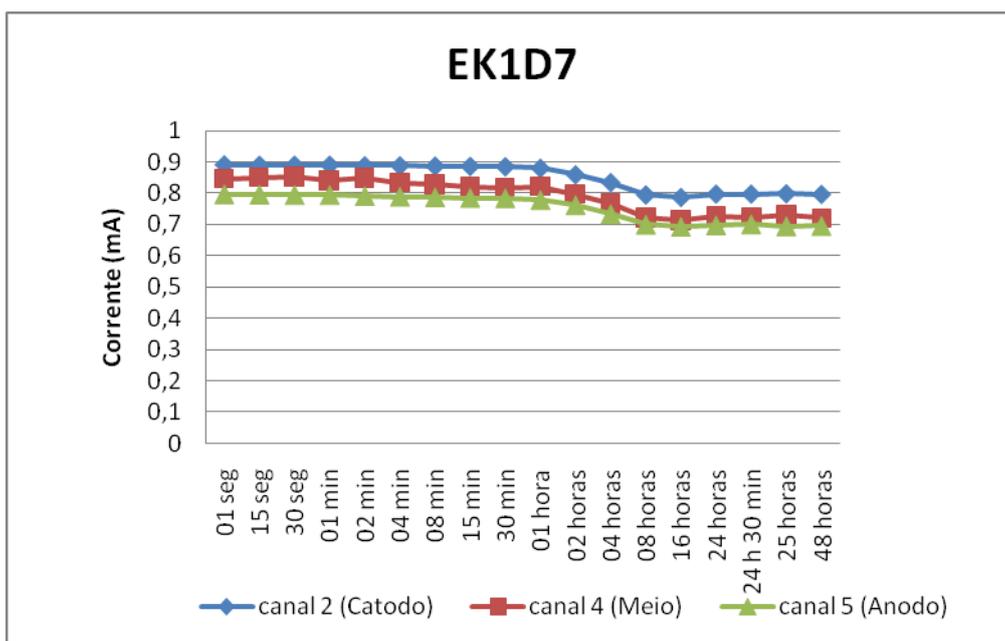


Figura 7.8 - Corrente aplicada no ensaio eletrocinético 1D (EK1D7) ao longo do tempo.

Percebe-se pelas Figuras 7.5, 7.6, 7.7 e 7.8 que nos ensaios com injeção de nitrato (EK1D6 e EK1D7) os valores iniciais da corrente são maiores do que os ensaios com injeção do fosfato (EK1D4 e EK1D5). Sabe-se que na dissociação do nitrato de amônio, o íon  $\text{NO}_3^-$ , injetado no catodo tende a se movimentar em direção ao anodo, acontecendo o mesmo com o íon  $\text{PO}_4^{3-}$  (após dissociação do fosfato de sódio diabásico). O fosfato em ambiente com condições alcalinas e rico em cálcio precipita diminuindo a

sua possibilidade de migração iônica, o que justifica os valores mais baixos de corrente devido a não disponibilidade do íon no meio.

No entanto todos os ensaios apresentam um comportamento semelhante onde a corrente tende a cair e se estabilizar em um patamar mais baixo do que o inicial. A corrente com o tempo diminui devido à escassez de íons trocáveis disponíveis necessários ao processo, assim como uma resistência elétrica atingida pelo solo.

A salinidade do meio também exerce grande influência no processo como um todo, há tendência de estabilidade da corrente durante o início dos ensaios. No entanto é esperado que quanto maior a salinidade inicial das soluções dos eletrólitos maior será a corrente estabelecida.

A corrente nos ensaios EK1D4 e EK1D5 (com injeção de fosfato) variou em torno de 0,316 a 0,630mA, enquanto que nos ensaios EK1D6 e EK1D7 (com injeção de nitrato) a corrente variou em torno de 0,633 a 0,891 mA.

### 7.3.1.3. CONSUMO ENERGÉTICO

O consumo de energia por unidade de volume de solo é dado por:

$$\boxed{P_u = \frac{I \cdot V}{A \cdot L}} \quad (7.1)$$

onde,

$P_u$  - consumo de energia (W/m<sup>3</sup>)

$I$  - intensidade de corrente (mA)

$V$  - potencial elétrico (V)

$A$  - área da seção transversal ao fluxo (m<sup>2</sup>)

$L$  - comprimento da amostra (m)

A Figura 7.9 apresenta o consumo energético nos ensaios EK1D4, EK1D5, EK1D6 e EK1D7 com o tempo.

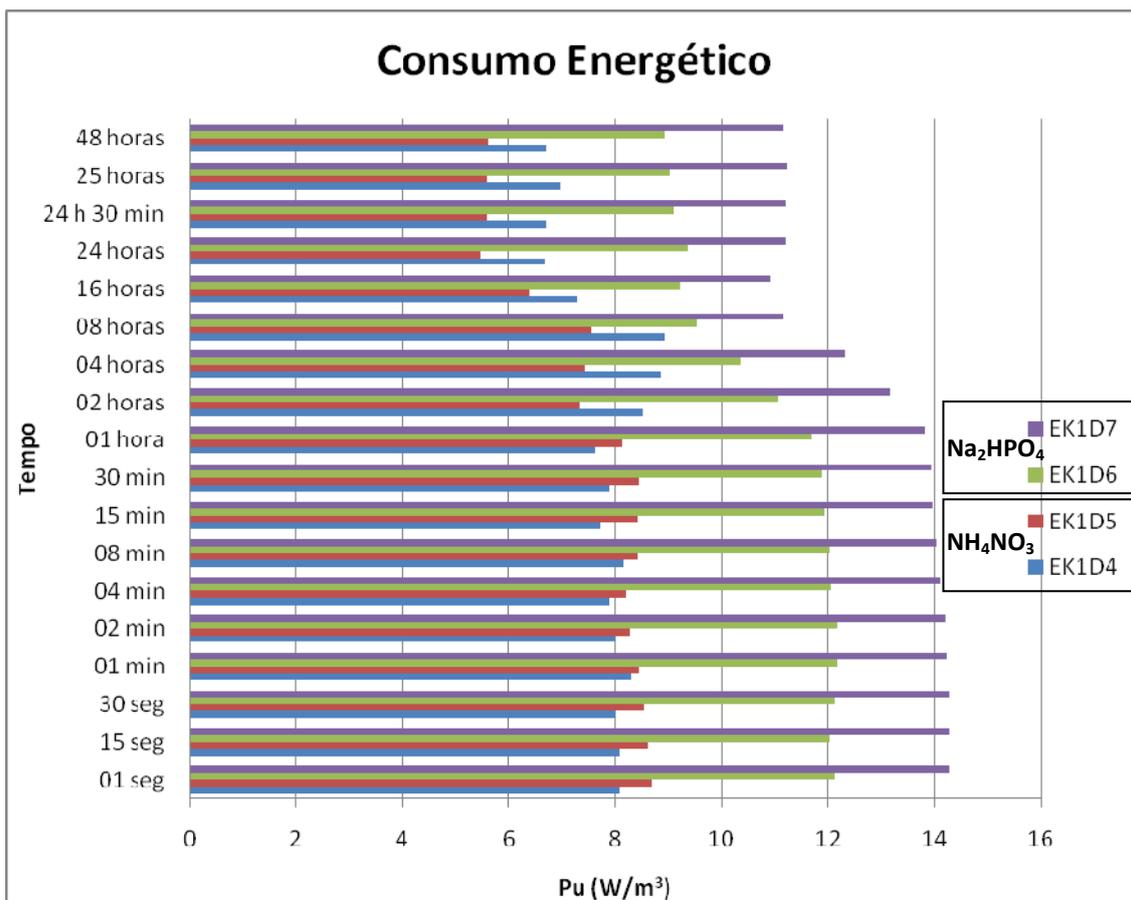


Figura 7.9 – Consumo energético nos ensaios EK1D4, EK1D5, EK1D6 e EK1D7 ao longo do tempo.

Nota-se que nos ensaios EK1D4 e EK1D5 o consumo de energia foi menor do que nos ensaios EK1D6 e EK1D7. O consumo energético está relacionado à corrente elétrica e, conforme citado no item anterior, os ensaios com a injeção de nitrato atingiram valores maiores de corrente.

Os resultados mostram que a energia consumida por unidade de volume de solo tratado com o tempo variou entre 5,46 e 14,28 W/m<sup>3</sup>. O cálculo do consumo de energia (*Pu*) foi baseado no preço atual da energia para o Município do Rio de Janeiro de R\$ 0,402 kWh. Portanto, o consumo de energia para os ensaios com injeção de nitrato atingem em 48 horas um valor máximo de R\$ 0,28 por kW/m<sup>3</sup>, enquanto que para os ensaios com injeção de fosfato chegam a R\$ 0,17 por kW/m<sup>3</sup>.

Os resultados sugerem, então, que quanto maior a concentração e o tipo de íon disponível maior será o consumo.

#### 7.3.1.4. pH

Durante os ensaios houve o monitoramento do pH nos eletrólitos e foi observada a mudança em relação ao pH inicial. A variação do pH ocorre devido ao transporte de

íons hidrogênio ( $H^+$ ) pela eletrólise. A migração de  $H^+$  geralmente ocorre do anodo para o catodo como uma frente ácida predominantemente por eletro-osmose e migração iônica. Ocorre também a migração das hidroxilas ( $OH^-$ ), geralmente do catodo para o anodo como uma frente básica por migração iônica e difusão. Entretanto, o avanço da frente ácida é mais rápido devido a uma maior mobilidade iônica do  $H^+$  em relação ao íon  $OH^-$ .

As soluções de nitrato e fosfato foram injetadas no catodo e possuíam o pH em torno de 5,42 e 8,11, respectivamente. A Figura 7.10 mostra a mudança no pH nos eletrólitos durante os ensaios electrocinéticos. Durante os ensaios depois de aproximadamente 15 minutos, o eletrólito em torno do anodo teve uma diminuição no seu valor de pH se estabelecendo entre 2,74 e 3,2, enquanto que em torno do catodo o pH ficou entre 7,26 e 11,68.

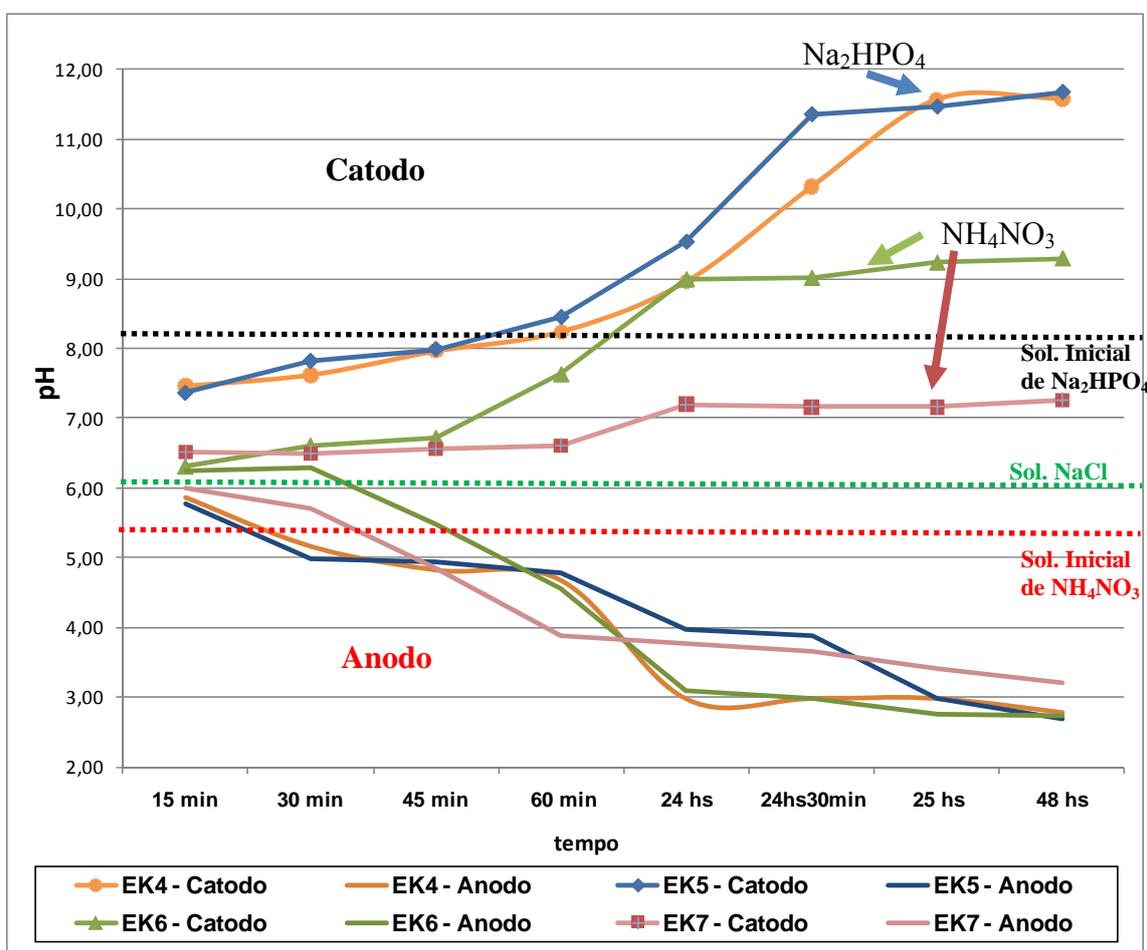


Figura 7.10 – Monitoramento do pH nos ensaios electrocinéticos 1D ao longo do tempo.

A Figura 7.10 mostra o comportamento similar dos ensaios sendo que nos ensaios EK1D6 e EK1D7 que tiveram a injeção de  $NH_4NO_3$  obtiveram valores finais de pH no catodo mais baixos em relação aos ensaios EK1D4 e EK1D5 com injeção de

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Isso pode ser explicado pela presença do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) no eletrólito do catodo devido à dissociação do nitrato de amônio pela eletrólise. O  $\text{NH}_4^+$  foi reduzido em íon amônia ( $\text{NH}_3$ ) ficando dissolvido no eletrólito ou dependendo do pH (altos valores) se transforma em gás amônia. A redução do íon de amônio libera elétrons e o íon  $\text{H}^+$  que reagindo com a hidroxila gerada na eletrólise manteve o pH com valores constantes a partir de 24 horas de ensaio.

O pH nas amostras de solo mantiveram valores próximos à neutralidade, representando um aspecto positivo em relação ao crescimento da população de bactérias hidrocarbonoclásticas (Figura 7.11).

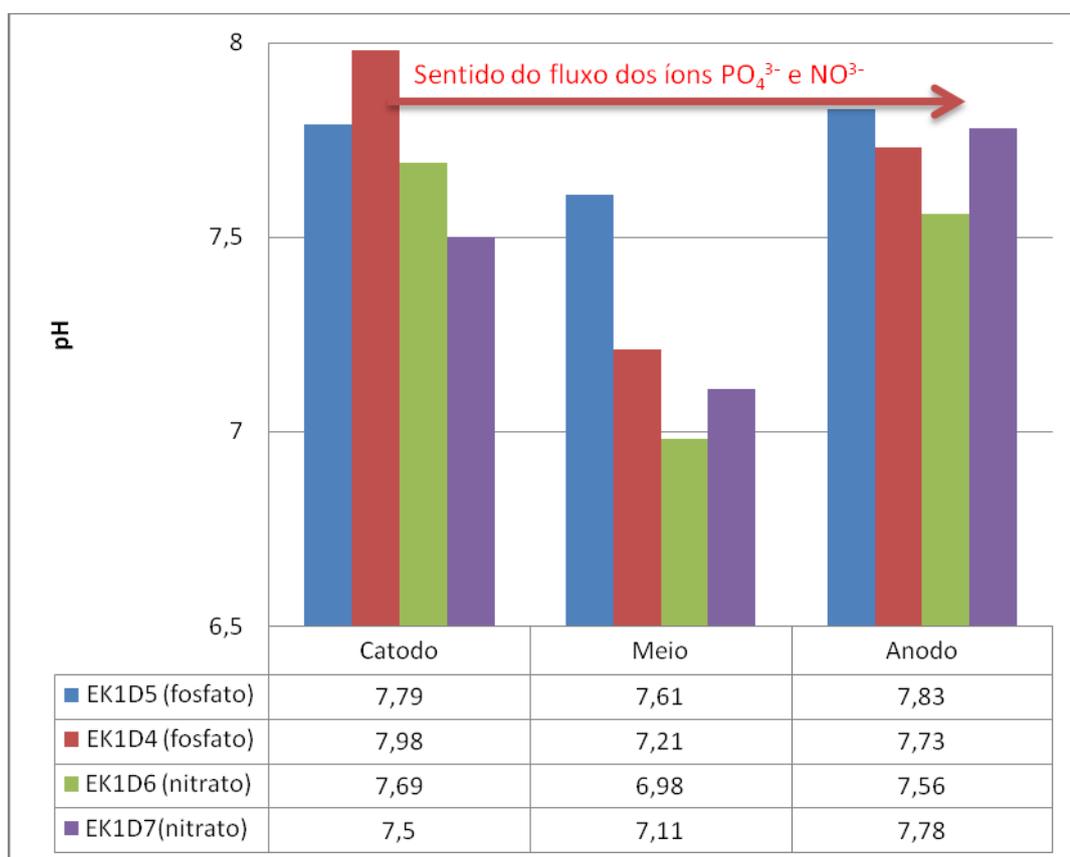


Figura 7.11 – Monitoramento do pH nas fatias da amostra no final dos ensaios eletrocinéticos 1D.

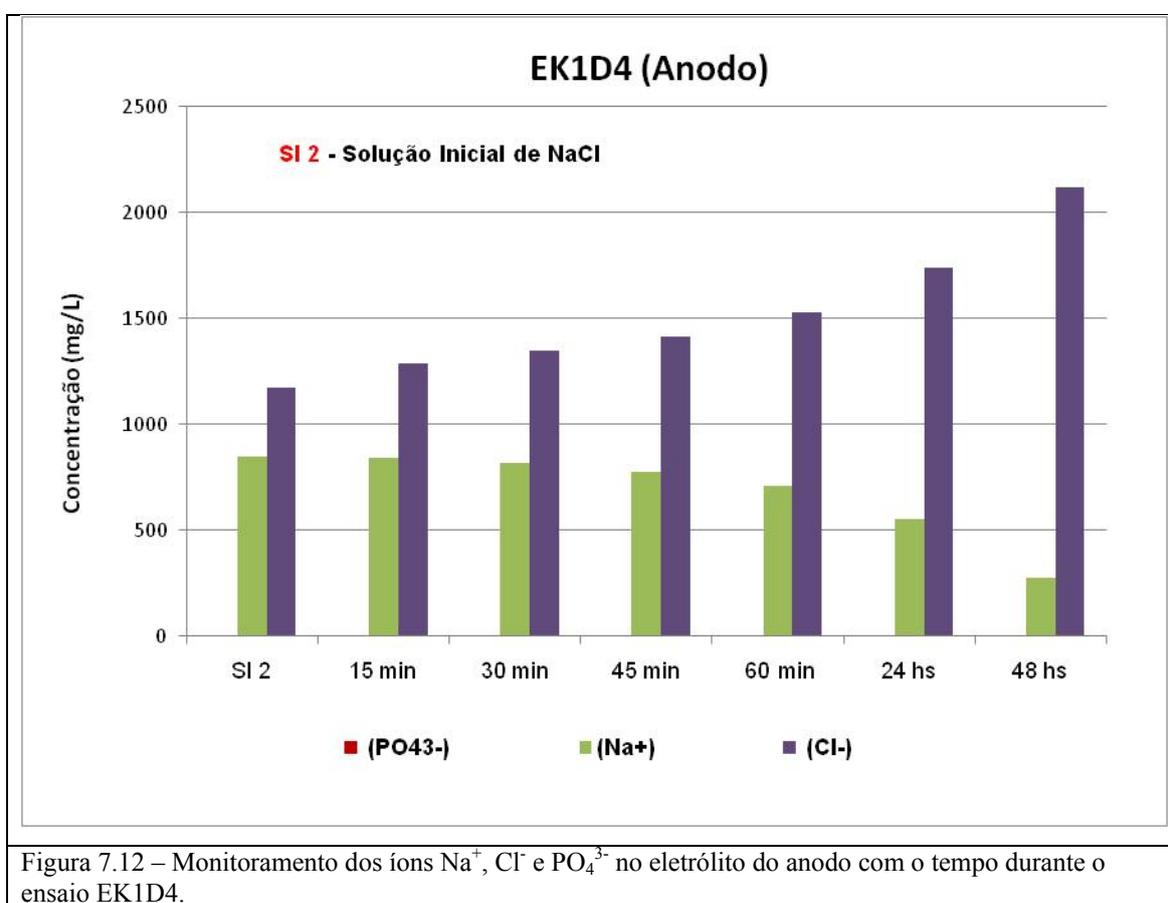
### 7.3.1.5. MIGRAÇÃO IÔNICA

As análises químicas foram realizadas somente para os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , pois o objetivo foi à avaliação da migração somente dos íons de interesse neste estudo e a conseqüente transposição dos resultados para os ensaios 2D.

A utilização da solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  nos ensaios EK1D4 e EK1D5 foi feita com o intuito de avaliar a possível injeção do íon fosfato, através de migração iônica, na amostra de solo. A solução foi introduzida no catodo, pois no processo de dissociação, o

fosfato que possui carga elétrica negativa tende a migrar ao eletrólito de carga oposta, no caso o anodo.

Nos ensaios com injeção de fosfato (EK1D4 e EK1D5) percebeu-se claramente o transporte dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  em direção ao catodo e anodo respectivamente. O íon sódio vai aumentando sua concentração no catodo e diminuindo no anodo, ocorrendo o mesmo com o íon  $\text{Cl}^-$ , porém com aumento de sua concentração no anodo e diminuição no catodo. Com relação ao fosfato, sua concentração diminuiu no catodo, no entanto não ocorreu o transporte para o catodo. As Figuras 7.12, 7.13, 7.14 e 7.15 mostram esses comportamentos.



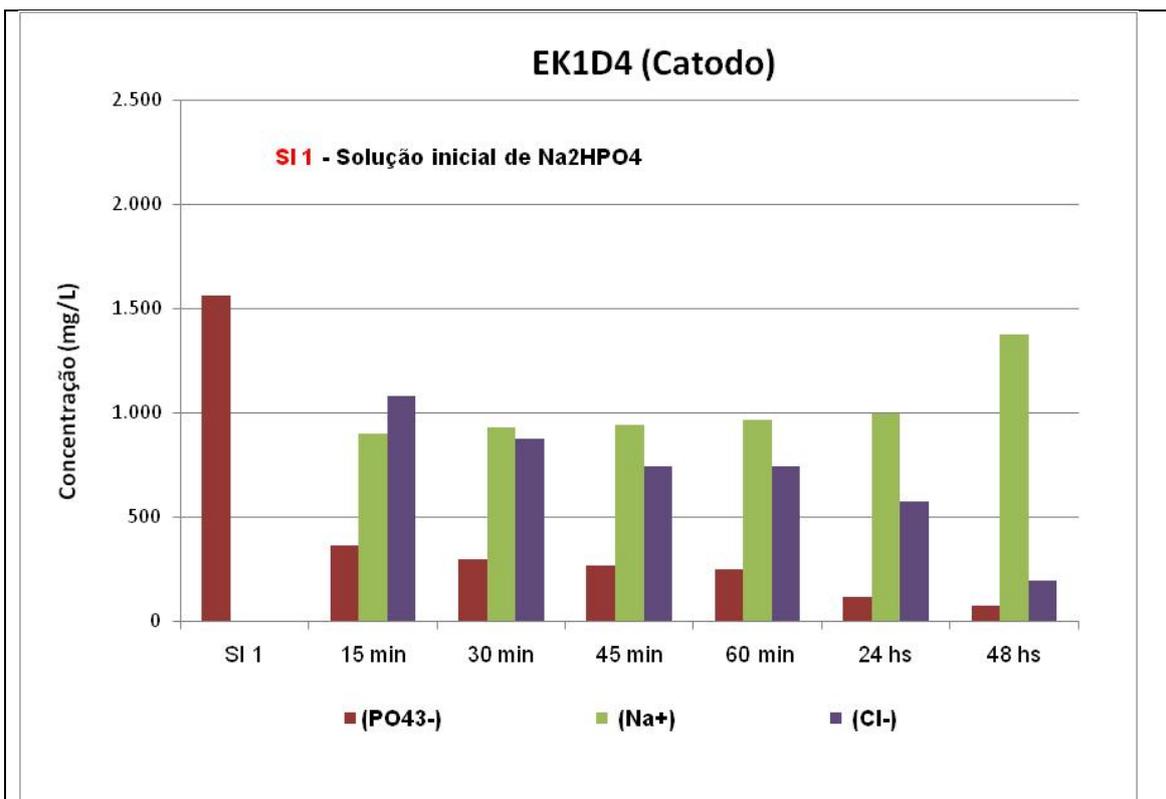


Figura 7.13 – Monitoramento dos íons Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> no eletrólito do catodo com o tempo durante o ensaio EK1D4.

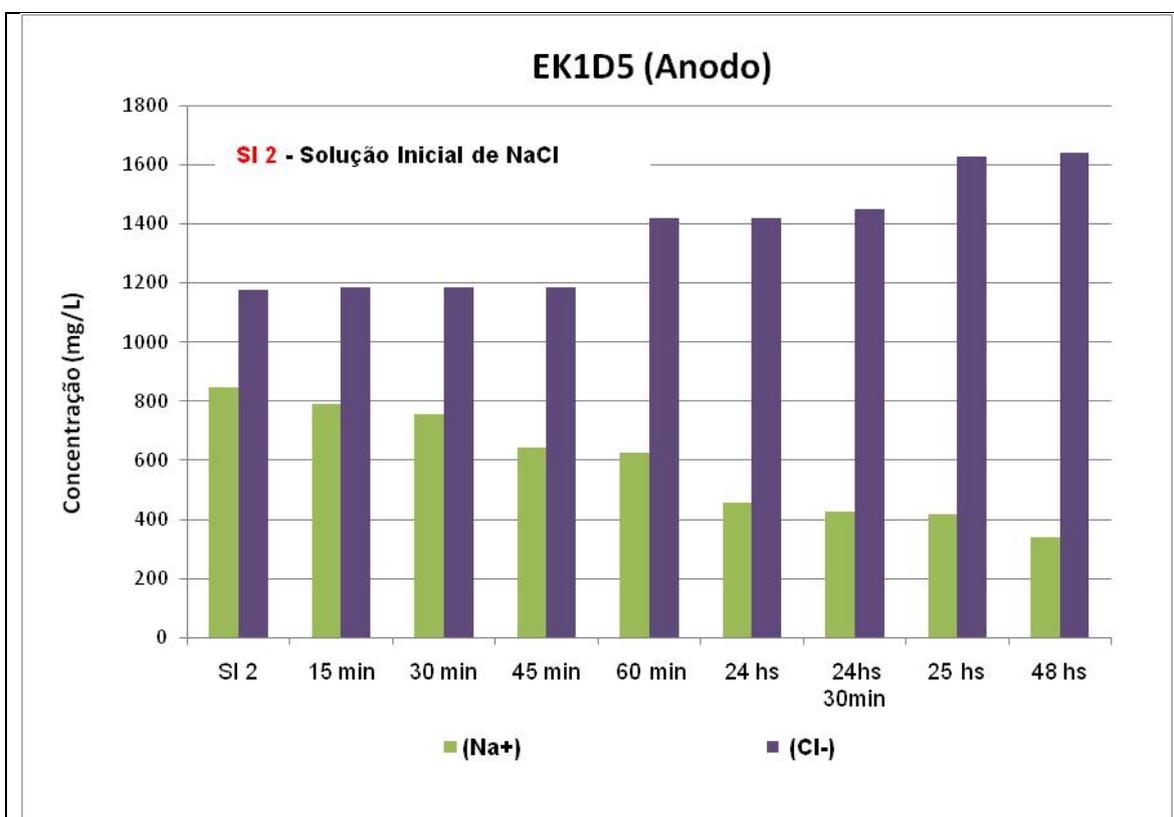


Figura 7.14 – Monitoramento dos íons Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> no eletrólito do anodo com o tempo durante o ensaio EK1D5.

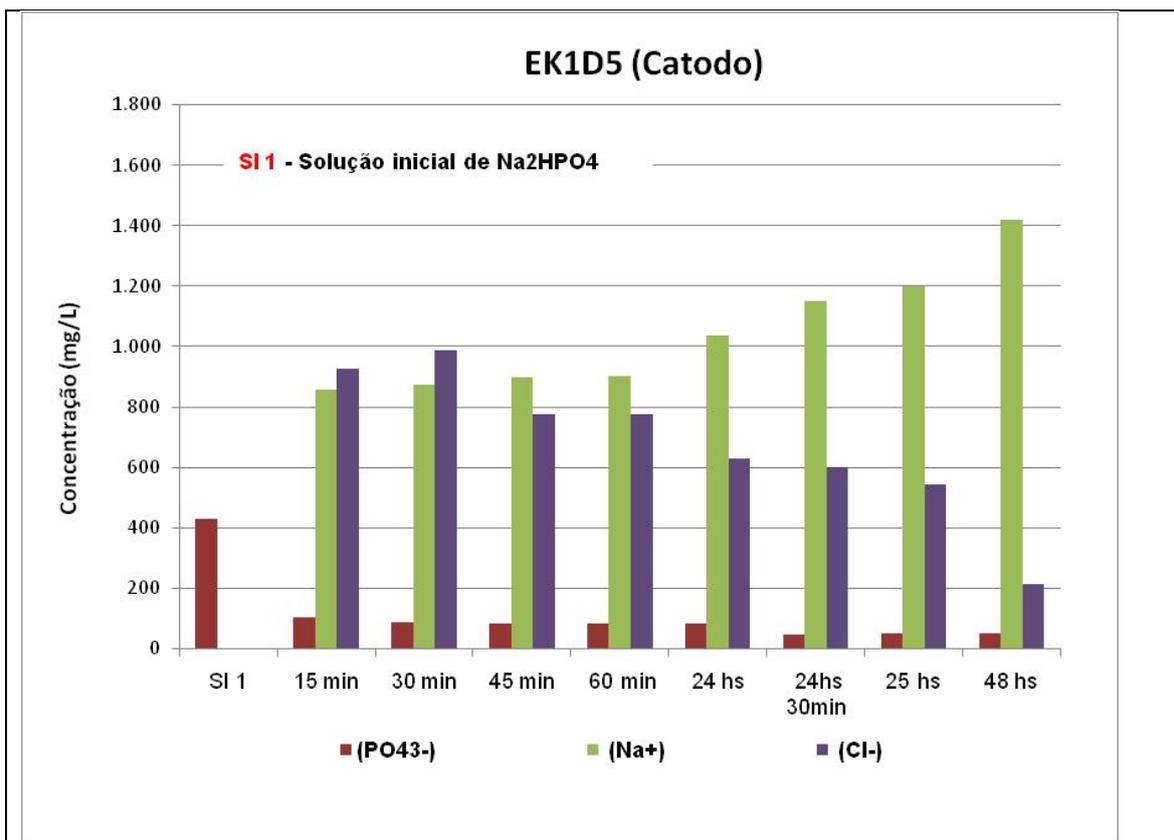


Figura 7.15 – Monitoramento dos íons Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> no eletrólito do catodo com o tempo durante o ensaio EK1D5.

Alguns estudos (Deotti, 2005) mostram a técnica eletrocinética como eficaz na migração do íon PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, porém depende do tipo de solo utilizado. A solução de fosfato foi introduzida no catodo e como mostram as Figuras 7.16 e 7.17 o fosfato não foi detectado na água intersticial do solo e no anodo ao final dos ensaios.

A diminuição da concentração do fosfato no catodo pode ter ocorrido devido à reação de precipitação, o que é esperado em ambiente alcalino e rico em cálcio. O fosfato sob condições alcalinas reage preferencialmente com o cálcio solúvel ou presente nos argilo-minerais, formando fosfatos complexos de cálcio insolúveis (MENDONÇA, 2000 em Schmidt, 2004). Sugere-se assim que o fosfato que não precipitou no catodo migrou para o solo e foi adsorvido na matriz do solo. As análises químicas realizadas para a detecção do fosfato no solo foi feita através de ataque sulfúrico o que não foi suficiente para a extração desse íon da matriz do solo e consequente detecção em sua água intersticial.

As Figuras 7.16 e 7.17 representam as concentrações dos íons Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> nos eletrólitos (catodo e anodo) e na água intersticial da amostra de solo nas fatias 1, 2 e 3 ao final dos ensaios EK1D4 e EK1D5.

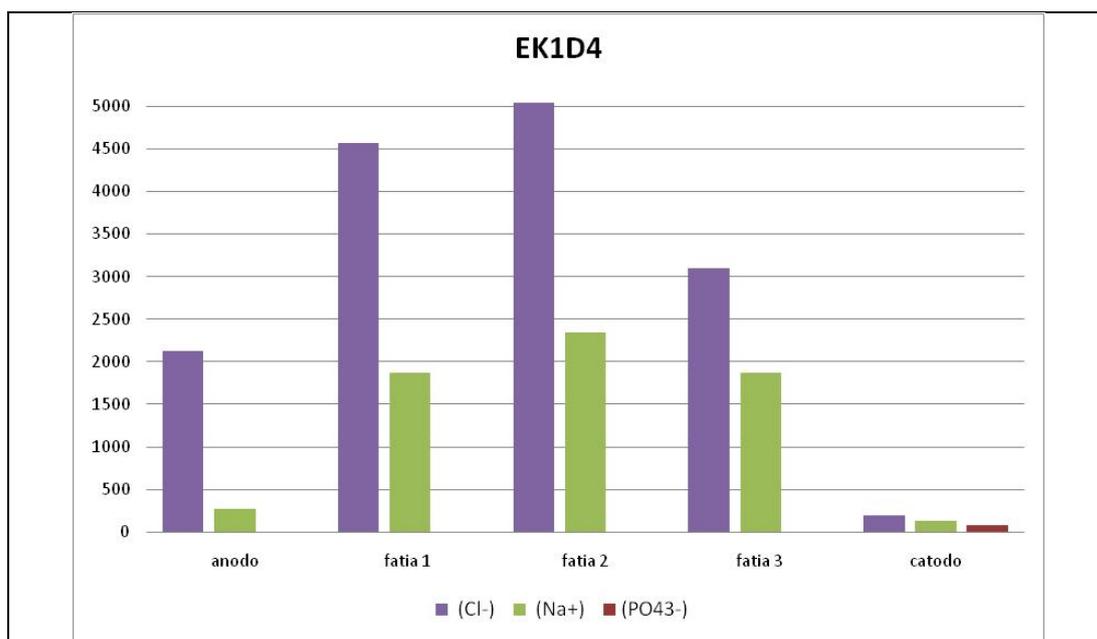


Figura 7.16 – Monitoramento dos íons Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> nos líquidos ao final do ensaio EK1D4.

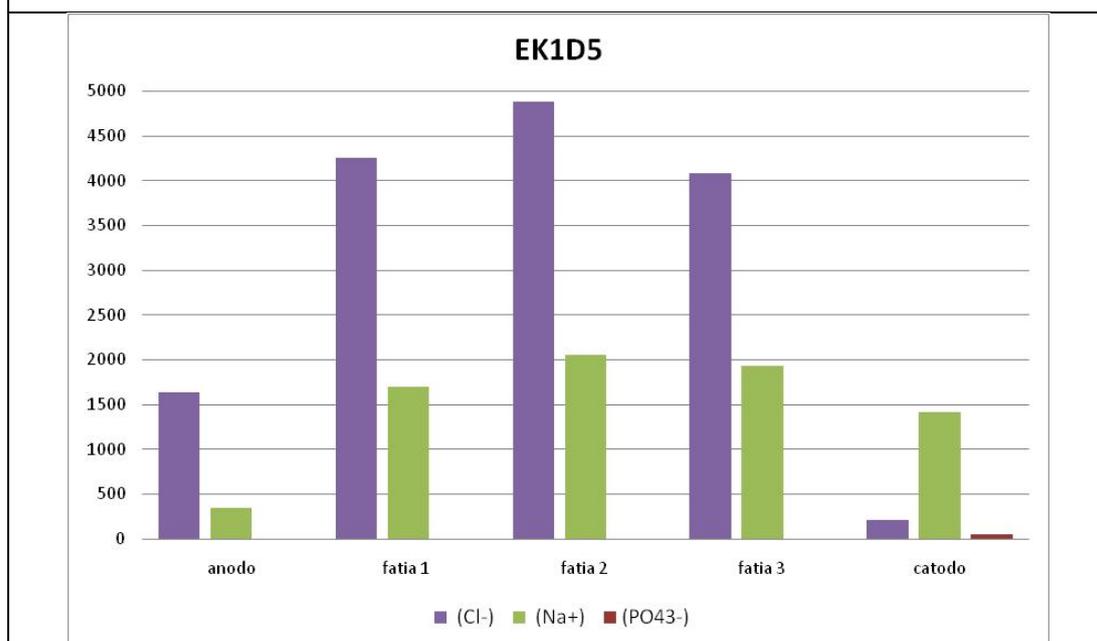


Figura 7.17 – Monitoramento dos íons Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> nos líquidos ao final do ensaio EK1D5.

Nos ensaios EK1D6 e EK1D7 com injeção de nitrato de amônio foi observado o mesmo comportamento dos ensaios EK1D4 e EK1D5 para os íons Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>. Porém, no ensaio EK1D6 houve perda das amostras coletadas durante o armazenamento, não sendo possível as análises para os tempos de 60min, 24horas, 24,5horas e 25 horas. As análises de 48horas mostraram que não houve modificação no comportamento final da migração dos íons quando comparado ao ensaio EK1D7, conforme mostram as Figuras

7.18, 7.19, 7.20 e 7.21. O íon nitrato foi transportado com maior facilidade em direção ao anodo em relação ao íon fosfato quando comparamos os resultados dos ensaios EK1D4 e EK1D5 com os ensaios EK1D6 e EK1D7.

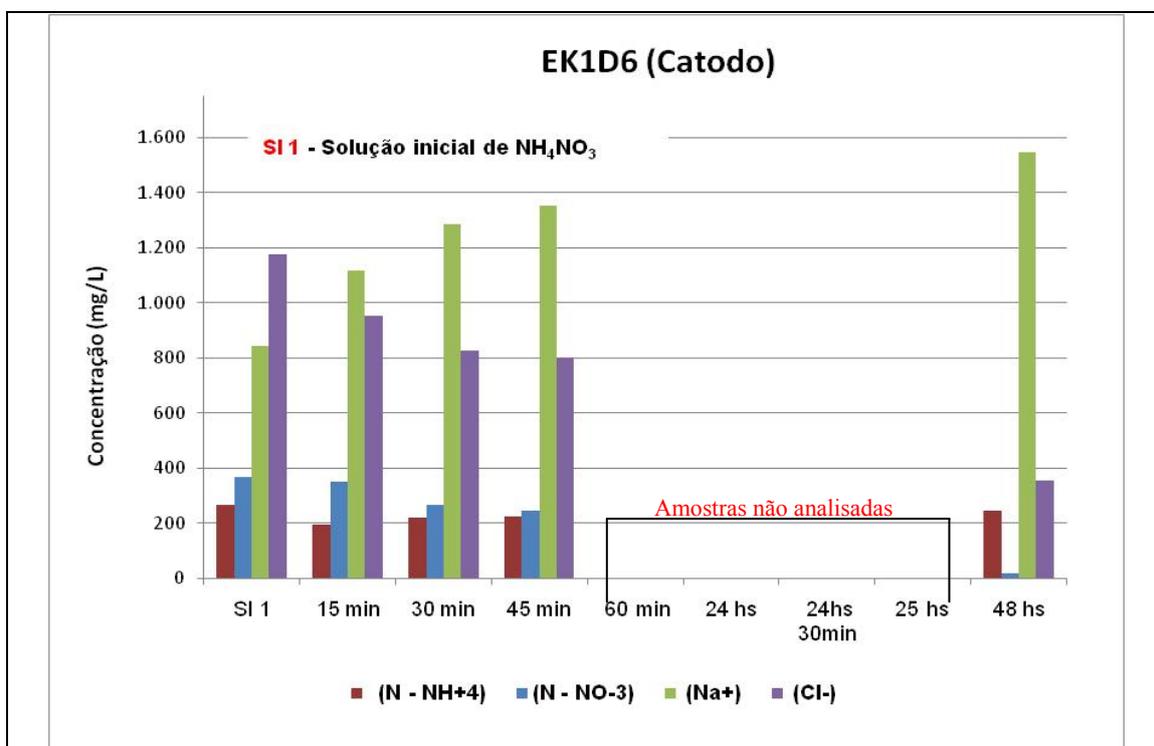


Figura 7.18 – Monitoramento dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no eletrólito do catodo durante o ensaio EK1D6.

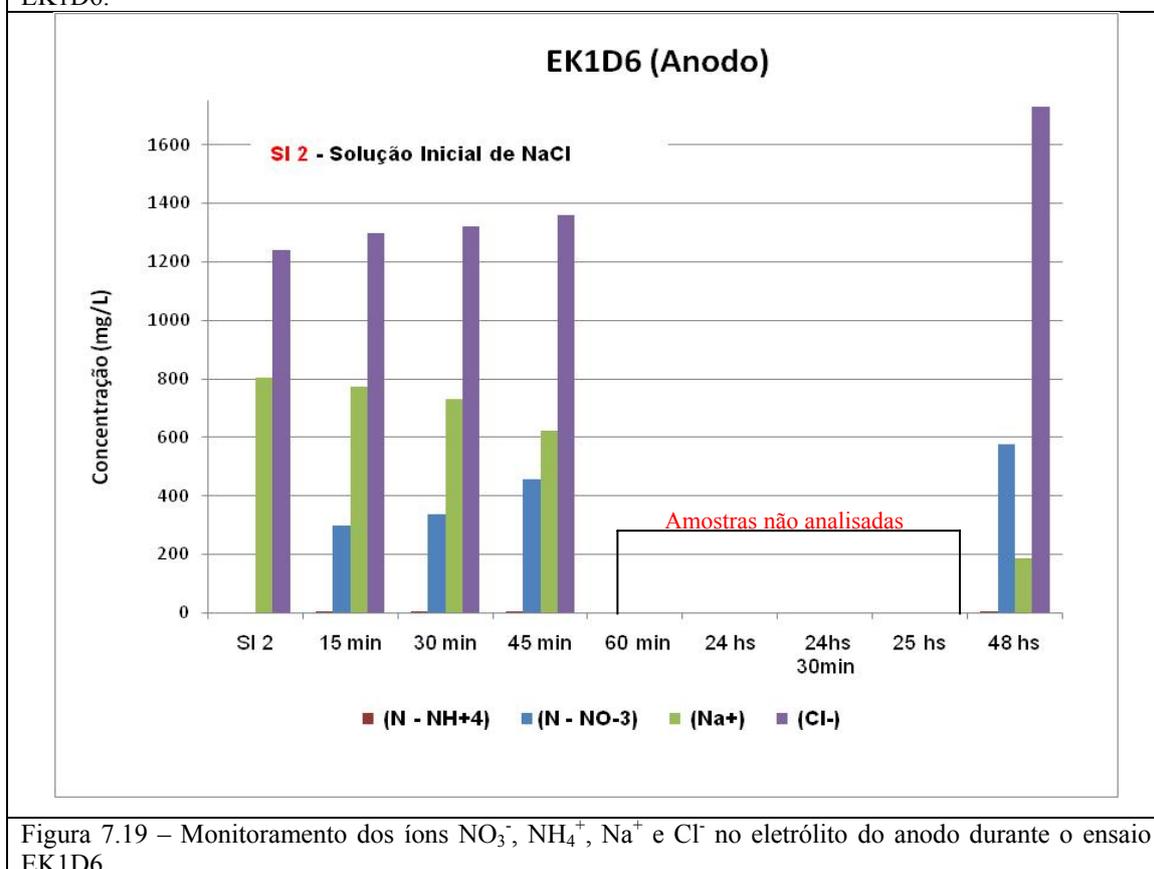


Figura 7.19 – Monitoramento dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no eletrólito do anodo durante o ensaio EK1D6.

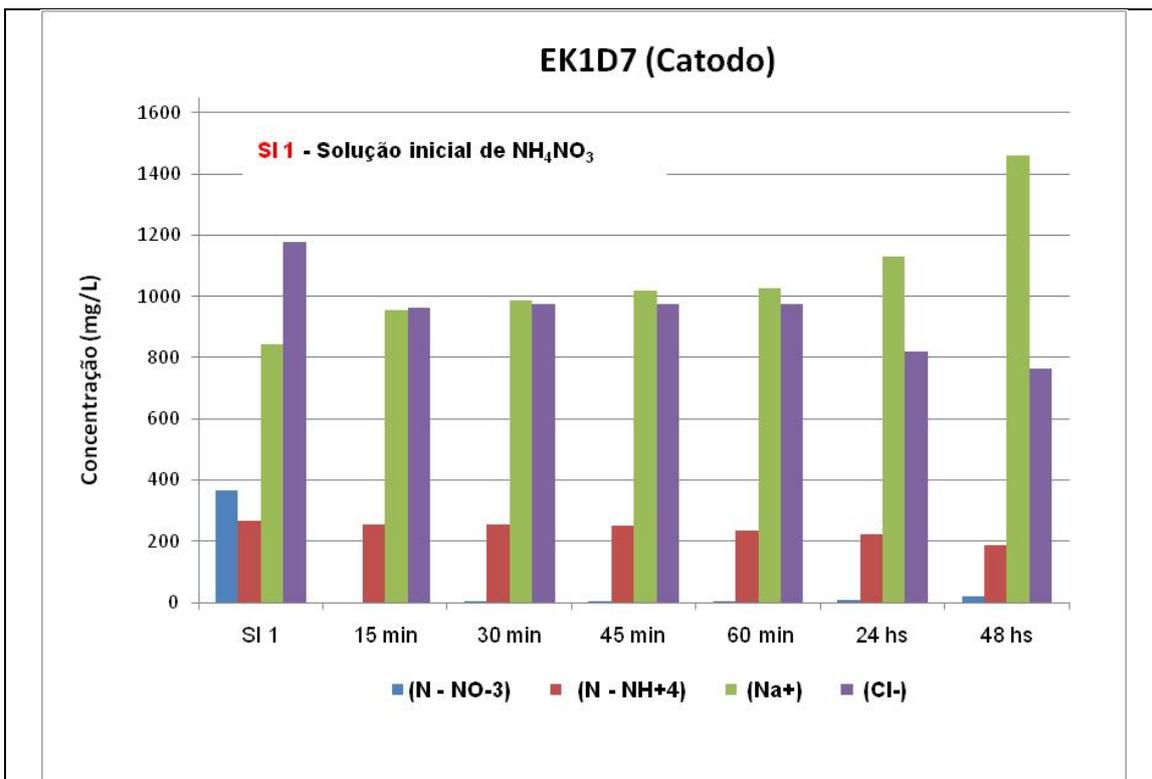


Figura 7.20 – Monitoramento dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no eletrólito do catodo durante o ensaio EK1D7.

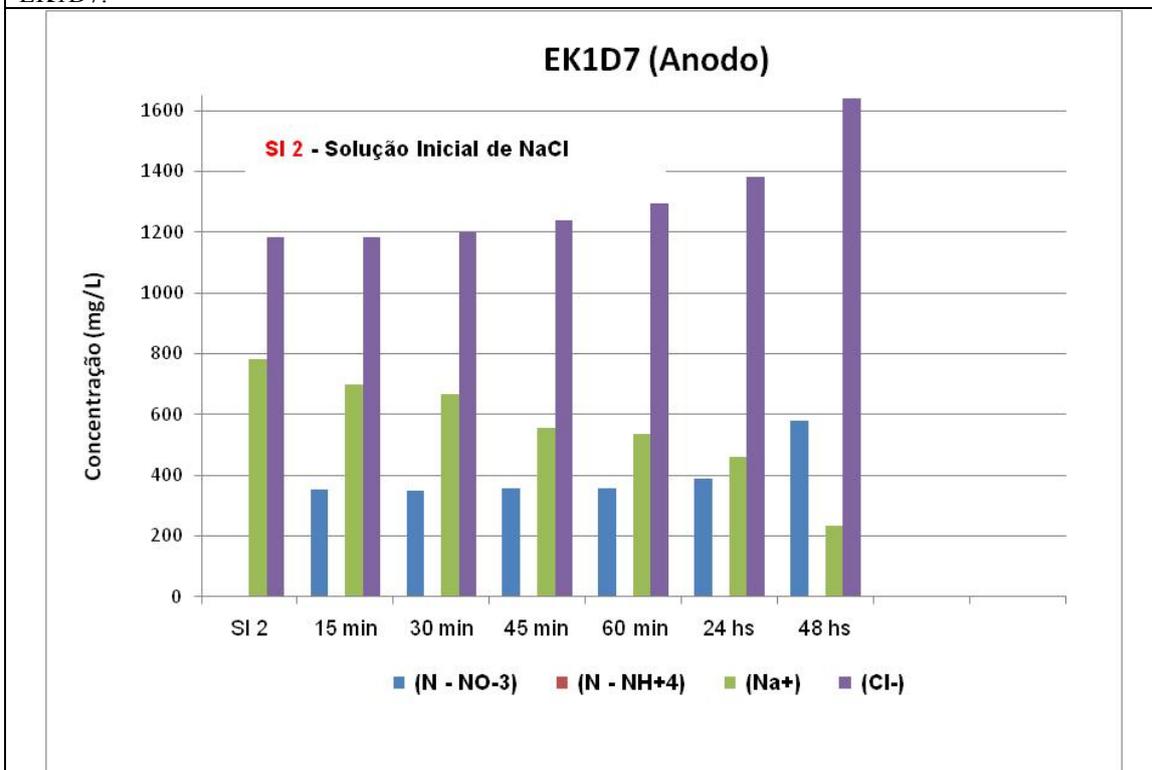


Figura 7.21 – Monitoramento dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no eletrólito do anodo durante o ensaio EK1D7.

Observou-se que o íon  $\text{NH}_4^+$  migrou em direção ao anodo, porém em proporções menores quando relacionado ao  $\text{NO}_3^-$  e esse comportamento somente foi detectado nas amostras de solo. Observou-se também uma perda significativa em sua concentração, tanto nas amostras coletadas nos eletrólitos, quanto nas amostras finais da água intersticial extraídas do solo. Este fato se deve às reações de redução no catodo que transformaram o íon amônio em gás amônia como já mencionado anteriormente. Deve-se lembrar também que a polaridade positiva do  $\text{NH}_4^+$  pode ter influenciado na sua migração, pois a solução de nitrato de amônio foi inserida no catodo.

As análises dos íons realizadas na água intersticial extraída das amostras ao final do ensaio estão representadas nas Figuras 7.22 e 7.23. Percebeu-se que o íon nitrato migrou em direção ao anodo e os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  migraram em sentido contrário à sua polaridade.

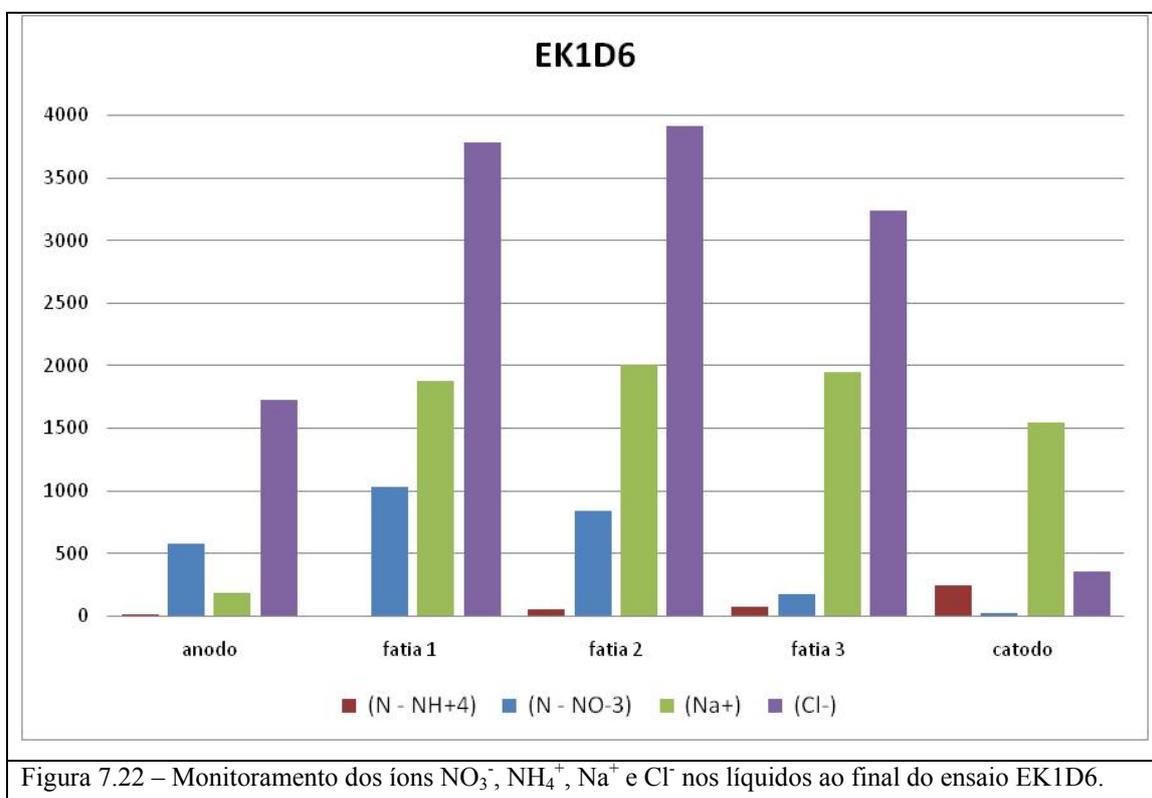


Figura 7.22 – Monitoramento dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  nos líquidos ao final do ensaio EK1D6.

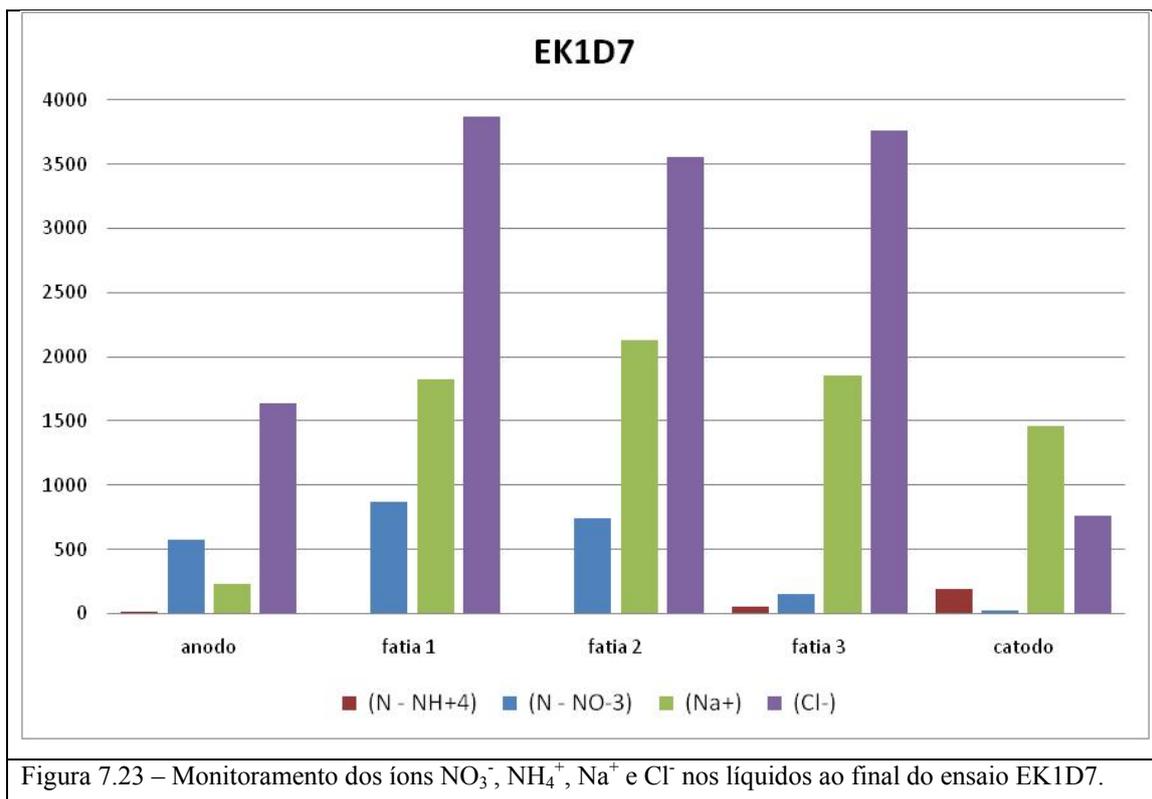


Figura 7.23 – Monitoramento dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  nos líquidos ao final do ensaio EK1D7.

Os ensaios realizados na célula 1D serviram de base para um melhor entendimento do processo eletrocinético e dos parâmetros de interesse para a extrapolação para o reservatório 2D. Foi verificada a viabilidade da migração dos íons nitrato e fosfato no sedimento em estudo, no entanto o nitrato apresenta maior facilidade em sua mobilização. A injeção de fosfato pelas técnicas eletrocinéticas se mostrou possível, porém, para o caso particular deste sedimento, que apresenta quantidades elevadas de Ca e Mg, ela se torna ineficiente devido à precipitação destes compostos na região do anodo. Este comportamento já era esperado, pois foram observados por Schmidt (2004) e Deotti (2005).

Foi verificado um decréscimo da intensidade de corrente em relação à condição inicial devido à diminuição dos íons trocáveis no meio e que o tipo e a concentração do íon injetado também influencia no comportamento da corrente. O consumo energético também é influenciado pelo tipo e concentração do íon existente no meio e os valores máximos atingidos por dia foram de  $0,09 \text{ kW/m}^3$  para os ensaios com injeção de fosfato e de  $0,14 \text{ kW/m}^3$  para os ensaios com injeção de nitrato. A umidade apresenta uma diminuição aproximada de 20% em relação à condição inicial representando a ocorrência do fluxo eletro-osmótico com sentido do catodo ao anodo. As fissuras e o adensamento ocorridos na amostra de solo confirmam esse fluxo. Os

valores do pH nas amostras finais de solo representam um aspecto positivo à aplicação na técnica, pois não sofre alterações que possam interferir no crescimento e sobrevivência dos microrganismos.

## ***CAPÍTULO 8*** ***RESULTADOS DA ETAPA 4***

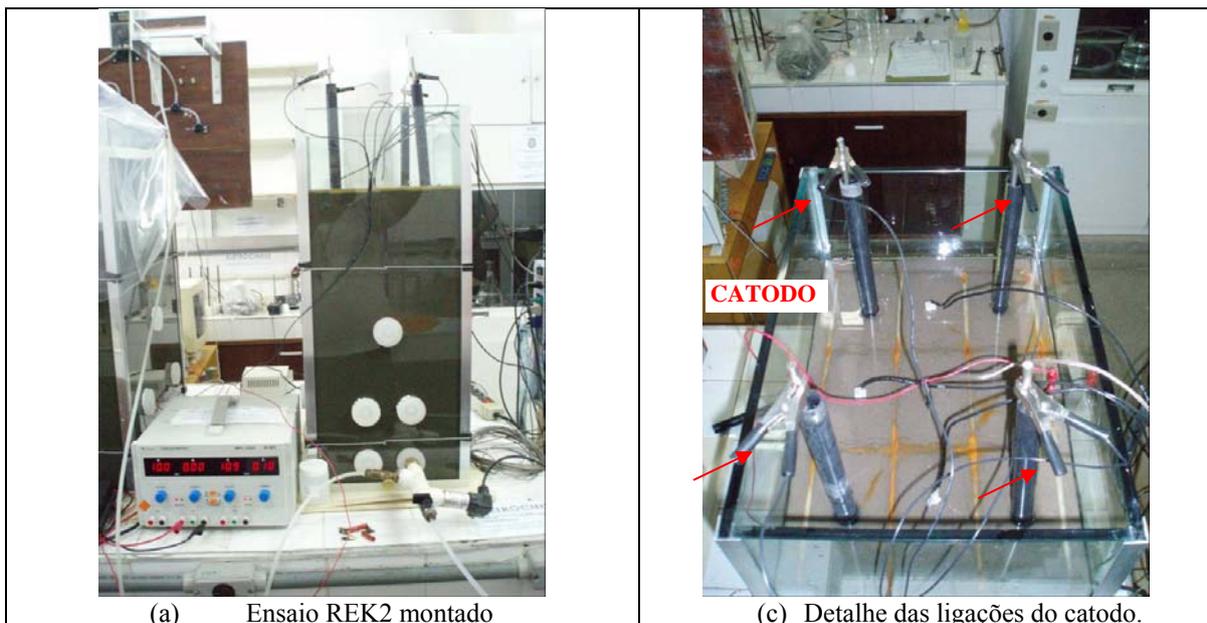
### ***8.1. ENSAIOS 2D – RESERVATÓRIOS EK***

Os ensaios eletrocinéticos realizados nos reservatórios 2D tiveram como principal objetivo a avaliação do transporte de nutrientes via eletrocinética e consequente biorremediação de solo contaminado por compostos orgânicos. Em resumo foram realizados três experimentos, sendo 2 com aplicação da técnica eletrocinética (REK1, REK2) e 1 com atenuação natural sem aplicação da técnica (RAT), conforme já apresentado anteriormente na Tabela 6.6.

#### ***8.1.1. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS DE INJEÇÃO DAS SOLUÇÕES***

##### ***8.1.1. 1. ENSAIO 1 - INJEÇÃO DE NaCl***

O ensaio 1 com injeção do NaCl foi realizado no intuito de reproduzir as condições de campo, ou seja, simular a salinidade da água do solo *in situ*. A concentração injetada de NaCl foi de 2g para 1 litro de água destilada. Após o preenchimento dos poços com a solução a DDP era aplicada por 24 horas. A Figura 8.1 mostra o ensaio 1 no reservatório REK2 montado com os equipamentos de instrumentação (termoresistores, transdutor de pressão e pinos de voltagem) devidamente ligados ao sistema de aquisição de dados.



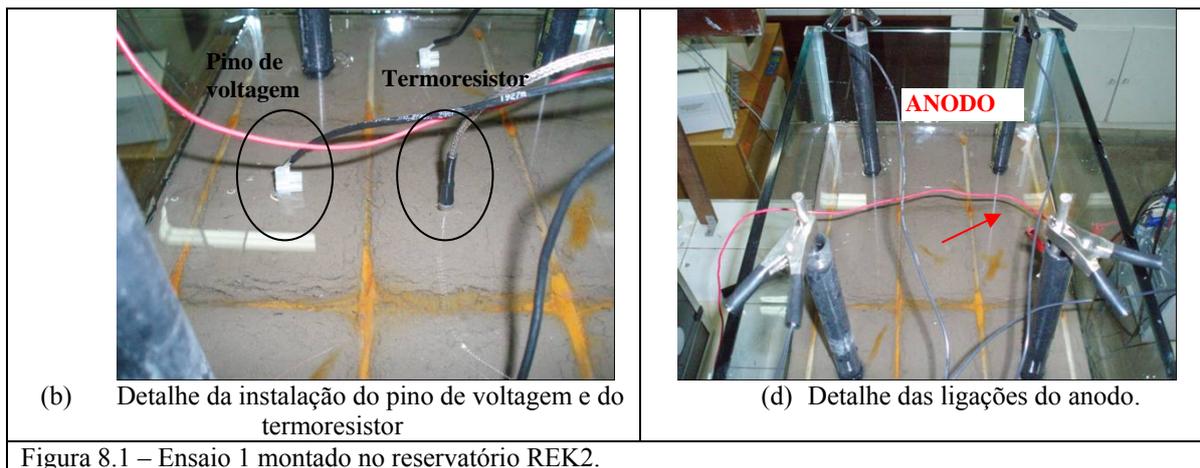


Figura 8.1 – Ensaio 1 montado no reservatório REK2.

Foi verificado que com 15 minutos de ensaio houve a formação de “bolhas” nos poços dos eletrólitos, o que sugere a produção do gás  $H_2$  devido ao efeito da eletrólise no eletrólito do catodo (Figura 8.2). Essa produção de gases foi observada durante todo o ensaio 1.

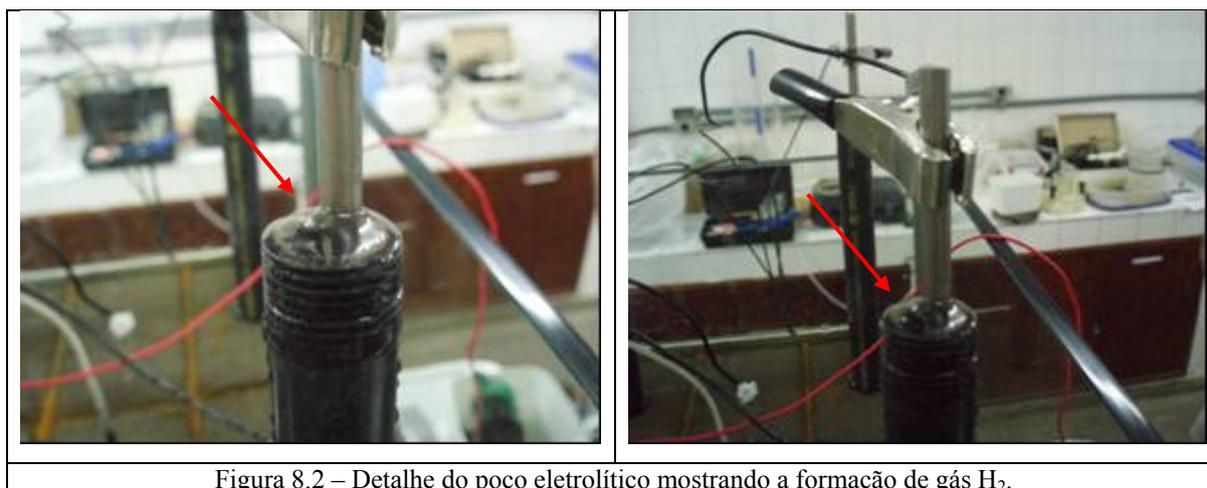


Figura 8.2 – Detalhe do poço eletrolítico mostrando a formação de gás  $H_2$ .

Foram realizadas coletas de amostras líquidas dos poços no decorrer do ensaio nos tempos 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 1 hora e 24 horas. Esse monitoramento teve o intuito de avaliar a migração iônica dos íons  $Na^+$  e  $Cl^-$ . A Figura 8.3 representa a coleta das amostras líquidas no poço durante o ensaio.



Figura 8.3 – Detalhe da coleta de líquidos ao longo do ensaio 1 no REK2 no poço eletrolítico.

Verificou-se que no início do ensaio a corrente medida pela fonte de aplicação da DDP no poço eletrolítico apresentou um valor de 0,18A sendo que com 2 horas e 13 minutos de ensaio o valor aumentou para 0,39A e com 2 horas e 43 minutos este valor chegou a 0,41A. Com 17 horas o valor da corrente zerou. Esse comportamento sugere que no início do ensaio com a injeção de íons a corrente aumentou e com o decorrer do ensaio a diminuição da concentração eletrolítica nos poços provocou a diminuição da condutividade elétrica no meio devido ao aumento da resistência elétrica do solo, fazendo com isso diminuir a corrente. Esse comportamento era esperado, pois nos ensaios com a célula 1D a corrente tende a cair e se estabilizar em um patamar mais baixo que o inicial, tal fato também foi observado nos gráficos de DDP para a célula 1D. A salinidade também é um fator que exerce grande influência no comportamento da corrente sendo que quanto maior a salinidade inicial das soluções dos eletrólitos maior será a corrente estabelecida. No entanto esses valores não foram medidos no solo diretamente como nos ensaios da célula 1D e também representam a variação da concentração nos eletrólitos sendo dados não representativos a comparações entre os dois tipos de ensaio. A corrente não foi monitorada no ensaio 2D.

A Tabela 8.1 mostra os valores dos parâmetros das análises químicas das amostras líquidas coletadas no ensaio 1 no REK2.

Tabela 8.1 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 1 no REK2.

Ensaio 1						
Amostra Líquida	pH	CEE	Eh	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	
		(mS/cm)	(mV)	(mg/L)	(mg/L)	
catodo	Solução de NaCl inicial	6,29	4,71	240	831	1220
	Poço 1 (5min)	10,52	5,24	146	831	1243
	Poço 2 (10min)	9,65	5,09	164	831	1220
	Poço 3 (30min)	11,22	5,07	127	845	1154
	Poço 4 (1 hora)	11,29	5,44	53	859	1154
	Poço 1 e 2 (24 horas)	11,56	7,29	-19	958	976
	Poço 3 (24 horas)	11,60	44,7	-110	3718	288
	Poço 4 (24 horas)	11,61	40,6	(*)	3154	311
anodo	água superficial Inicial	7,51	15,5	123	2129	4970
	água superficial final	4,65	26,5	293	1916	6523

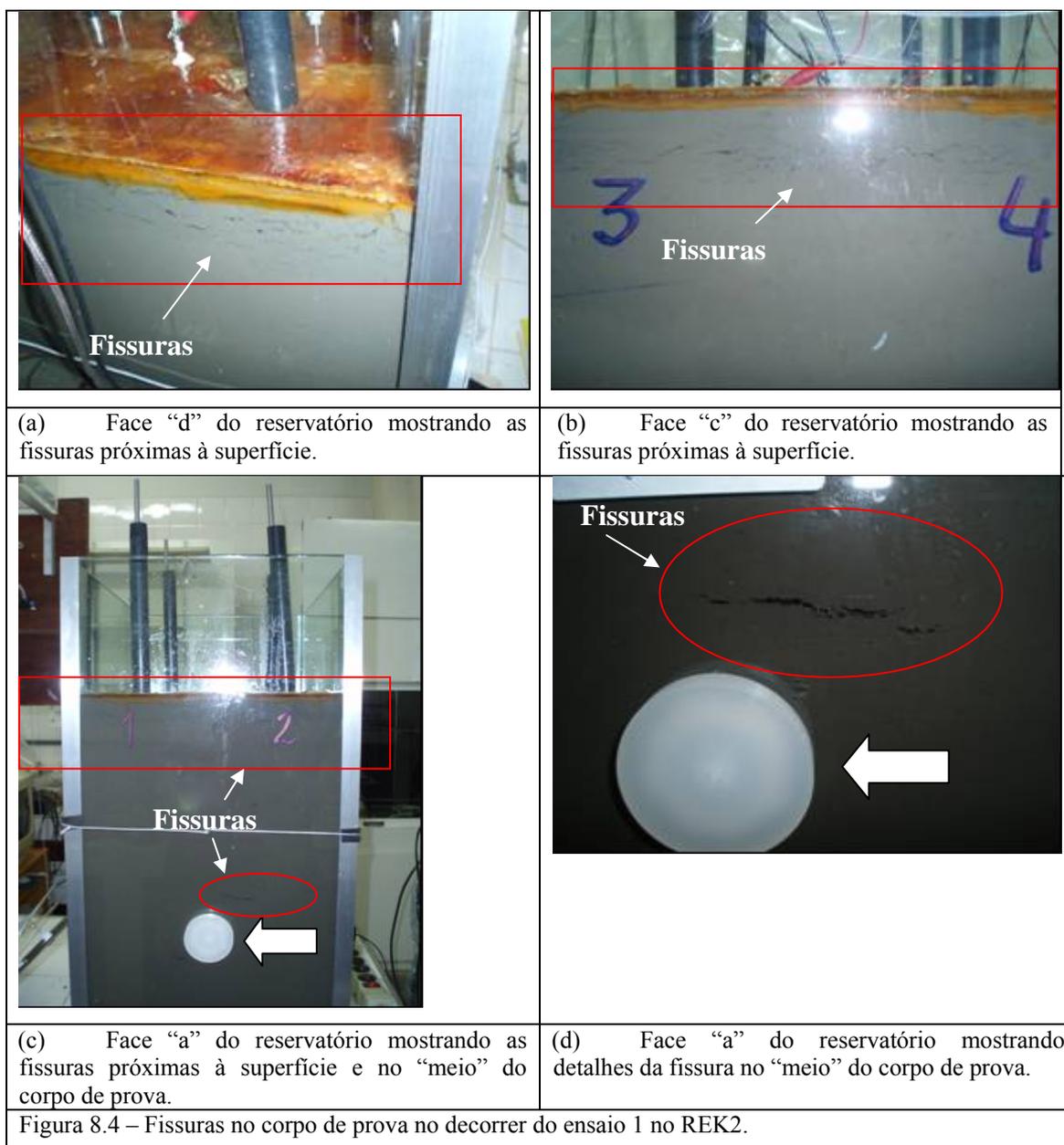
(\*) amostragem insuficiente para a análise

A Tabela 8.1 mostra os valores de CEE superiores à condição inicial tanto no catodo quanto no anodo indicando com isso a injeção de íons no meio. Quanto ao potencial redox (Eh) houve um aumento na água superficial próximo à superfície do reservatório (malha do anodo) e uma diminuição nos poços eletrolíticos chegando a valores negativos o que representa as reações de redução ocorridas no catodo. Esses comportamentos, tanto do CEE quanto do Eh eram esperados pela aplicação da técnica.

Os valores de pH chegaram no catodo a valores máximos de 11,61, enquanto que no anodo atingiu o valor de 4,65, o que já era esperado devido às reações de eletrólise. Vale lembrar que o valor inicial do solo foi de 7,8 e que ao final de todos os ensaios o pH atingiu o valor máximo de 7,90, porém esses parâmetros finais serão discutidos mais adiante.

Os valores de Cl<sup>-</sup> mostram a migração iônica do catodo para o anodo. Percebe-se que nos poços onde a solução foi injetada ocorre uma diminuição do íon Cl<sup>-</sup> enquanto ocorre um aumento do mesmo na água superficial próxima ao anodo. Porém na coleta dos líquidos para 24 horas, a quantidade de líquido existente nos poços eletrolíticos 1 e 2 era insuficiente para a realização das análises químicas com isso as amostras coletadas foram misturadas, o que explica uma concentração maior de Cl<sup>-</sup> nos poços 1 e 2 em relação aos poços 3 e 4. Essa “perda” de líquido pode ter ocorrido por diversos fatores

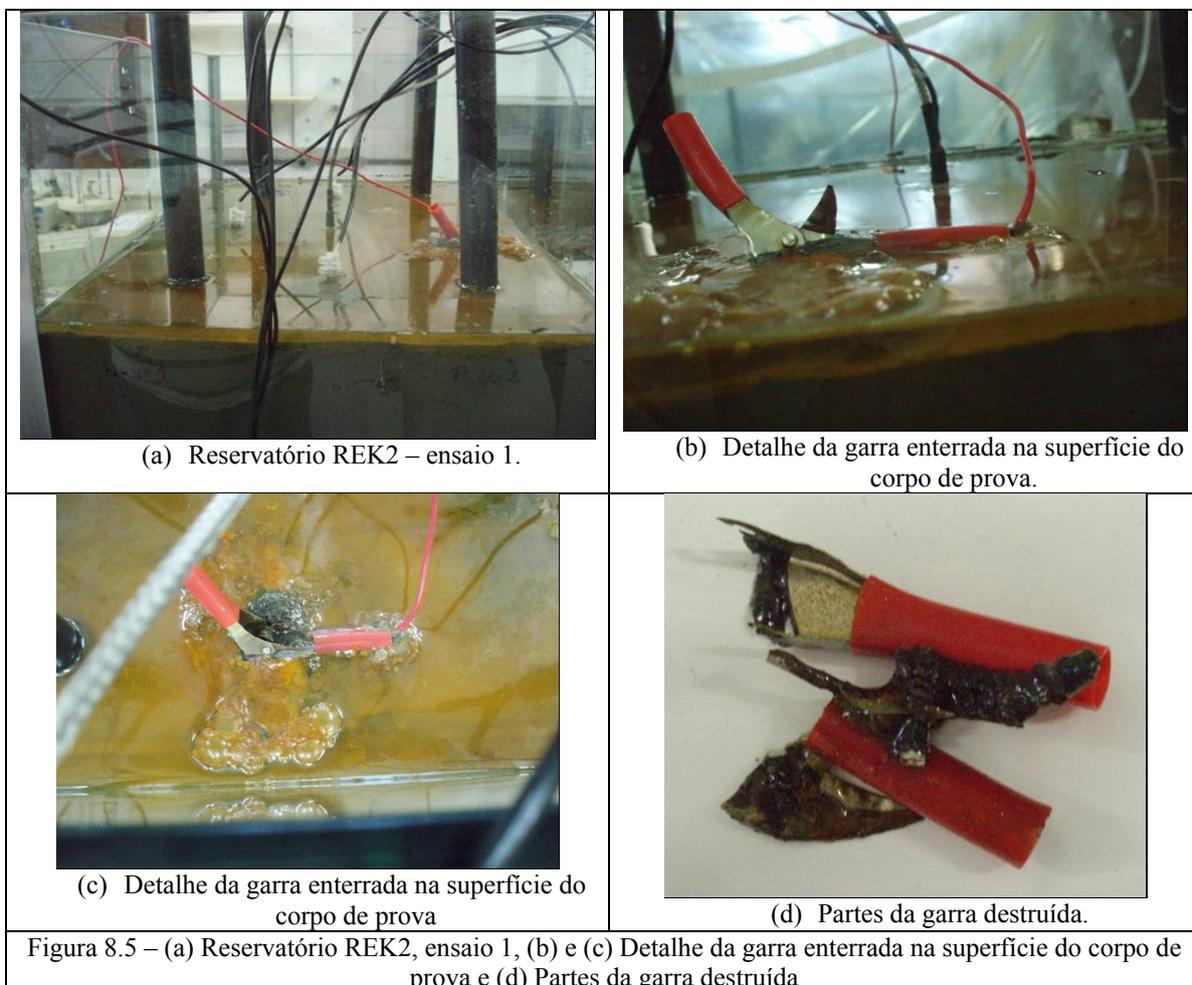
como produção de gases, caminhos preferenciais de fluxo gerados no corpo de prova devido à própria técnica aplicada e evaporação. Foi realizado um monitoramento da evaporação durante todos os ensaios não tendo sido considerado um fator relevante que pudesse interferir nos resultados. Quanto aos caminhos preferenciais de fluxo ocorridos observou-se o aparecimento de fissuras no corpo de prova as quais foram surgindo no decorrer do ensaio (Figura 8. 4).



Em relação ao íon  $\text{Na}^+$  há um aumento no catodo e conseqüente diminuição no anodo. Isso se deve à polaridade dos íons que com a aplicação da técnica eletrocinética migram em direção oposta à sua polaridade. Porém verificou-se que havia uma grande quantidade de  $\text{NaCl}$  na amostra de solo inicial o que mostrou que não havia a

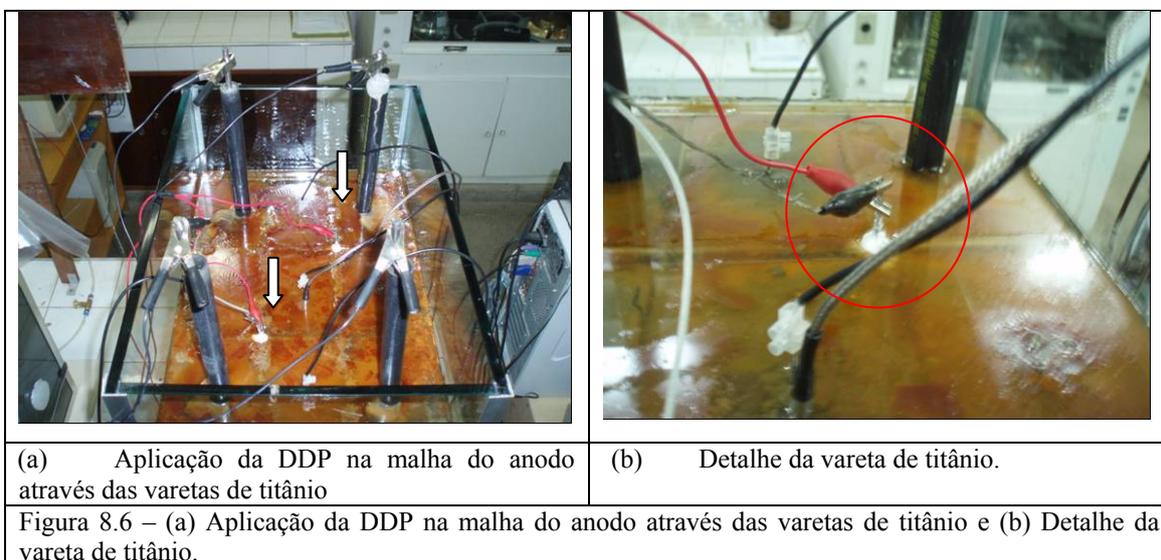
necessidade da continuidade de injeção nos próximos ensaios, visto que grandes quantidades de NaCl podem interferir no processo como um todo principalmente no crescimento da microbiota. A presença de cloreto no solo e na água resulta na produção contínua de gases, ocasionando um retardamento na formação das frentes de pH (ácida e básica) entre os eletrodos (Alshawabkeh, 1994).

Durante o ensaio 1 o conector (garra metálica) que interliga a fonte de aplicação da DDP com a malha de eletrodo do anodo sofreu corrosão devido ao contato direto com o meio ácido no anodo. Com aproximadamente 17 horas de ensaio o sistema de aquisição de dados parou de captar os dados da instrumentação. A garra de conexão do eletrodo foi totalmente corroída, praticamente se desmanchando sobre a malha, o que causou um decréscimo na aplicação da corrente assim como captação dos dados. A Figura 8.5 mostra a garra corroída.



A garra foi totalmente destruída e causou um desprendimento de Ni e Fe na área onde estava instalada conforme mostra a coloração envolta da garra na Figura 8.4. Com isso a forma de instalação dos conectores da fonte (garra) foi modificada. Para evitar o

contato direto do conector com o ambiente ácido no entorno do anodo foi instalada uma vareta de titânio na malha de aço inox. Nessa vareta foi aplicada uma vedação de silicone na tentativa de encapsular e proteger contra a corrosão. Para uma melhor distribuição da DDP aplicada foram instaladas duas varetas na malha (Figura 8.6).



Ao final do ensaio 1 no REK2 observou-se uma coloração amarelada na superfície do reservatório próximo à malha do anodo (Figuras 8.5 e 8.6). Deotti, 2005 relata a formação de precipitados nos ensaios com injeção de NaCl no anodo devido ao contato com os metais (em especial o Fe) liberados durante a aplicação da DDP com o íon injetado.

As leituras foram realizadas nos pinos de voltagem inseridos diretamente na massa de solo e na aplicação nos eletrodos (“entrada”) e na fonte.

Conforme já mencionado houve falha na aplicação da DDP devido à corrosão da garra de conexão e transmissão do anodo, além de problemas de contato elétrico, com isso a DDP medida foi inferior à aplicada e manteve-se entre 1,25 e 3,96V, mostrando uma oscilação constante ao longo do ensaio.

O monitoramento da poropressão está representado na Figura 8.7.

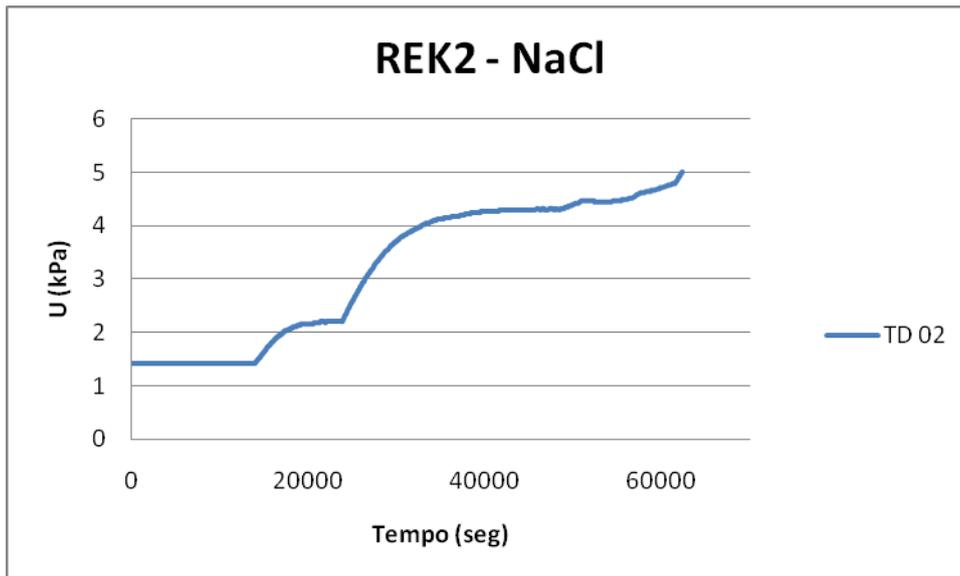
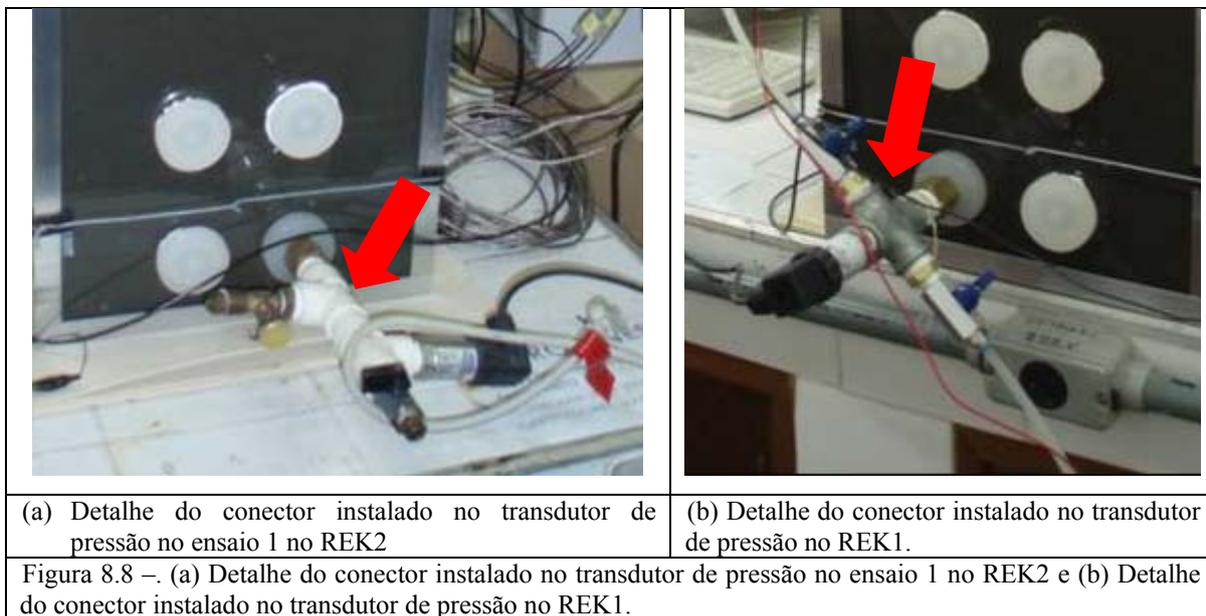


Figura 8.7 – Monitoramento da poropressão no ensaio 1 no REK2.

Neste gráfico observou-se que o transdutor de pressão não estava com sua linha saturada, fazendo com que as leituras de poropressão não representassem o comportamento real. Para sanar esse problema foi instalado um conector em forma de cruzeta funcionando como um canal de deaeração no transdutor nos reservatórios REK1 e REK2, conforme representado na Figura 8.8.



A Figura 8.9 mostra as medições de temperatura obtidas ao longo do ensaio 1 no REK2 através de termoresistores inseridos em um ponto da amostra.

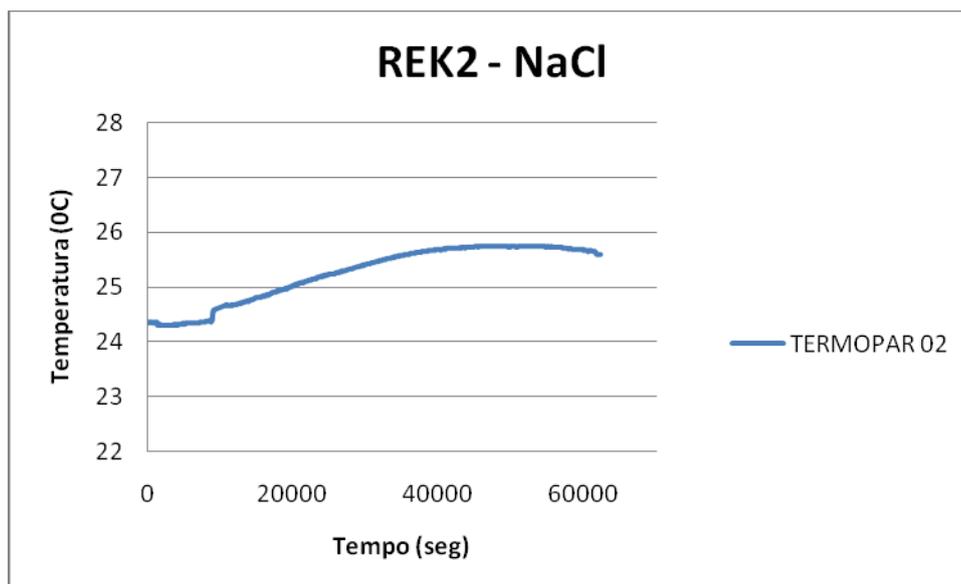


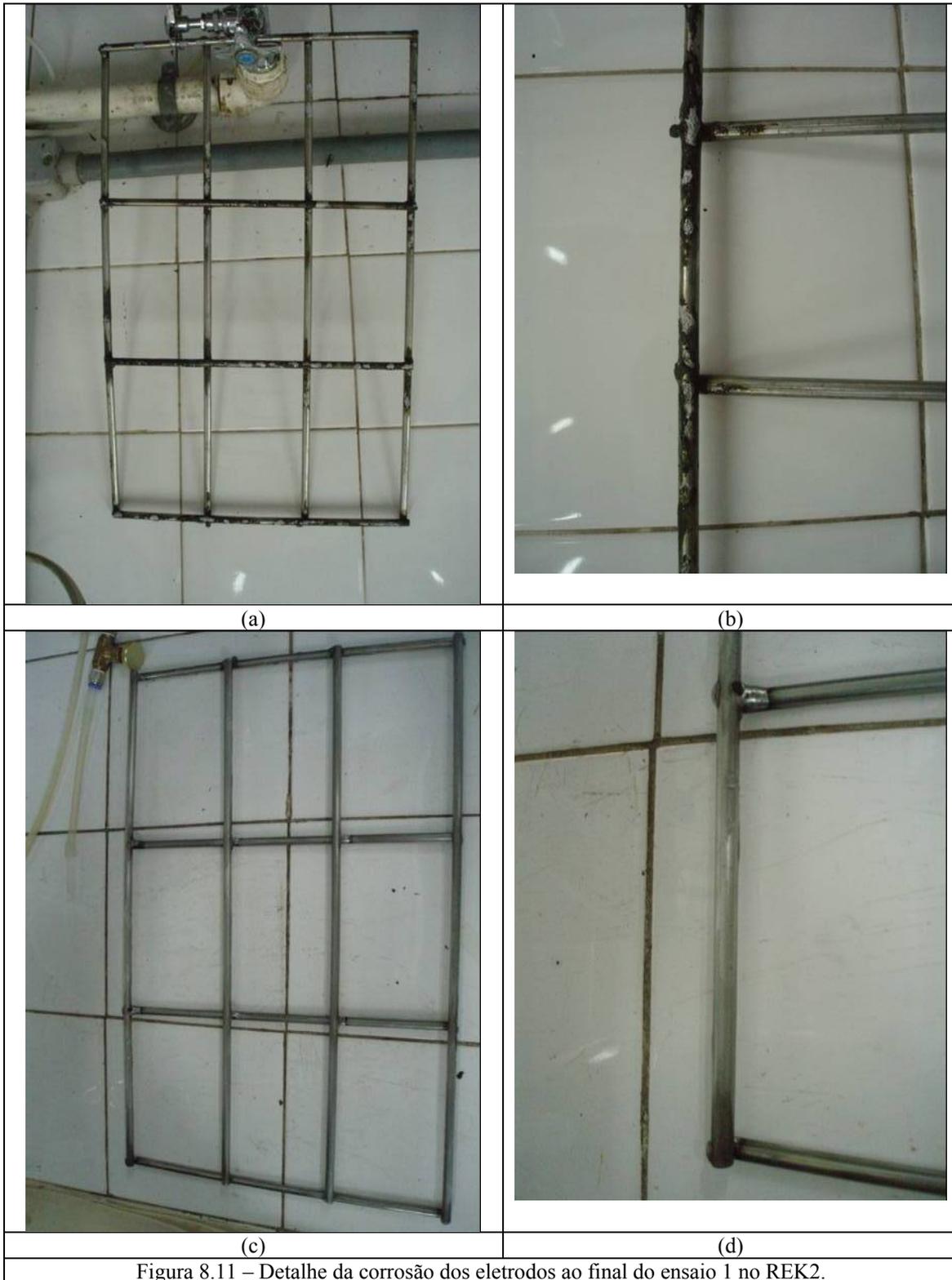
Figura 8.9 – Monitoramento da temperatura no ensaio 1 no REK2.

Observa-se que a temperatura manteve-se em uma faixa de  $24,3^{\circ}\text{C}$  a  $26,7^{\circ}\text{C}$ , estando um pouco acima da temperatura ambiente que variou entre  $22,2^{\circ}\text{C}$  e  $23,2^{\circ}\text{C}$  medida através de termômetro digital instalado próximo ao reservatório (Figura 8.10).



Figura 8.10 – Termômetro digital instalado no laboratório próximo ao ensaio 1 no REK2.

A Figura 8.11 mostra o desgaste sofrido pela malha do eletrodo do anodo devido à aplicação da técnica eletrocínética.



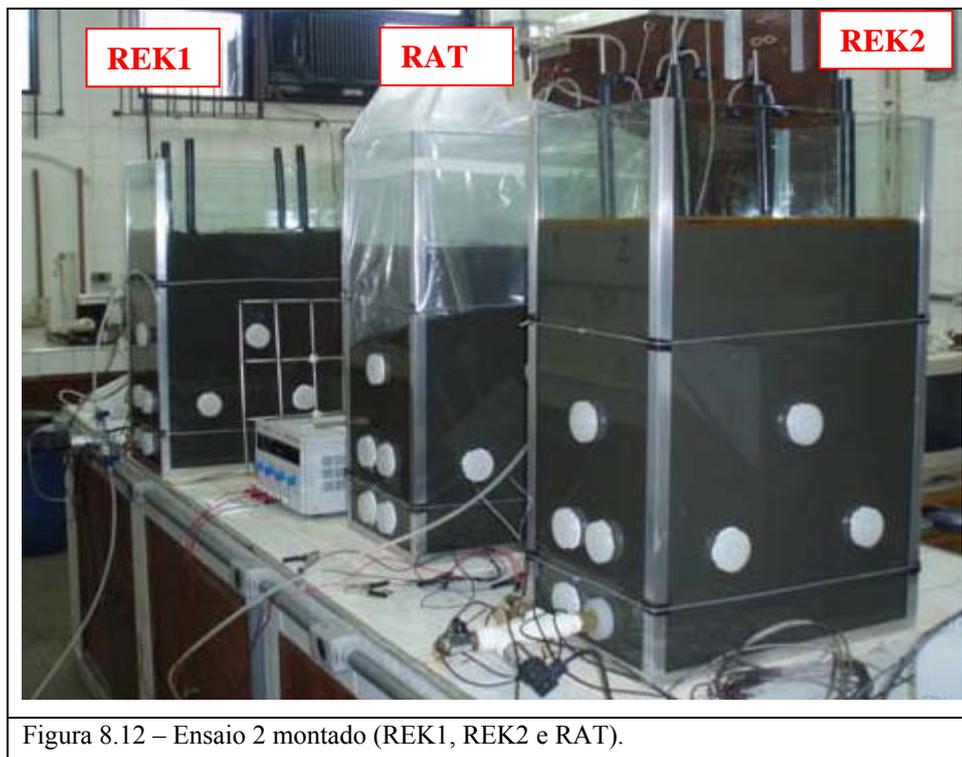
Os itens “a” e “b” da Figura 8.11 mostram a malha logo após o término do ensaio 1 no REK2 e percebe-se que houve mudança de coloração. A corrosão da malha do anodo gerou um despreendimento de metais ( Fe e Ni) devido ao pH ácido da região próxima ao anodo. O aço inox apesar de ter sofrido perda de massa se mostrou

resistente conforme mostram os itens “c” e “d” da Figura 8.11 que representam a malha após lavagem e limpeza com palha de aço e água destilada. Após esse tratamento a malha ficou com sua superfície novamente lisa, porém apresentou perda de massa.

#### 8.1.1.2. ENSAIO 2 - INJEÇÃO DE ÁGUA DESTILADA

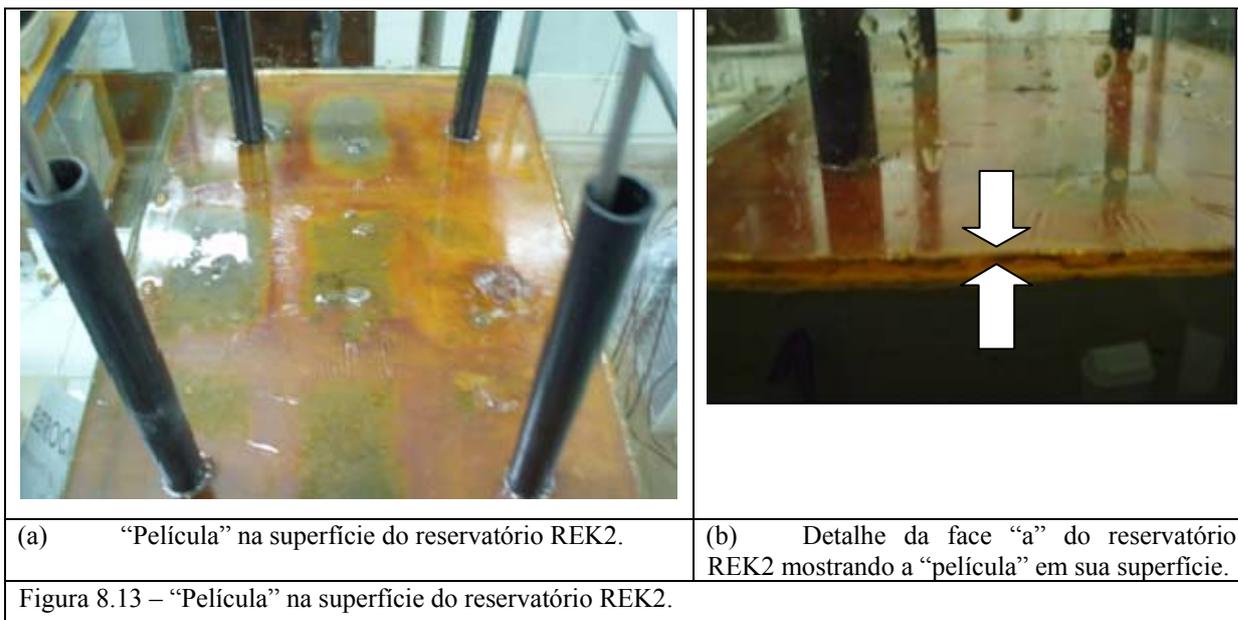
Após o primeiro ensaio decorrido e a adequação dos equipamentos e ajustes nos procedimentos, conforme descritos no item 8.1.1, foram realizados 2 ensaios com percolação de água destilada nos reservatórios REK1 e REK2 no intuito de verificar a eficiência da metodologia de ensaio estabelecida.

A Figura 8.12 mostra o ensaio 2 montado para os reservatórios REK1, REK2, respectivamente, e o reservatório de monitoramento de atenuação natural (RAT).



Antes do início do ensaio 2 foram coletadas amostras líquidas no reservatório REK2 nos poços e na superfície do corpo de prova. Foram coletados os líquidos dos poços até o seu esgotamento completo e essas amostras levadas para a análise química.

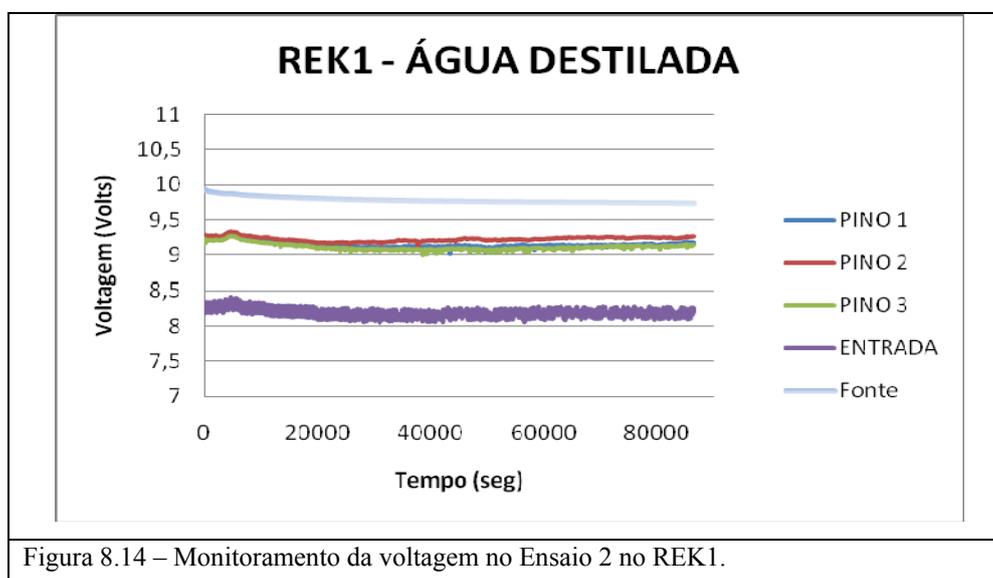
Foi observado que no REK2, o qual já havia sido realizado o ensaio 1 houve a formação de uma “película” na superfície do reservatório (Figura 8.13).

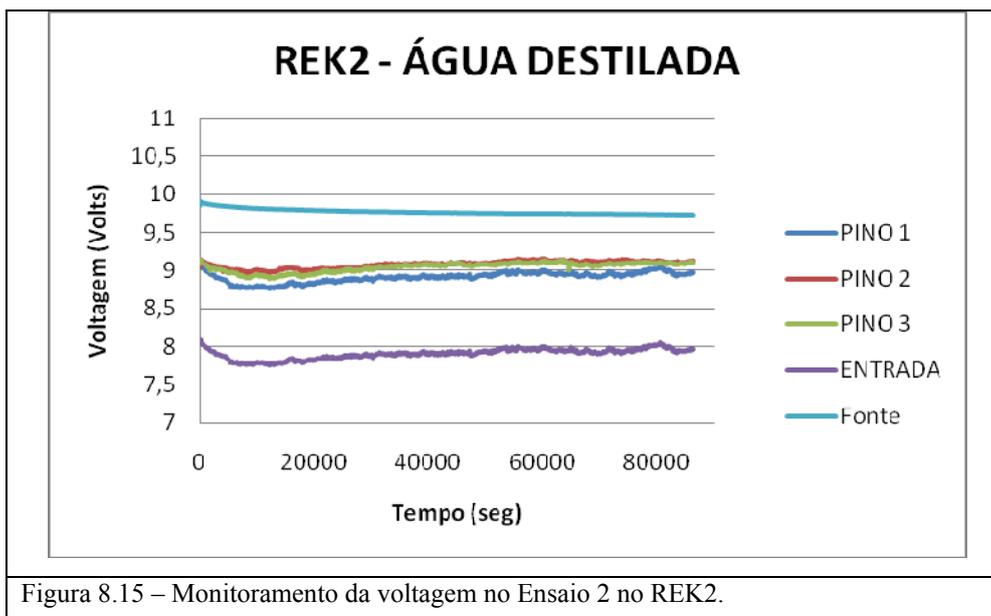


Essa “película” possuía coloração amarelo escuro e de espessura bem pequena. O aspecto era parecido com plástico insulfilmé porém não apresentava resistência ao toque se desmanchando facilmente. Essa formação foi observada em todos os ensaios porém durante os primeiros ensaios somente nos intervalos entre eles nunca durante. Essa “película” provavelmente é resultante da reação entre os elementos metálicos liberados na água da superfície após a aplicação da técnica eletrocínética devido à corrosão da malha do eletrodo do anodo.

Após a coleta dos líquidos, os poços foram preenchidos com água destilada e então aplicada a DDP nos eletrodos.

As Figuras 8.14 e 8.15 representam a voltagem medida ao longo do ensaio 2 no REK1 e REK2.





Percebe-se pelas Figuras 8.14 e 8.15 que houve um comportamento semelhante na aplicação da DDP. Nos pinos 1, 2 e 3 o valor da DDP medido foi entre 9, 1 e 9,2 mostrando uma perda de tensão ou potencial elétrico entre os pontos de aplicação. Essas perdas podem ser justificadas pela resistência elétrica em uma determinada região no corpo de prova. Porém na leitura de entrada nos dois reservatórios houve uma perda maior, pois entre os eletrodos e o corpo de prova há a presença dos líquidos nos eletrólitos, os quais possuem condutividade elétrica variável ao longo do ensaio. No REK1 os valores medidos na leitura de entrada variam entre 8,1 a 8,4Volts enquanto que no REK2 há uma oscilação entre 7,6 e 8,9Volts. Essa oscilação no REK2 deve ter ocorrido devido a problemas de contato elétrico durante o ensaio. Portanto podemos considerar para esse tipo de configuração que a aplicação da DDP não é constante.

A Tabela 8.2 mostra as análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 2 no REK1 e REK2.

Tabela 8.2 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 2 no REK1 e REK2.

Ensaio 2						
REK1						
Amostra		pH	CEE	Eh	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
			(mS/cm)	(mV)	(mg/L)	(mg/L)
catodo	Poço 1 (5min)	9,76	12,15	32	1464	3106
	Poço 2 (10min)	9,96	12,51	44	1549	3195
	Poço 3 (30min)	11,82	63,70	-140	5618	488
	Poço 4 (1 hora)	11,86	67,70	-150	5914	555
	Poço 1 e 2 (24 horas)	11,06	67,27	142	748	1708
	Poço 3 e 4 (24 horas)	11,86	62,70	125	5519	533
anodo	água superficial Inicial	7,60	16,38	145	1812	4438
	água superficial final	3,33	19,64	341	1733	5325
REK2						
Amostra		pH	CEE	Eh	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
			(mS/cm)	(mV)	(mg/L)	(mg/L)
catodo	Poço 1 (5min)	12,05	42,5	(*)	3.371	655
	Poço 2 (10min)	12,06	37,2	-110	3015	568
	Poço 3,4 (30min)	12,03	37,8	-113	3015	692
	Poço 1 (1 hora)	12,11	33,5	-111	2702	462
	Poço 2 (24 horas)	12,10	29,9	-121	2230	373
	Poço 3 (24 horas)	11,89	66,8	-160	5815	104
anodo	água superficial Inicial	7,11	27,5	148	2089	6213
	água superficial final	2,72	31,3	381	1891	6834

(\*) amostra insuficiente

Os valores de pH na Tabela 8.3 para os reservatórios REK1 e REK2 no ensaio 2 apresentam comportamento conforme o esperado com variação entre 9,76 e 12,11 no catodo e 2,72 e 7,11 no anodo. Porém para o reservatório REK2 os valores foram mais altos no catodo e mais baixos no anodo, provavelmente devido ao REK2 já ter sofrido injeção de NaCl durante o ensaio 1.

A Tabela 8.2 mostra os valores de CEE para o REK1 e REK2 superiores à condição inicial e para o REK2 os valores iniciais mostram-se superiores ao medido no ensaio 1. A condutividade elétrica ao final do monitoramento ainda encontrava-se com valores altos tanto no REK1 quanto no REK2. Este fato pode ser explicado devido à injeção de NaCl no reservatório REK2 ocorrida no ensaio 1. Com isso, a concentração elevada de íons no meio fez com que a CEE obtivesse valores maiores no REK2 durante o ensaio 2 em relação ao REK1.

Os valores de Eh no ensaio 2 para o REK1 e REK2 apresentaram o mesmo comportamento que no ensaio 1, um aumento na água superficial próximo à superfície do reservatório (malha do anodo) e uma diminuição nos poços eletrolíticos chegando a valores negativos representando as reações de redução ocorridas no catodo e o transporte dos íons para o anodo.

Os valores de  $\text{Cl}^-$  para o REK1 mostram a presença do íon no solo mesmo não havendo injeção. As análises químicas iniciais realizadas na amostra de solo (Tabela 7.4) confirmam esses dados e sugerem a migração deste íon devido à aplicação da técnica eletrocinética. As análises mostram que nos poços há presença inicial do íon  $\text{Cl}^-$  e com o decorrer do ensaio há uma diminuição desse íon no catodo enquanto há um aumento do mesmo na água superficial próxima ao anodo. Observou-se o mesmo comportamento de “perda” de líquidos nos poços eletrolíticos no reservatório REK1 em relação ao REK2. Na coleta de 24 horas foi necessário misturar os líquidos extraídos dos poços 1 e 2, assim como dos poços 3 e 4 para atingir o volume mínimo para a realização das análises. O mesmo ocorreu para o REK2 onde foram coletados apenas os líquidos dos poços 2 e 3, pois os poços 1 e 2 estavam praticamente secos.

No reservatório REK2 onde já havia sido inserido o íon  $\text{Cl}^-$  os valores iniciais dos poços aumentam a sua concentração no início do ensaio e depois na leitura de 24 horas apresentam diminuição no catodo. No anodo a concentração de  $\text{Cl}^-$  apresenta valor inicial alto e compatível com o término do ensaio 1 e há um aumento após o final do ensaio 2.

Em relação ao íon  $\text{Na}^+$  há um aumento no catodo e conseqüente diminuição no anodo, apresentando comportamento semelhante ao ensaio 1 nos 2 reservatórios. Sendo que para o REK1 os valores do íon apresentam concentrações maiores do íon Na ao final do ensaio 2, mesmo não tendo sido inserido anteriormente. Esse comportamento pode corresponder ao sugerido para o íon  $\text{Cl}^-$  devido à presença de  $\text{Na}^+$  no solo e conseqüente migração via eletrocinética. No entanto a técnica eletrocinética mostrou-se eficaz no que concerne à migração iônica.

Foram ainda realizadas neste ensaio análises químicas dos elementos  $\text{N-NH}_4^+$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$ , Ni, Fe, Ca e Mg (Tabela 8.3).

Tabela 8.3 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 2 no REK1 e REK2.

Ensaio 2								
REK1								
Amostra		N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ni	Fe	Ca	Mg
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
catodo	Poço 1 (5min)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 2 (10min)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 3 (30min)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 4 (1 hora)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 1 e 2 (24 horas)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 3 e 4 (24 horas)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
anodo	água superficial Inicial	0,11	129	< 0,03	<0,02	0,101	656	489
	água superficial final	2,28	104	< 0,03	90,4	499	1046	456
REK2								
Amostra		N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ni	Fe	Ca	Mg
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
catodo	Poço 1 (5min)	(*)	17	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
	Poço 2 (10min)	0,96	9,6	(*)	<0,02	0,401	(*)	(*)
	Poço 3,4 (30min)	(*)	21,2	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
	Poço 1 (1 hora)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 2 (24 horas)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 3 (24 horas)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
anodo	água superficial Inicial	3,15	291	<0,03	1,97	0,11	1686	776
	água superficial final	8,4	290	<0,03	280	1656	(*)	(*)

(\*) amostra insuficiente  
(ND) não detectado

De acordo com as análises verificou-se que há presença dos elementos NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ni, Fe, Ca e Mg nos reservatórios REK1 e REK2. As análises químicas realizadas no solo antes dos ensaios 2D confirmam esses resultados (Tabela 7.4), com exceção dos íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. O NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> deveriam estar presentes na matriz do solo que com a aplicação da técnica eletrocinética se movimentaram por migração iônica. Verificou-se também que após a aplicação da técnica na água, na superfície da amostra (topo do reservatório), houve um aumento na concentração de Ni e Fe provavelmente devido à corrosão na malha do eletrodo do anodo. Quanto ao Ca e Mg o aumento na concentração deve-se à dessorção da matriz do solo e conseqüente migração em direção oposta à sua polaridade.

A Figura 8.16 mostra o monitoramento da temperatura ao longo do ensaio 2 nos reservatórios REK1 e REK2.

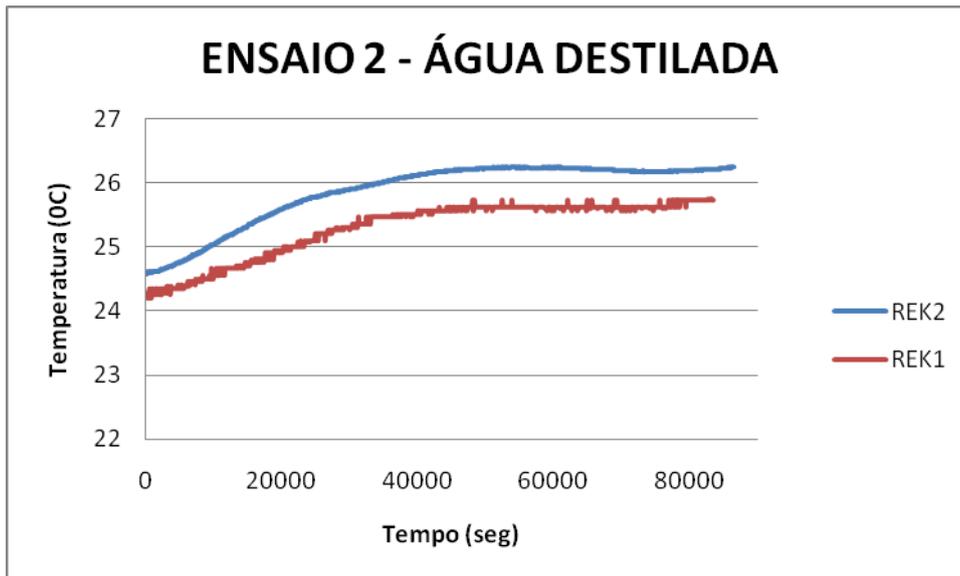


Figura 8.16 – Monitoramento da temperatura no ensaio 2 no REK1 e REK2.

Observou-se que a temperatura manteve-se em uma faixa de  $24,3^{\circ}\text{C}$  a  $25,6^{\circ}\text{C}$  no REK1 e  $24,4^{\circ}\text{C}$  a  $26,2^{\circ}\text{C}$  no REK2. Sendo que o termômetro digital que media a temperatura ambiente obteve valores entre  $22,6^{\circ}\text{C}$  e  $24,1^{\circ}\text{C}$ , valores abaixo do que os medidos pelos termoresistores no ensaio 2.

A Figura 8.17 representa o monitoramento da poropressão medida durante o ensaio 2 nos reservatórios REK1 e REK2.

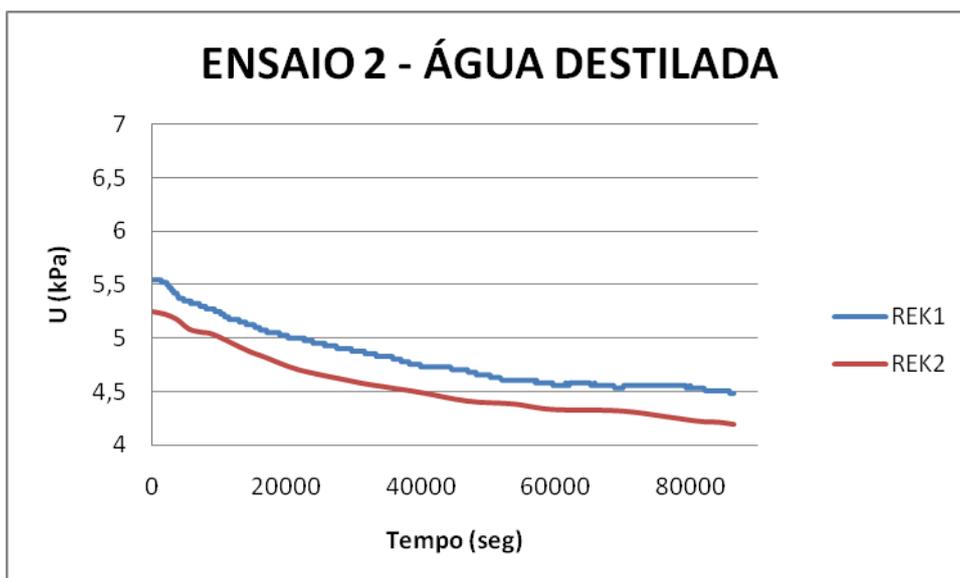


Figura 8.17 – Monitoramento da poropressão no ensaio 2 no REK1 e REK2.

No monitoramento da poropressão o comportamento do transdutor representou a condição de saturação inicial do solo corretamente indicando valores na ordem de 5,5 kPa o que representa 55cm de coluna d'água. Porém ao longo do ensaio a poropressão teve uma diminuição significativa em torno de 1kPa devido a ocorrência do fluxo eletro-osmótico no reservatório. O sentido do fluxo iônico foi induzido do fundo a superfície do reservatório o que sugere que o fluxo eletro-osmótico tenha ocorrido no mesmo sentido pois o mesmo é resultado do carreamento das partículas de água através da migração iônica. Há também a hipótese de que a grande formação de gases devido ao processo tenha causado a desaturação do transdutor.

No ensaio 2 foi verificada a formação de “bolhas” nos poços ao longo de todo o ensaio caracterizando a produção de gases constantemente. Porém ao ser desligada a aplicação da DDP essa produção parava. Neste ensaio também foi verificada a produção de gases na superfície do reservatório REK2 em vários pontos próximos à malha do eletrodo do anodo. As Figuras 8.18 e 8.19 mostram a formação das “bolhas” na superfície do reservatório REK2.

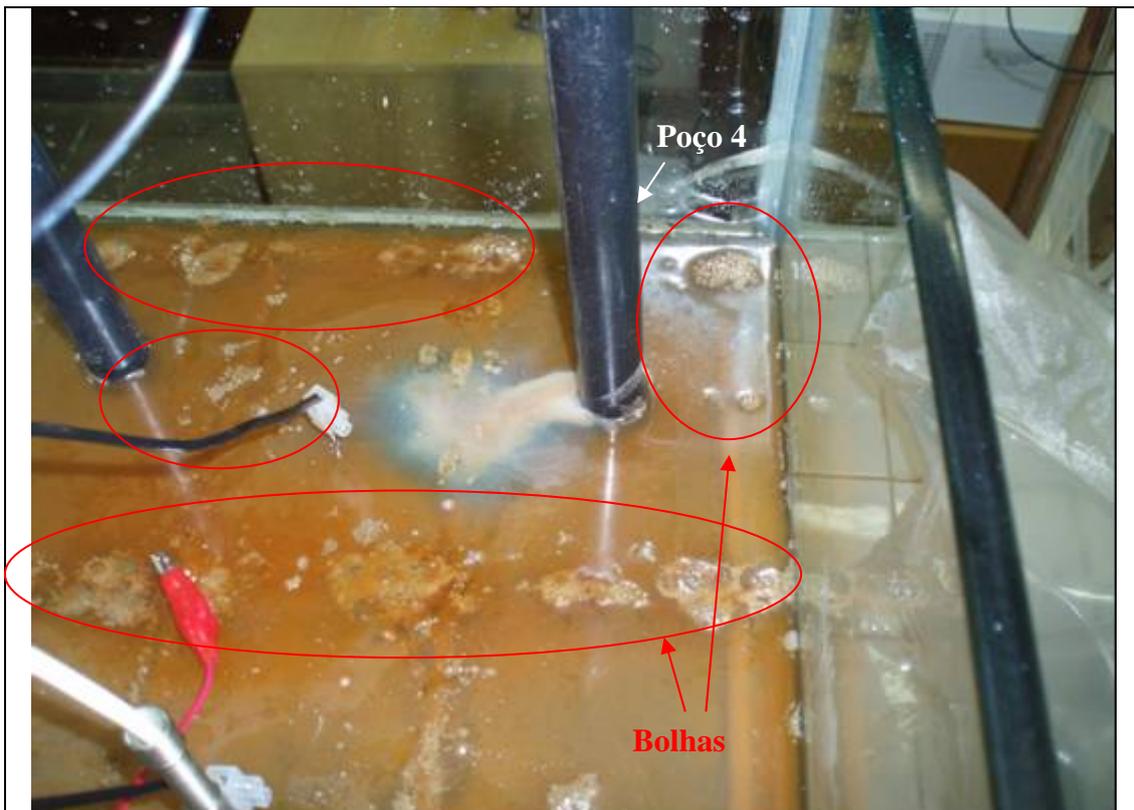


Figura 8.18 – Detalhe do poço 4 com a formação de “bolhas” na superfície do reservatório REK2 no ensaio 2.



Figura 8.19 – Formação de “bolhas” na superfície do reservatório REK2 no ensaio 2.

Percebe-se pela Figura 8.19 que a produção de gases ocorre conforme o contorno da malha do eletrodo do anodo. Essa formação ocorre devido às reações de oxidação pela eletrólise da água com formação de oxigênio e outros gases de acordo com o íon presente na solução ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc.). Percebeu-se também um odor forte nos dois reservatórios que persistiu até o final de todos os ensaios provavelmente devido aos gases produzidos.

#### 8.1.1.3. ENSAIO 3 - INJEÇÃO DE FOSFATO

No ensaio 3 foi inserida nos poços eletrolíticos dos reservatórios REK1 e REK2 a solução de fosfato de sódio diabásico na concentração de 2,388g/L. Nesse ensaio foi avaliada a eficiência da técnica eletrocinética para a migração do íon  $\text{PO}_4^{3-}$ . Seguiu-se o mesmo procedimento dos ensaios anteriores para o início do ensaio 3, como o esgotamento dos líquidos dos poços para as análises químicas e posterior preenchimento dos mesmos com a solução de fosfato.

A Figura 8.20 mostra o ensaio 3 montado para os reservatórios REK1 e REK2, e o reservatório de monitoramento de atenuação natural (RAT).

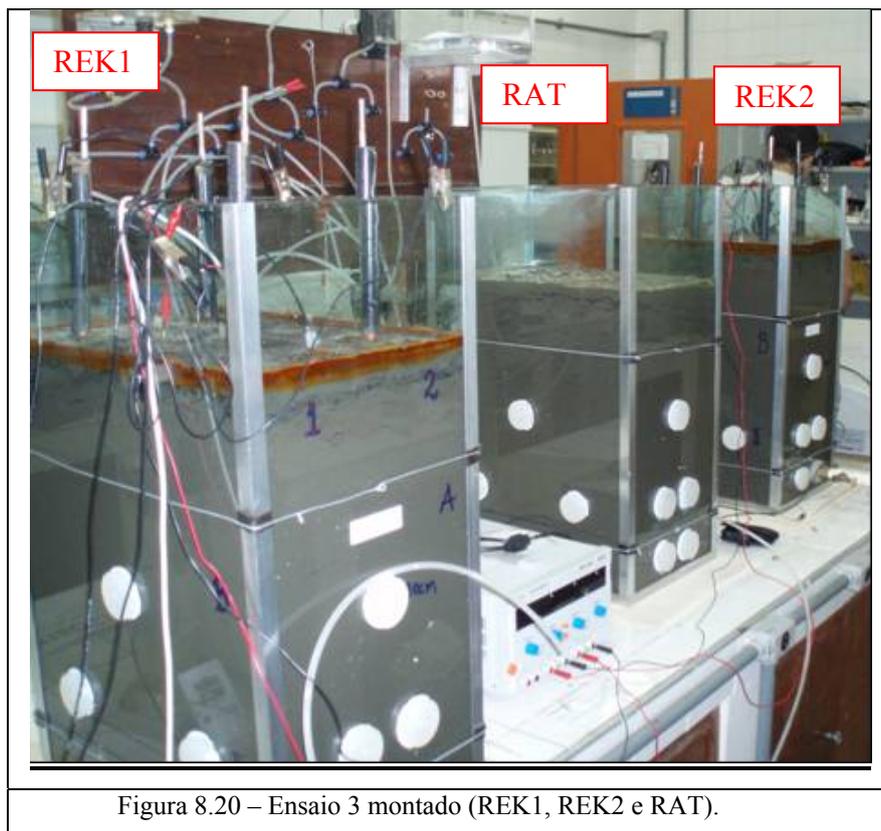


Figura 8.20 – Ensaio 3 montado (REK1, REK2 e RAT).

Verificou-se que no início da montagem para o ensaio 3 as superfícies dos reservatórios REK1 e REK2 possuíam uma coloração alaranjada e com “película”. Sendo que para o REK2 essa película se apresentava mais espessa do que no REK1 e com uma coloração mais forte. Percebeu-se também um odor forte nos dois reservatórios caracterizando a formação dos gases. No reservatório de “controle” para a avaliação da atenuação natural (RAT) foi verificada uma mudança na coloração da superfície do reservatório e o aparecimento de fungos (Figura 8.21).



Figura 8.21 – Reservatório de “controle” (RAT).

O reservatório RAT, assim como os outros reservatórios, foi mantido coberto com um plástico na tentativa de preservar a umidade do corpo de prova. Essa formação fúngica deve ter ocorrido devido às condições favoráveis de temperatura e umidade do meio. O reservatório RAT até o início do ensaio 3 não havia sido descoberto enquanto os outros reservatórios foram descobertos por estarem sendo manipulados.

Após o preenchimento dos poços com a solução de fosfato foi aplicada a DDP nos eletrodos. As Figuras 8.22 e 8.23 representam a voltagem medida ao longo do ensaio 3 no REK1 e REK2.

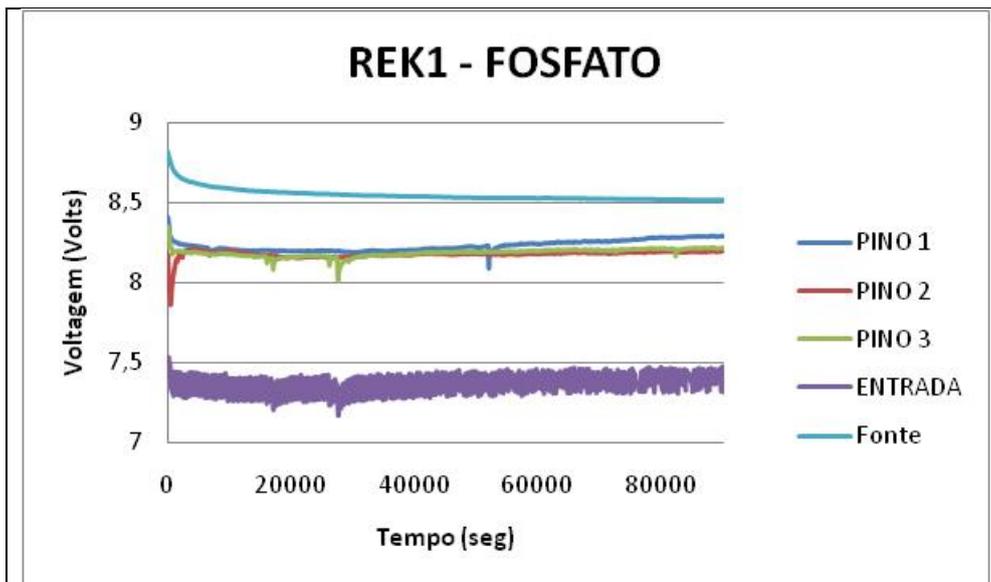


Figura 8.22 – Monitoramento da tensão no ensaio 3 no REK1.

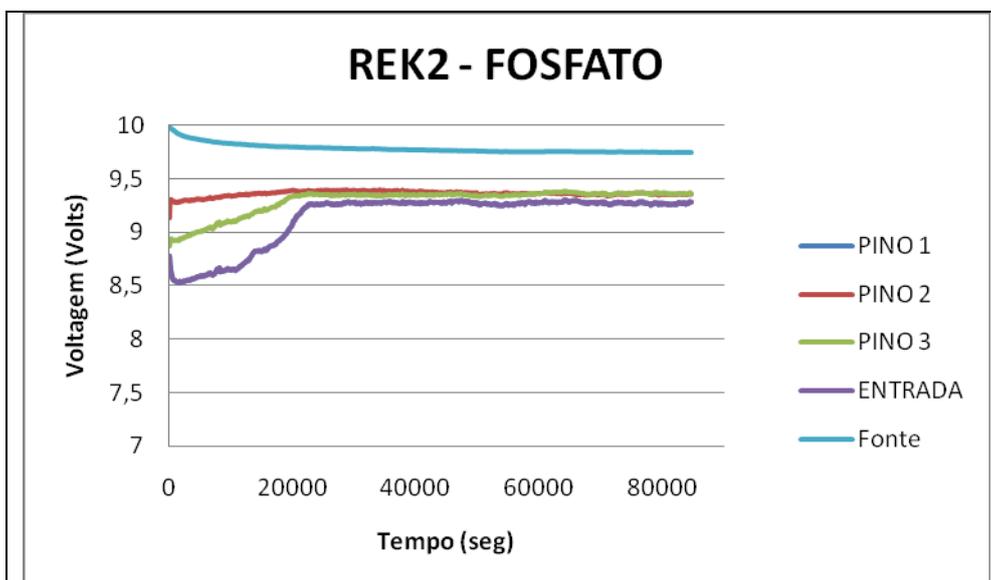


Figura 8.23 – Monitoramento da tensão no ensaio 3 no REK2.

Percebe-se pela Figura 8.23 que houve problemas na leitura dos dados. Durante o ensaio 3 os poços 1 e 2 do REK1 tiveram que ser preenchidos com água destilada, pois houve diminuição do nível de líquido no poço com aproximadamente 2 horas de ensaio (1 hora e 50 min). Com isso a condutividade elétrica do meio diminuiu nos eletrólitos. Durante todo o ensaio ocorreu essa “perda” de líquido pela formação de algum caminho de fluxo preferencial no entorno destes poços. Essa queda de tensão também pode ter ocorrido devido à resistência elétrica nessa região no corpo de prova. Nos pinos 1, 2 e 3 o valor da DDP medido foi entre 7,8 e 8,3 Volts.

No REK2 houve um comportamento semelhante na aplicação da DDP em relação aos outros ensaios. Nos pinos 1, 2 e 3 o valor da DDP medido foi entre 8,4 e 9,2 Volts mostrando uma perda de tensão ou potencial elétrico entre os pontos de aplicação. No REK1 os valores medidos na leitura de entrada variam entre 7,2 a 7,4 Volts enquanto que no REK2 entre 8,5 e 9,2 Volts. Esse comportamento de “perda” nas leituras de entrada foi persistente em todos os ensaios apesar de ter sido feita a troca das fiações envolvidas no processo.

As Tabelas 8.4 e 8.5 mostram as análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 3 no REK1 e REK2.

Tabela 8.4 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 3 no REK1.

Ensaio 3						
REK1						
Amostra	pH	CEE	Eh	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	
		(mS/cm)	(mV)	(mg/L)	(mg/L)	
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> sol. Inicial	8,96	3,59	151	774	0
Catodo	Poço 1,2,3,4 inicial	11,82	45,5	-124	3.839	1192
	Poço 1 (5min)	11,83	46,3	-120	3.938	582
	Poço 2 (10min)	12,05	51,2	-130	4333	610
	Poço 3 (30min)	10,31	60,6	11	1468	2762
	Poço 1 (24 horas)	12,05	91,9	-146	7693	<5,9
	Poço 2 (24 horas)	11,99	88,9	-156	7396	<5,9
	Poço 3 (24 horas)	12,03	79,5	-143	6246	<5,9
	Poço 4 (24 horas)	11,93	80,7	-160	6507	<5,9
anodo	água superficial inicial	7,48	17,07	143	1536	5414
	água superficial final	4,07	32,9	210	2129	7633

Tabela 8.5 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 3 no REK2.

REK2						
Amostra		pH	CEE	Eh	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
			(mS/cm)	(mV)	(mg/L)	(mg/L)
Catodo	Poço 1,2,3,4 inicial	11,69	65,3	-149	5.392	533
	Poço 1 (5min)	11,76	56,3	-133	4.729	456
	Poço 2 (10min)	11,82	50,3	-128	4020	344
	Poço 3 (30min)	11,76	63,8	-143	5321	444
	Poço 1 (24 horas)	11,58	106,1	-184	9305	<5,9
	Poço 2 (24 horas)	11,68	90,9	-182	8040	<5,9
	Poço 3 (24 horas)	11,62	104,6	-174	8994	<5,9
	Poço 4 (24 horas)	11,60	108,5	-168	9937	<5,9
anodo	água superficial inicial	4,22	28,6	212	1575	7455
	água superficial final	5,96	32,3	-8	3430	8254

Os valores de pH na Tabela 8.4 para os reservatórios REK1 e REK2 no ensaio 3 apresentam comportamento conforme o esperado com variação entre 10,31 e 12,05 no catodo e 4,07 e 7,48 no anodo. Percebe-se que os valores de pH para o REK1 e REK2 apresentam valores semelhantes para o catodo, enquanto que no anodo o valor inicial do REK2 é mais baixo, no entanto ao final do ensaio o REK1 ficou mais ácido.

Os valores de CEE e Eh mostram-se com o mesmo comportamento do que nos ensaios 1 e 2, mantendo um padrão de comportamento conforme o esperado pela aplicação da técnica.

As concentrações de Cl<sup>-</sup> nos reservatórios apresentaram valores menores do que 5,9 mg/L (limite de detecção da metodologia de análise) nos poços do catodo o que representa a migração desse íon para o anodo levando em consideração os valores de suas concentrações medidos nos ensaios anteriores.

Para o íon Na<sup>+</sup> obteve-se um aumento no catodo e no anodo para os dois reservatórios, sendo em maior proporção para o catodo. O aumento da concentração desse íon no anodo é justificado pela dissociação da solução inserida, no caso o fosfato de sódio. Para o REK2 a concentração apresentou valores maiores do que a do REK1 o que era esperado já que no ensaio 1 o REK2 sofreu injeção de NaCl.

A Tabela 8.6 apresenta os valores das análises químicas realizadas para os elementos N- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ni, Fe, Ca e Mg.

Tabela 8.6 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 3 no REK1 e REK2.

Ensaio 3								
REK1								
Amostra		N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ni	Fe	Ca	Mg
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
	Poço 1,2,3,4 inicial	5,43	29,2	<0,03	<0,02	0,145	(*)	(*)
	Poço 1 (5min)	(ND)	(ND)	120	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
catodo	Poço 2 (10min)	(ND)	(ND)	95,9	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 3 (30min)	(ND)	(ND)	0,2	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 1 (24 horas)	(ND)	(ND)	1,5	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 2 (24 horas)	(ND)	(ND)	5,55	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 3 (24 horas)	(ND)	(ND)	0,69	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 4 (24 horas)	(ND)	(ND)	4,11	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
anodo	água superficial inicial	1,86	64,6	<0,03	17,6	0,159	1239	538
	água superficial final	7,18	55,7	<0,03	205	1108	1242	358
REK2								
Amostra		N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ni	Fe	Ca	Mg
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
	Poço 1,2,3,4 inicial	5,22	7,7	<0,03	<0,02	0,524	<0,01	<0,01
	Poço 1 (5min)	(ND)	(ND)	89,7	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
catodo	Poço 2 (10min)	(ND)	(ND)	95,6	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 3 (30min)	(ND)	(ND)	85,5	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 1 (24 horas)	(ND)	(ND)	2,28	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 2 (24 horas)	(ND)	(ND)	1,18	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 3 (24 horas)	(ND)	(ND)	8,48	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
	Poço 4 (24 horas)	(ND)	(ND)	15,4	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)
anodo	água superficial inicial	5,03	284	<0,03	89,4	215	2131	592
	água superficial final	12,2	276	<0,03	160	835	1454	270

(\*) amostra insuficiente  
(ND) não detectado

De acordo com as análises verificou-se a presença dos íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no catodo e anodo no inicio do ensaio no REK1 e REK2, conforme já verificado nas análises anteriores. Com o decorrer do ensaio não foi detectada a presença desses íons no catodo, havendo um aumento na concentração do NH<sub>4</sub><sup>+</sup> enquanto que o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> manteve-se praticamente com a mesma concentração no anodo. Este comportamento não era o esperado visto que de acordo com a polaridade dos íons envolvidos deveriam ter tido comportamento migratório em direção aos pólos de carga contrária à sua. O que pode-se supor é que há a presença de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na água superficial (anodo) e devido às reações de oxidação e ambiente ácido o íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se transformou em gás amônia.

Os valores das concentrações de Ni, Fe, Ca e Mg nos reservatórios REK1 e REK2 tiveram valores iniciais baixos no catodo. Porém, no anodo o Ni e o Fe ao longo do ensaio tiveram um aumento em suas concentrações devido à corrosão do eletrodo. O Ca e o Mg tiveram um comportamento contrário ocorrendo sua diminuição no anodo ao final do ensaio, podendo ser explicado devido à sua polaridade e conseqüente migração ao catodo. Como não foi detectado o aumento das concentrações desses íons é provável que tenham ficado retidos no “caminho” entre os eletrodos, portanto no solo.

O  $P-PO_4^{3-}$  foi inserido no catodo e apresentou uma diminuição em sua concentração conforme o esperado. Porém não foi detectado no anodo, provavelmente devido ao fosfato ter sido adsorvido na matriz do solo, pois sabe-se que o fósforo possui alta capacidade de fixação não se tornando solúvel e às vezes indisponível aos microrganismos.

A Figura 8.24 mostra o monitoramento da temperatura ao longo do ensaio 3 nos reservatórios REK1 e REK2.

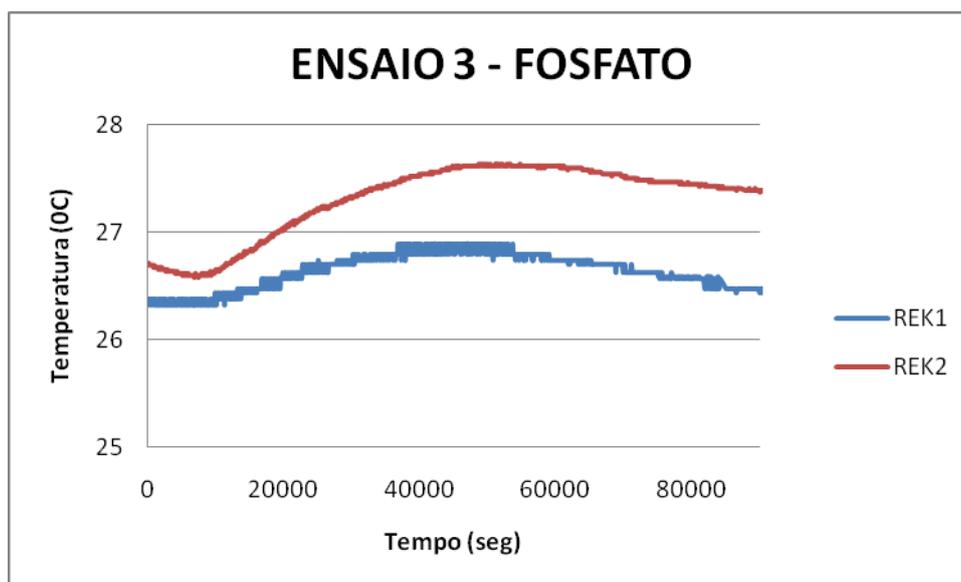


Figura 8.24 – Monitoramento da temperatura no ensaio 3 no REK1 e REK2.

Observou-se que a temperatura apresentou um aumento de aproximadamente  $1^{\circ}C$  em relação aos ensaios anteriores e variou em uma faixa de  $26,4^{\circ}C$  a  $26,8^{\circ}C$  no REK1 e  $26,7^{\circ}C$  a  $27,6^{\circ}C$  no REK2. Sendo que o termômetro digital que media a temperatura ambiente obteve valores entre  $23,1^{\circ}C$  e  $24,3^{\circ}C$ .

A Figura 8.25 representa o monitoramento da propressão medida durante o ensaio 3 nos reservatórios REK1 e REK2.

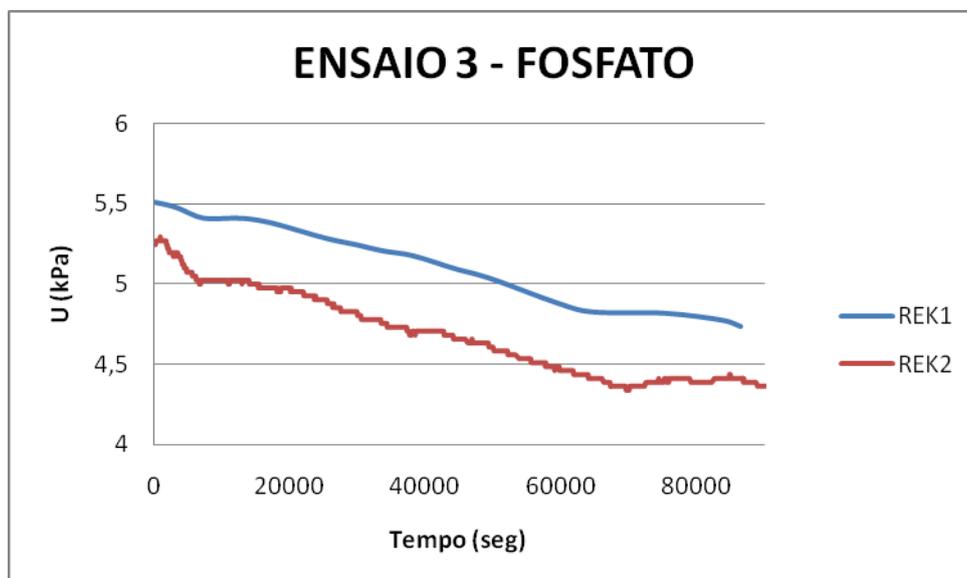
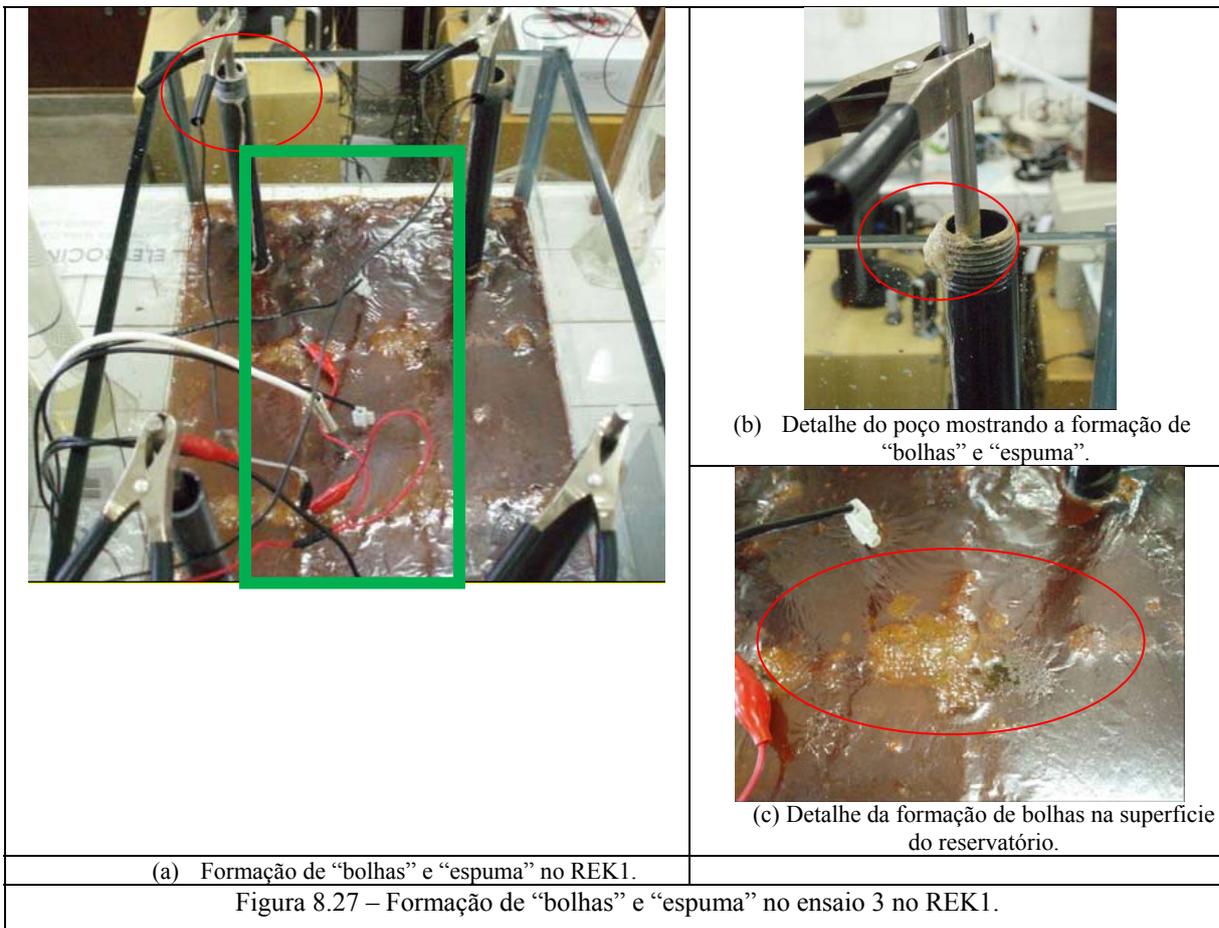
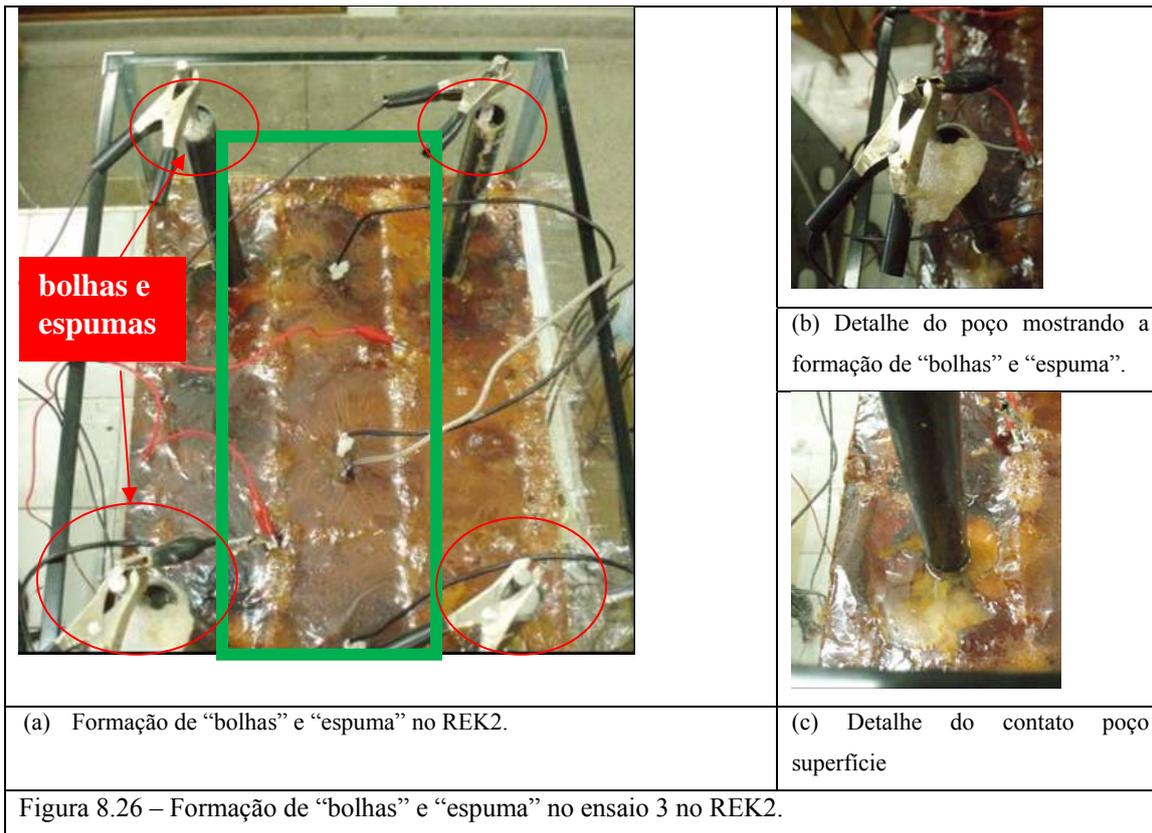


Figura 8.25 – Monitoramento da poropressão no ensaio 3 no REK1 e REK2.

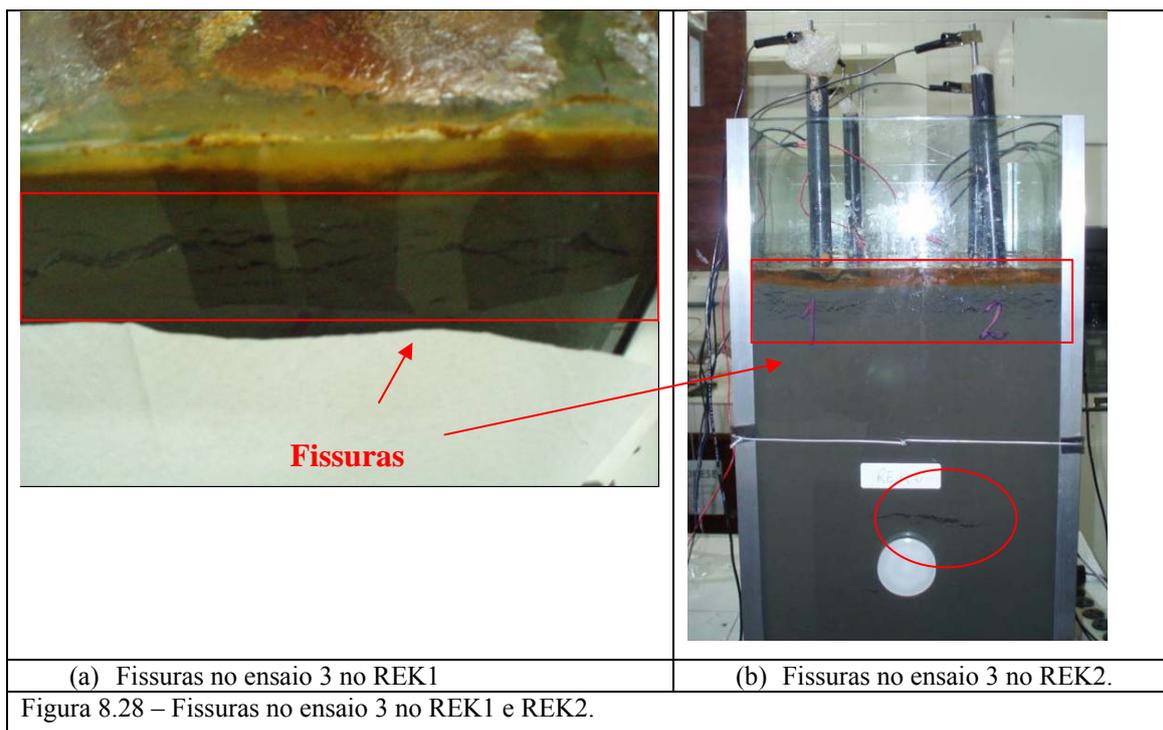
No monitoramento da poropressão para o ensaio 3 obteve-se o mesmo comportamento do ensaio 2 tanto para o REK1 quanto para o REK2.

No ensaio 3 além de ser verificada a formação de “bolhas” foi também observada a formação de “espuma” nos poços ao longo do ensaio. Este fato caracteriza a produção de gases nos poços e reações químicas. Neste ensaio também foi verificada a produção de gases na superfície do reservatório mesmo com a presença da “película” existente na água superficial próxima à malha do anodo, a qual mostrava-se com “ondulações” em seu contorno. Essas ocorrências foram observadas tanto no REK1 quanto no REK2. As Figuras 8.26 e 8.27 mostram a formação das “bolhas” e espuma nos poços e na superfície dos reservatórios no ensaio 3.

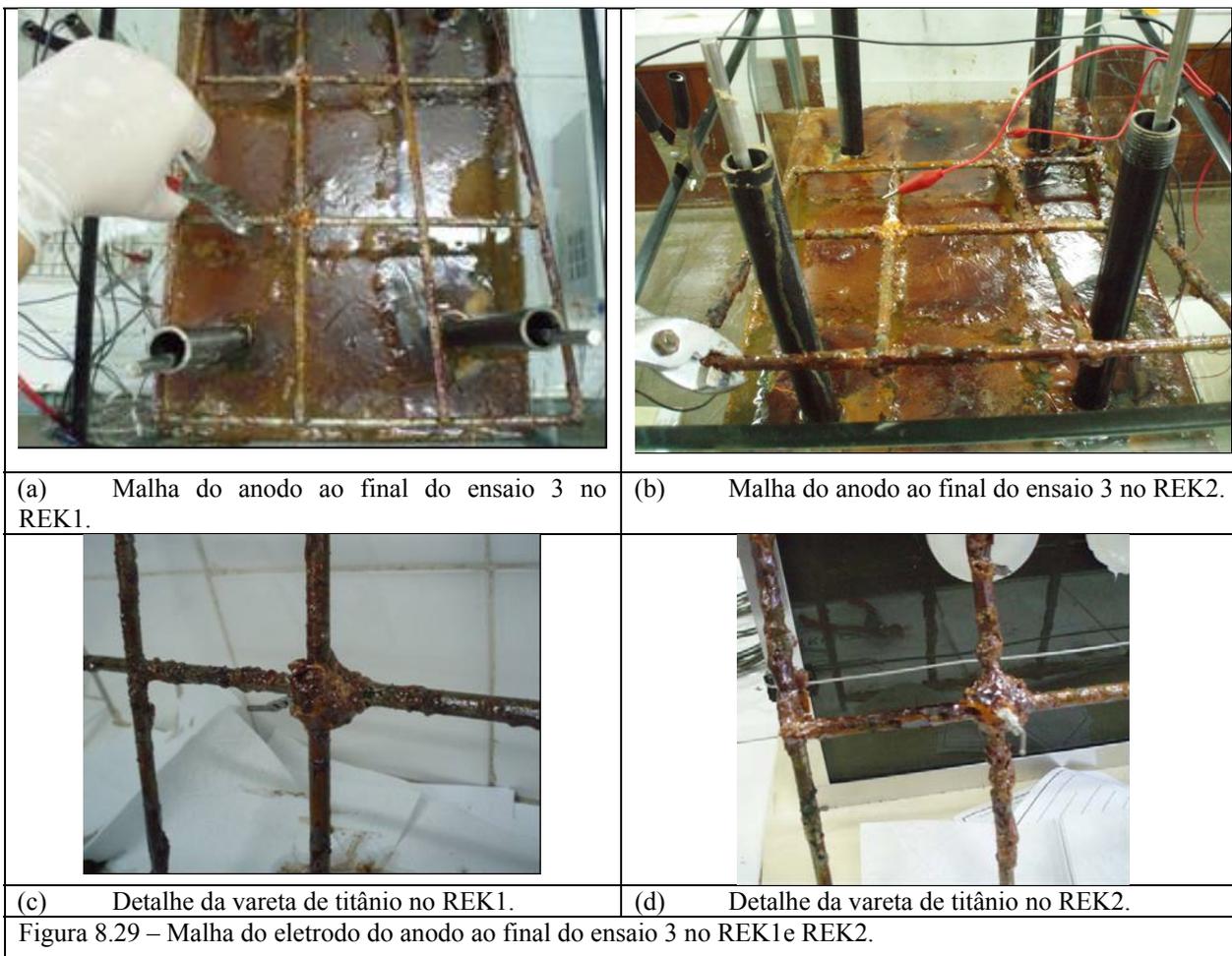


Nota-se que no REK1 a formação de bolhas e espuma acontece de forma mais branda pois o reservatório REK2 foi submetida a ensaios anteriores e à injeção de NaCl, enquanto que o REK1 está sofrendo sua primeira injeção. Os itens (c) das Figuras 8.26 e 8.27 mostram a formação de gases próximos à malha do eletrodo do anodo na superfície do corpo de prova. Este comportamento já foi verificado no ensaio 2.

O corpo de prova também apresentou “fissuras” no decorrer dos ensaios (Figura 8.28).

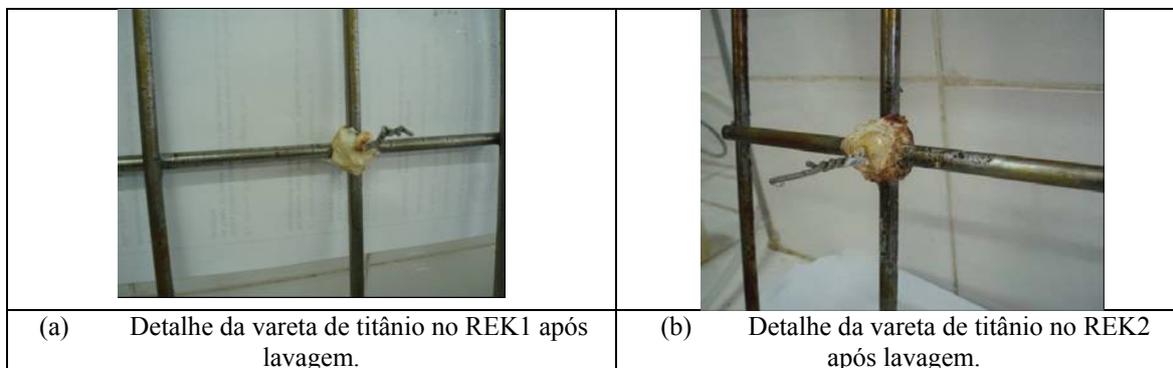


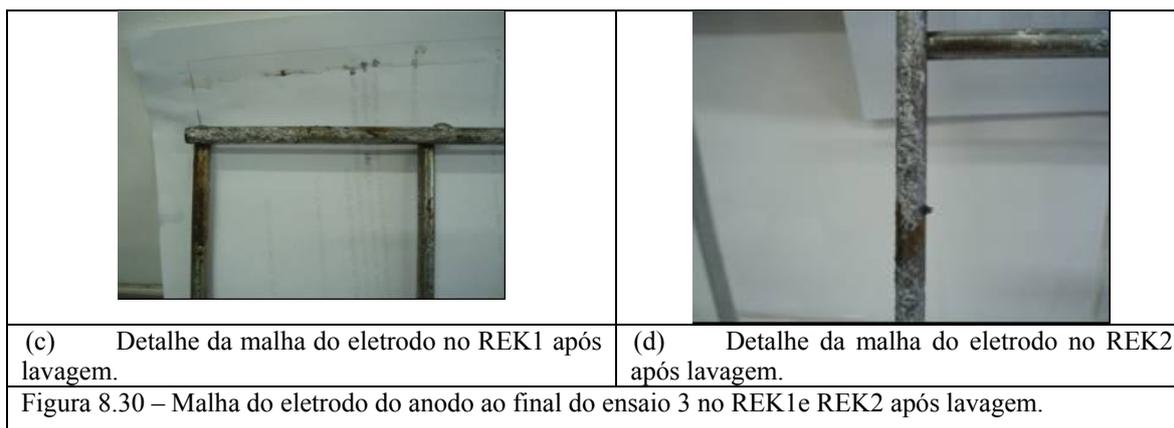
Ao final dos ensaios os eletrodos eram retirados do reservatório e “limpos” para o próximo ensaio. A Figura 8.29 mostra a corrosão da malha do eletrodo do anodo no REK1 e no REK2 no ensaio 3.



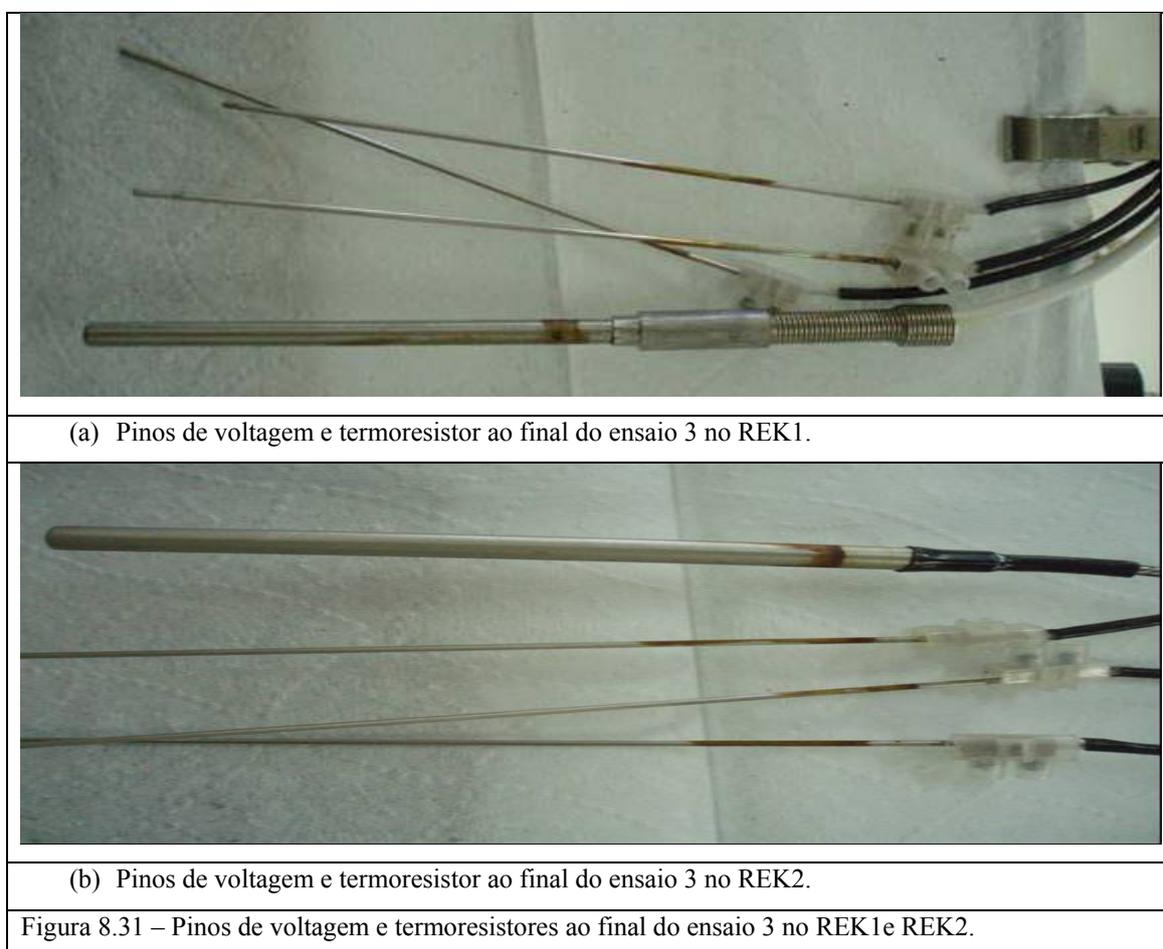
Percebe-se que a “película” envolveu o eletrodo e sua coloração aparece esverdeada em alguns pontos. Essa coloração sugere a presença de metais no meio.

A Figura 8.30 mostra a malha após limpeza e escovação com palha de aço. Notou-se que a “película” saiu facilmente ao contato com a água de lavagem. No entanto percebeu-se uma perda de massa proveniente da corrosão sofrida.





A Figura 8.31 representa os pinos de voltagem e os termoresistores ao final do ensaio 3 no REK1 e no REK2.



Observou-se que a corrosão ocorreu preferencialmente no local de contato do equipamento com o líquido superficial próximo à malha do eletrodo do anodo que possui um ambiente ácido.

#### 8.1.1.4. ENSAIO 4 - INJEÇÃO DE NITRATO

No ensaio 4 foi inserida nos poços eletrolíticos dos reservatórios REK1 e REK2 a solução de nitrato de amônio na concentração de 2g/L. Nesse ensaio também foi avaliada a eficiência da técnica eletrocinética para a migração iônica, no caso o  $\text{NO}_3^-$ .

Foi observada novamente a formação de uma “película” na superfície dos reservatórios REK1 e REK2 (Figura 8.32).



Nota-se que no reservatório REK2 no qual foram realizados três ensaios a “película” possuía coloração mais escura e aspecto mais denso em relação ao REK1. Essa formação foi observada em todos os ensaios e após o ensaio 3 verificou-se que sua “ligação” variava, havendo momentos no ensaio em que essa “película” se desmanchava e depois se formava (Figura 8.33).



Como já dito anteriormente, essa “película” provavelmente é resultante da reação entre os elementos metálicos liberados na água da superfície devido à aplicação da técnica eletrocinética devido à corrosão da malha do eletrodo do anodo. Há a hipótese também da presença de óleo desorvido devido ao processo eletrocinético devido ao aspecto visual observado, no entanto não foram realizadas análises químicas para a determinação da concentração desse óleo.

Para o início do ensaio 4 seguiu-se o mesmo procedimento dos ensaios anteriores com a coleta dos líquidos dos poços para análises químicas iniciais e o esgotamento do mesmo.

Após o preenchimento dos poços com a solução de nitrato foi aplicada a DDP nos eletrodos. As Figuras 8.34 e 8.35 representam a voltagem medida ao longo do ensaio 4 no REK1 e REK2.

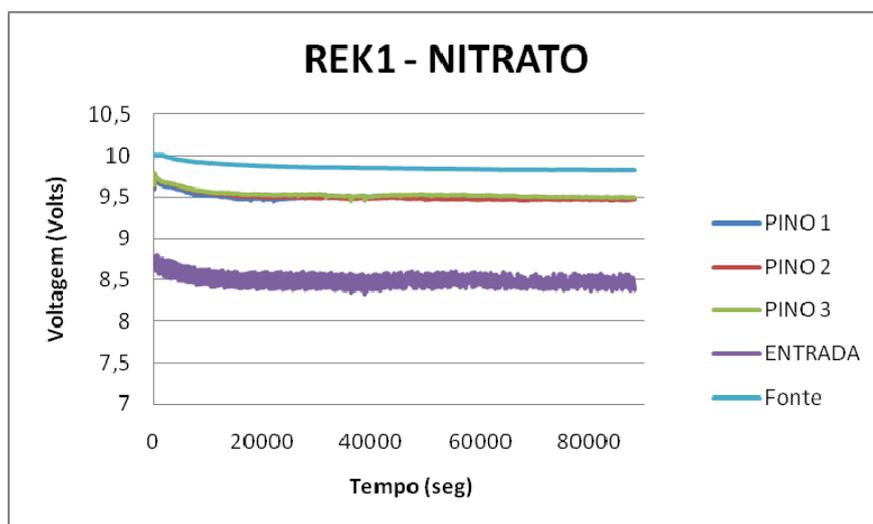


Figura 8.34 – Monitoramento da voltagem no ensaio 4 no REK1.

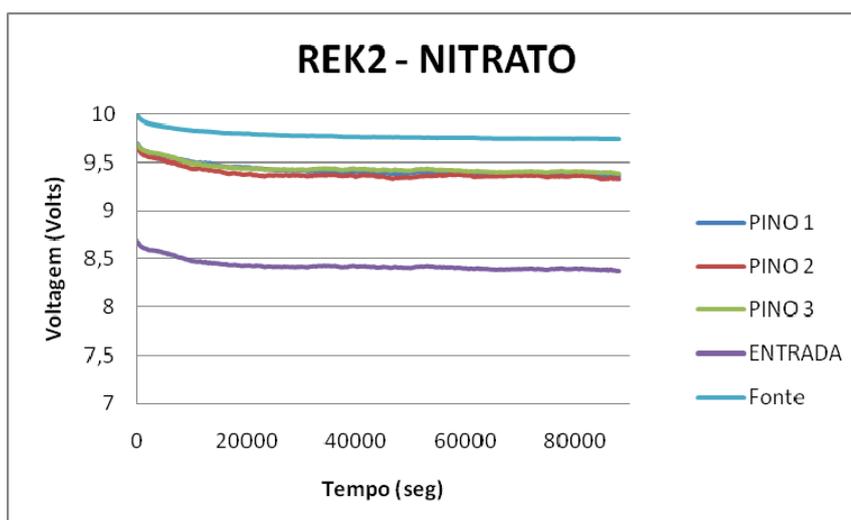


Figura 8.35 – Monitoramento da voltagem no ensaio 4 no REK2.

Percebe-se pelas Figuras 8.34 e 8.35 o mesmo comportamento já relatado nos ensaios anteriores. Tanto no REK1 quanto no REK2 houve um comportamento semelhante na aplicação da DDP onde a leitura dos pinos 1, 2 e 3 apresentou valores de DDP entre 9,5 e 9,6 Volts e 9,4 e 9,7 Volts para o REK1 e REK2, respectivamente, mostrando uma perda de tensão ou potencial elétrico entre os pontos de aplicação, porém menor em relação aos ensaios anteriores.

No ensaio 4 também foi verificada a formação de “bolhas” e “espuma” nos poços e superfície do corpo de prova ao longo de todo o ensaio caracterizando a produção de gases constantemente (Figuras 8.36, 8.37 e 8.38).

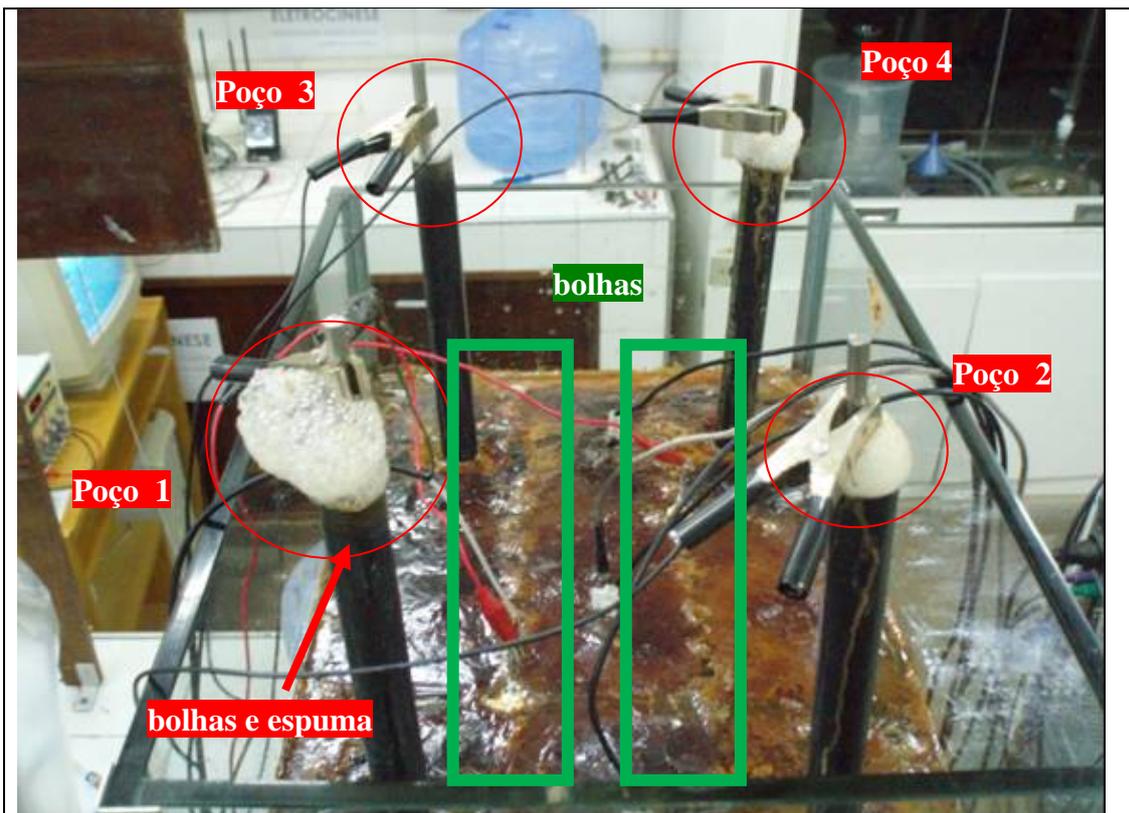


Figura 8.36 –Formação de “bolhas” e “espuma” nos poços do reservatório REK2 no ensaio 4.

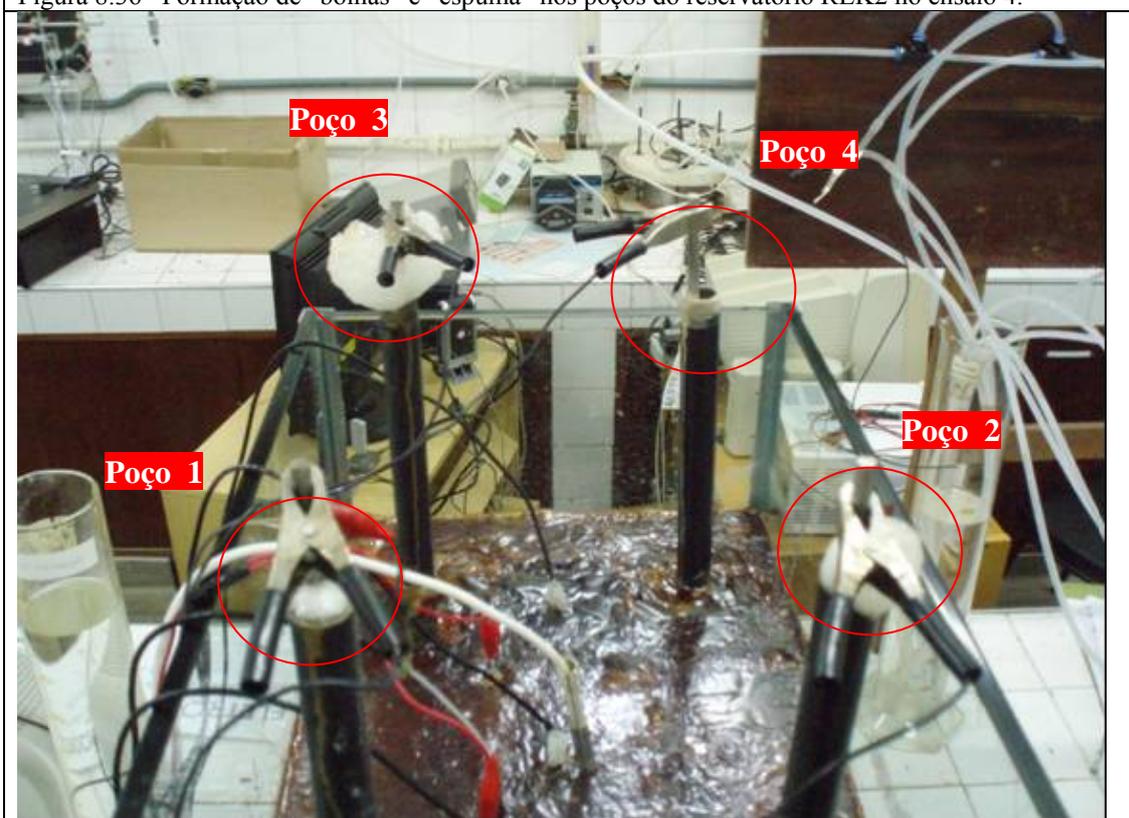


Figura 8.37 - Formação de “bolhas” e “espuma” nos poços do reservatório REK1 no ensaio 4.

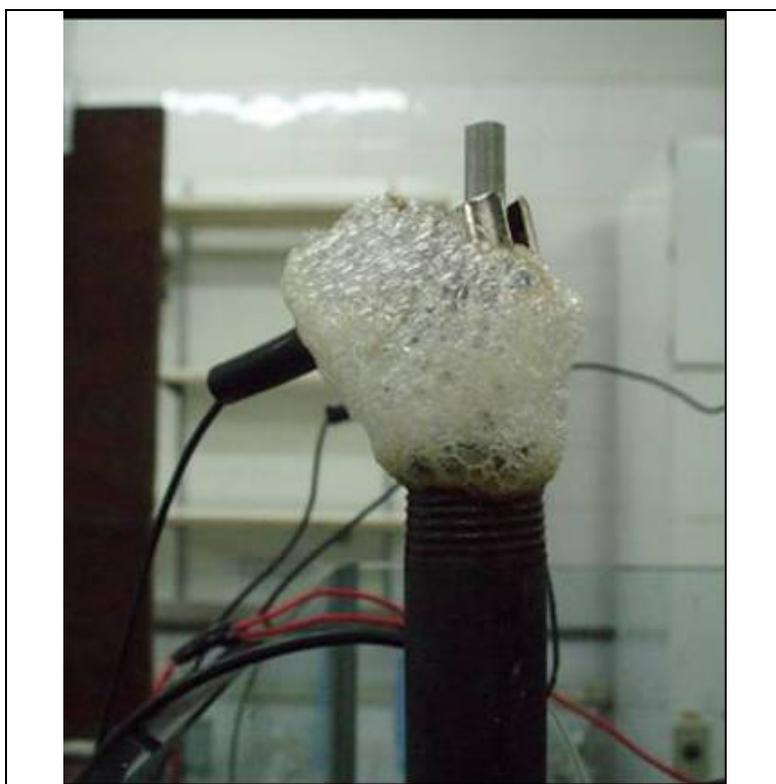


Figura 8.38 – Detalhe da formação de “bolhas” e “espuma” no poço do reservatório REK2 no ensaio 4.

Percebe-se pela Figura 8.36 que a produção de gases ocorre conforme o contorno da malha do eletrodo do anodo como já observado nos ensaios anteriores. Percebeu-se também que o odor sentido anteriormente persistiu nos dois reservatórios até o final de todos os ensaios.

A Tabela 8.7 mostra as análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 4 no REK1 e REK2.

Tabela 8.7 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 4 no REK1 e REK2.

<b>Ensaio 4</b>				
<b>REK1</b>				
<b>Amostra</b>		<b>pH</b>	<b>CEE</b>	<b>Eh</b>
			<b>(mS/cm)</b>	<b>(mV)</b>
<b>catodo</b>	Poço 1 (inicial)	11,96	83,1	-123
	Poço 2 (inicial)	11,91	82,1	-133
	Poço 3 (inicial)	12,09	68,7	-130
	Poço 4 (inicial)	12,03	75,9	-137
	Poço 2 (5min)	8,93	4,1	76
	Poço 1 (10min)	9,05	3,9	65
	Poço 3 (30min)	9,83	2,8	61
	Poço 1 (24 horas)	11,98	73	-161
	Poço 2 (24 horas)	11,93	79,7	-170
	Poço 3 (24 horas)	11,89	82,9	-171
	Poço 4 (24 horas)	12,10	28,9	-127
<b>anodo</b>	água superficial Inicial	3,56	39,2	285
	água superficial Final	3,30	39,2	281
<b>REK2</b>				
<b>Amostra</b>		<b>pH</b>	<b>CEE</b>	<b>Eh</b>
			<b>(mS/cm)</b>	<b>(mV)</b>
<b>catodo</b>	Poço 1 (inicial)	11,78	86,6	-155
	Poço 2 (inicial)	11,73	79,9	-151
	Poço 3 (inicial)	12,03	86,0	-141
	Poço 4 (inicial)	11,98	89,6	-143
	Poço 2 (5min)	8,74	3,9	89
	Poço 1 (10min)	9,09	3,9	72
	Poço 3 (30min)	10,00	3,6	24
	Poço 1 (24 horas)	12,05	94,7	-160
	Poço 2 (24 horas)	12,08	71,1	-159
	Poço 3 (24 horas)	11,95	93,7	-167
	Poço 4 (24 horas)	11,97	81,4	-159
<b>anodo</b>	água superficial Inicial	3,54	43,4	262
	água superficial Final	4,29	48,2	204

Os valores de pH na Tabela 8.7 para os reservatórios REK1 e REK2 no ensaio 4 apresentam comportamento semelhante aos ensaios anteriores com variação entre 8,74 e 12,10 no catodo e 3,30 e 4,29 no anodo.

Os valores de CEE e Eh mostram-se com o mesmo comportamento dos ensaios 1, 2 e 3. Nota-se, no entanto, que nas medições até 30 minutos de ensaio ocorre uma diminuição nos valores de CEE tanto para o REK1 quanto para o REK2 aumentando esses valores com o decorrer do ensaio. O mesmo ocorre com o Eh que de valores negativos ficam positivos nesse intervalo.

As concentrações de Na e Cl não foram medidas devido à quantidade de líquido retirado dos poços e água superficial não ser suficiente para a análise de todos os íons envolvidos. A metodologia de análise do nitrato utilizou a maior parte das amostras extraídas.

A Tabela 8.8 apresenta os valores das análises químicas realizadas para os elementos  $N-NH_4^+$ ,  $N-NO_3^-$ ,  $P-PO_4^{3-}$ , Ni, Fe, Ca e Mg.

Tabela 8.8 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas do ensaio 4 no REK1 e REK2.

Ensaio 4							
REK1							
Amostra	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ni	Fe	Ca	Mg
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
catodo	Poço 1 (inicial)	4,77	(*)	0,95	(*)	(*)	(*)
	Poço 2 (inicial)	6,71	(*)	5,12	(*)	(*)	(*)
	Poço 3 (inicial)	8,3	(*)	2,64	(*)	(*)	(*)
	Poço 4 (inicial)	10,39	(*)	3,46	(*)	(*)	(*)
	Poço 2 (5min)	243	327	<0,03	(*)	(*)	(*)
	Poço 1 (10min)	238	307	0,91	(*)	(*)	(*)
	Poço 3 (30min)	217	249	0,46	(*)	(*)	(*)
	Poço 1 (24 horas)	63,6	23,9	<0,03	(*)	(*)	(*)
	Poço 2 (24 horas)	68,7	21	2,09	(*)	(*)	(*)
	Poço 3 (24 horas)	15,9	10,6	1,89	(*)	(*)	(*)
	Poço 4 (24 horas)	45,1	178	<0,03	(*)	(*)	(*)
anodo	água superficial Inicial	4,77	39,2	<0,03	131	588	2402
	água superficial Final	15	23,3	<0,03	288	1581	1625
REK2							
Amostra	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ni	Fe	Ca	Mg
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
catodo	Poço 1 (inicial)	31,1	0	(*)	(*)	(*)	(*)
	Poço 2 (inicial)	19,5	2,2	(*)	(*)	(*)	(*)
	Poço 3 (inicial)	22	9,1	1,47	(*)	(*)	(*)
	Poço 4 (inicial)	20,3	4,1	4,67	(*)	2,75	(*)
	Poço 2 (5min)	75,5	331	5,25	(*)	(*)	(*)
	Poço 1 (10min)	72,5	296	3,58	(*)	(*)	(*)
	Poço 3 (30min)	75,1	260	0,62	(*)	(*)	(*)
	Poço 1 (24 horas)	31	11,4	1,24	(*)	(*)	(*)
	Poço 2 (24 horas)	25,1	21,1	0,82	(*)	(*)	(*)
	Poço 3 (24 horas)	25,8	12,1	1,37	(*)	(*)	(*)
	Poço 4 (24 horas)	24,6	44,7	<0,03	(*)	(*)	(*)
anodo	água superficial Inicial	8,26	316	<0,03	183	1036	2470
	água superficial Final	4,59	301	<0,03	182	2582	1902

(\*) amostra insuficiente  
(ND) não detectado

As análises químicas mostraram a presença dos íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  nos poços onde foi inserida a solução. Percebe-se que os valores iniciais, antes da injeção da solução, havia uma concentração desses íons que com a injeção nos poços esses valores nas concentrações aumentaram. No final do ensaio percebe-se novamente uma diminuição desses íons no catodo. Para o íon  $\text{NO}_3^-$  entende-se que tenha ocorrido a migração em direção ao anodo, no entanto este fato não é identificado pelas análises químicas na água superficial próxima ao anodo o que sugere que o nitrato ficou retido no solo entre os eletrodos quando ocorria a migração iônica. Para o íon  $\text{NH}_4^+$  entende-se que foi reduzido no catodo a gás amônia.

O  $\text{P-PO}_4^{3-}$  que foi inserido no catodo no ensaio 3 continuou apresentando uma diminuição em sua concentração sugerindo sua migração em direção ao anodo. Porém continuou não sendo detectado no anodo, provavelmente devido ao fosfato ter sido adsorvido à matriz do solo.

Os valores das concentrações de Ni, Fe, Ca e Mg nos reservatórios REK1 e REK2 tiveram valores iniciais baixos no catodo. Porém, no anodo o Ni e o Fe ao longo do ensaio mantiveram um aumento em suas concentrações devido à corrosão do eletrodo em relação ao ensaio 3.

O Ca e o Mg também mantiveram um comportamento contrário em relação ao Ni e ao Fe, conforme ensaio anterior, ocorrendo sua diminuição no anodo ao final do ensaio, podendo ser explicado pela migração iônica em direção ao catodo.

A Figura 8.39 mostra o monitoramento da temperatura ao longo do ensaio 3 nos reservatórios REK1 e REK2.

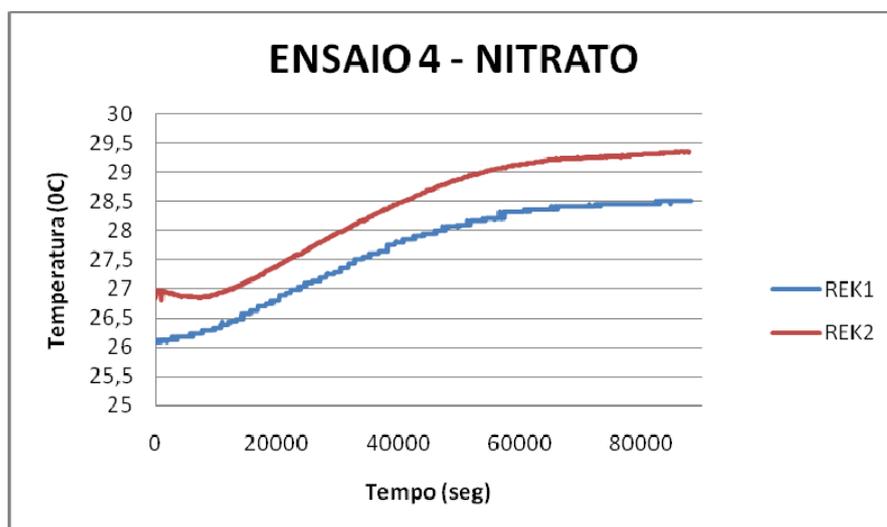


Figura 8.39 – Monitoramento da temperatura no ensaio 4 no REK1 e REK2.

Observou-se que a temperatura continuou apresentando um aumento que chegou a aproximadamente 2<sup>o</sup>C em relação ao ensaio 3, o qual já havia sofrido um aumento de 1<sup>o</sup>C em relação aos ensaios anteriores. A temperatura variou em uma faixa de 26,1<sup>o</sup>C a 28,5<sup>o</sup>C no REK1 e 26,8<sup>o</sup>C a 29,3<sup>o</sup>C no REK2. Sendo que o termômetro digital que media a temperatura ambiente obteve valores entre 24,9<sup>o</sup>C e 25,7<sup>o</sup>C. Este aumento deve ter ocorrido não só pela influência da temperatura ambiente quanto pela aplicação da técnica em si. No entanto este aumento não afeta de forma significativa a sobrevivência dos microrganismos.

A Figura 8.40 representa o monitoramento da poropressão medida durante o ensaio 4 nos reservatórios REK1 e REK2.

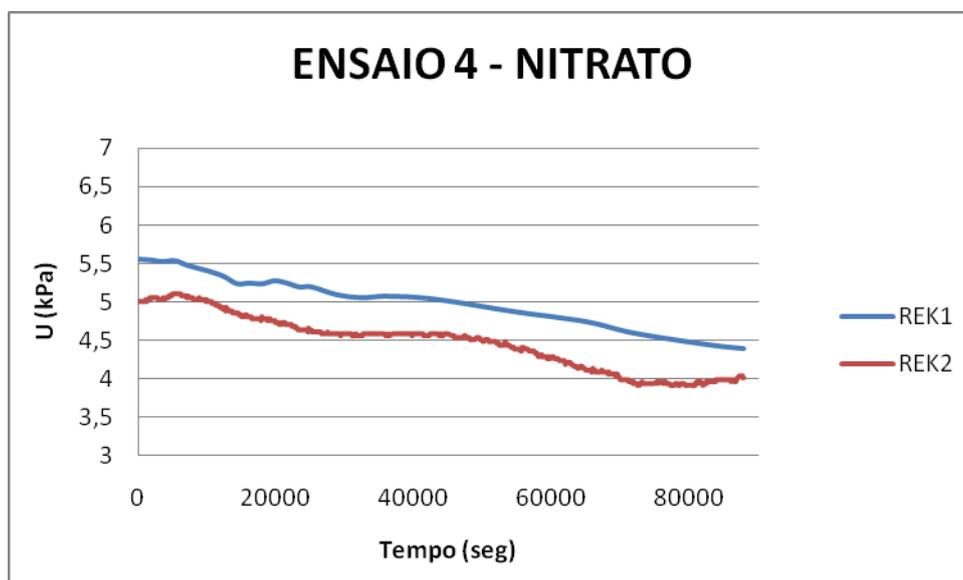


Figura 8.40 – Monitoramento da poropressão no ensaio 4 no REK1 e REK2.

O monitoramento da poropressão no ensaio 4 continuou apresentando o mesmo comportamento dos ensaios 2 e 3 tanto para o REK1 quanto para o REK2.

#### 8.1.1.5. ENSAIOS 5 E 6 - INJEÇÃO DE NITRATO E FOSFATO

Após o ensaio 4 foram realizadas mais duas injeções nos reservatórios REK1 e REK2, sendo uma solução de nitrato de amônio (ensaio 5) e outra com fosfato de sódio diabásico (ensaio 6). Estes ensaios tiveram como objetivo inserir uma nova concentração dos nutrientes nos reservatórios. A Tabela 8.9 apresenta os valores obtidos para as amostras líquidas dos ensaios 5 e 6 nos reservatórios REK1 e REK2.

Tabela 8.9 – Análises químicas realizadas nas amostras líquidas coletadas nos reservatórios REK1 e REK2 nos ensaios 5 e 6.

<b>REK1</b>							
<b>Amostra</b>		<b>Ensaio 5</b>			<b>Ensaio 6</b>		
		<b>pH</b>	<b>CEE</b>	<b>Eh</b>	<b>pH</b>	<b>CEE</b>	<b>Eh</b>
			<b>(mS/cm)</b>	<b>(mV)</b>		<b>(mS/cm)</b>	<b>(mV)</b>
<b>catodo</b>	<b>Poço 1 (5 min)</b>	12,18	43,7	-100	9,23	3,68	73
	<b>Poço 2 (10 min)</b>	12,19	41,2	-116	9,61	3,02	72
	<b>Poço 3 (30 min)</b>	12,14	15,6	-120	11,51	6,72	-37
	<b>Poço 4 (1 hora)</b>	11,95	9,81	-90	9,88	3,24	55
	<b>Poço 1 (24 horas)</b>	8,76	2,52	97	9,30	3,89	94
	<b>Poço 2 (24 horas)</b>	9,00	3,33	74	10,58	8,72	3,2
	<b>Poço 3 (24 horas)</b>	10,99	5,10	-2,9	10,73	6,61	11
	<b>Poço 4 (24 horas)</b>	8,86	2,70	87	10,26	5,56	35
<b>anodo</b>	<b>água superficial inicial</b>	5,55	19,0	84	6,80	15,01	168
	<b>água superficial final</b>	6,90	14,19	168	7,34	16,03	189
<b>REK2</b>							
<b>Amostra</b>		<b>Ensaio 5</b>			<b>Ensaio 6</b>		
		<b>pH</b>	<b>CEE</b>	<b>Eh</b>	<b>pH</b>	<b>CEE</b>	<b>Eh</b>
			<b>(mS/cm)</b>	<b>(mV)</b>		<b>(mS/cm)</b>	<b>(mV)</b>
<b>catodo</b>	<b>Poço 1 (5 min)</b>	12,12	19,4	-107	10,65	3,59	30,9
	<b>Poço 2 (10 min)</b>	12,15	32,0	-117	10,05	3,67	35
	<b>Poço 3 (30 min)</b>	12,10	17,0	-115	12,00	15,89	-89
	<b>Poço 4 (1 hora)</b>	12,09	33,7	-120	11,08	6,45	-12,4
	<b>Poço 1 (24 horas)</b>	11,04	3,98	-14,3	12,08	13,78	69
	<b>Poço 2 (24 horas)</b>	10,70	4,94	-9,7	12,08	13,01	68
	<b>Poço 3 (24 horas)</b>	11,73	5,96	-67	10,80	9,32	3,5
	<b>Poço 4 (24 horas)</b>	11,09	5,50	-37	11,00	8,74	-15,4
<b>anodo</b>	<b>água superficial inicial.</b>	4,30	35,4	151	7,31	18,45	126
	<b>água superficial final</b>	6,70	16,84	182	7,06	17,96	153

(\*) amostra insuficiente  
(ND) não detectado

Os valores de pH nos poços apresentaram o mesmo comportamento dos ensaios anteriores obtendo valores entre 8,76 e 12,19 para o REK1 e REK2 no ensaio 5 e entre 9,23 e 12,08 para o REK1 e REK2 no ensaio 6. No anodo os valores de pH variaram entre 4,30 e 6,90 para o REK1 e REK2 no ensaio 5 e entre 6,80 e 7,34 para o REK1 e REK2 no ensaio 6. Percebe-se que para o ensaio 6 no REK1 a água superficial final apresentou valores acima da neutralidade, este valor provavelmente foi influenciado pelas condições finais do ensaio 5 que apresentaram valores de pH próximos à neutralidade. Isso pode ser explicado pela presença de vários íons no anodo gerando reações químicas como a hidrólise e a oxidação o que pode ser a causa da elevação do valor do pH no meio. Os valores de CEE apresentaram aumento no início do ensaio e depois uma diminuição devido à provável diminuição da corrente no meio tanto no anodo quanto no catodo para o REK1 e REK2 nos ensaios 5 e 6.

Os valores de Eh nos ensaios 5 e 6 para o REK1 e REK2 apresentaram o mesmo comportamento dos ensaios anteriores, um aumento na água superficial próximo à superfície do reservatório (malha do anodo) e uma diminuição nos poços eletrolíticos chegando a valores negativos representando as reações de redução ocorridas no catodo e o transporte dos íons para o anodo. As análises químicas dos elementos  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N-NH}_4^+$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$ , Ni, Fe, Ca e Mg dos ensaios 5 e 6 para os reservatórios REK1 e REK2 estão representadas nas Tabelas 8.10 e 8.11.

Tabela 8.10 – Análises químicas dos elementos Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ni, Fe, Ca e Mg do ensaio 5 para os reservatórios REK1 e REK2

REK1										
Amostra		Ensaio 5								
		Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ni	Fe	Ca	Mg
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
catodo	Poço 1 (5 min)	4.438	947	28,6	(*)	(*)	0,05	1,81	(*)	(*)
	Poço 2 (10 min)	4.252	1.331	19,9	(*)	(*)	0,04	2,27	(*)	(*)
	Poço 3 (30 min)	2.998	1.657	16,3	(*)	(*)	0,15	6,55	(*)	(*)
	Poço 4 (1 hora)	2.091	1.272	45,0	133	(*)	<0,02	0,28	(*)	(*)
	Poço 1 (24 horas)	335	216	88	124	<0,03	0,06	0,37	4,1	15,1
	Poço 2 (24 horas)	582	357	75	93	0,07	0,03	0,51	<0,01	8,8
	Poço 3 (24 horas)	937	578	48	35	0,03	0,08	1,6	<0,01	18,1
	Poço 4 (24 horas)	621	(*)	(*)	33	(*)	<0,02	0,21	(*)	(*)
anodo	água superficial inicial	1.840	8.698	15,6	zero	<0,03	43,3	76,9	2.172	580
	água superficial final	1.380	5.959	9,7	2,8	<0,03	3,5	0,25	937	439
REK2										
Amostra		Ensaio 5								
		Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ni	Fe	Ca	Mg
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
catodo	Poço 1 (5 min)	4.067	2.041	28,2	(*)	(*)	0,17	7,77	(*)	(*)
	Poço 2 (10 min)	4.083	1.124	24,7	(*)	(*)	0,09	9,08	(*)	(*)
	Poço 3 (30 min)	3.801	1.657	20,2	(*)	(*)	0,15	10,2	(*)	(*)
	Poço 4 (1 hora)	4.366	1.296	20,9	(*)	(*)	<0,02	3,97	(*)	(*)
	Poço 1 (24 horas)	903	247	22	11,4	(*)	0,03	0,68	<0,01	3,6
	Poço 2 (24 horas)	1.134	600	39	33	0,26	0,05	2,0	<0,01	5,7
	Poço 3 (24 horas)	1.084	230	32	12,7	1,14	0,02	0,98	<0,01	4,5
	Poço 4 (24 horas)	1.222	598	52	40	0,26	0,03	1,6	<0,01	5,3
anodo	água superficial inicial	2.068	10.650	26,8	0,34	<0,03	119	126	2.804	494
	água superficial final	1.528	6.942	38	0	0,13	10,6	0,29	1.650	455

(\*) amostra insuficiente  
(ND) não detectado

Tabela 8.11 – Análises químicas dos elementos Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ni, Fe, Ca e Mg do ensaio 6 para os reservatórios REK1 e REK2

REK1										
Amostra		Ensaio 6								
		Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ni	Fe	Ca	Mg
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
catodo	Poço 1 (5 min)	728	364	111	156	209	0,09	0,36	<0,01	1,4
	Poço 2 (10 min)	768	208	16,9	32	399	0,07	0,09	<0,01	<0,01
	Poço 3 (30 min)	1.499	806	42	45	201	0,16	2,3	<0,01	11,1
	Poço 4 (1 hora)	827	257	11,0	17,7	369	0,05	0,03	<0,01	2,8
	Poço 1 (24 horas)	843	424	13,7	133	191	0,11	0,65	<0,01	1,4
	Poço 2 (24 horas)	2.247	1.253	11,0	54	47	0,16	1,9	<0,01	3,0
	Poço 3 (24 horas)	1.694	877	8,79	45	151	0,15	2,3	<0,01	12,0
	Poço 4 (24 horas)	1.323	839	9,41	52	114	0,1	0,16	<0,01	4,1
anodo	água superficial inicial	1.549	5.725	0,07	2,2	<0,03	2,5	0,11	1.328	504
	água superficial final	1.440	6.792	0,07	1,5	<0,03	2,6	0,16	1.373	550
REK2										
Amostra		Ensaio 6								
		Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ni	Fe	Ca	Mg
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
catodo	Poço 1 (5 min)	985	100	0,66	4,7	531	0,08	0,32	<0,01	1,9
	Poço 2 (10 min)	943	161	1,6	6,8	623	0,06	0,47	<0,01	2,0
	Poço 3 (30 min)	2.524	627	39	28	157	0,15	3,0	<0,01	15,3
	Poço 4 (1 hora)	1.733	642	18,4	37	359	0,14	1,7	<0,01	5,6
	Poço 1 (24 horas)	2.760	1.025	14,3	48	7,9	0,18	4,4	4,3	25
	Poço 2 (24 horas)	2.445	705	7,78	30	44	0,13	3,1	<0,01	13,1
	Poço 3 (24 horas)	2.311	1.054	14,8	54	21	0,17	4,2	4,1	6,5
	Poço 4 (24 horas)	2.141	1.031	21	59	100	0,13	2,7	<0,01	8,5
anodo	água superficial inicial	1.718	7.442	22	(*)	<0,03	7,9	0,16	1.892	580
	água superficial final	1.676	8.260	7,62	1,7	<0,03	6,0	0,25	1.774	558

(\*) amostra insuficiente

(ND) não detectado

A concentração do íon  $\text{Na}^+$  apresenta um aumento no catodo e decréscimo no anodo. Os íons Ca e Mg apresentaram o mesmo comportamento nos poços para os ensaios anteriores apresentando concentração baixa. No entanto no anodo suas concentrações diminuíram.

As análises mostram que nos poços e na água superficial o íon  $\text{Cl}^-$  com o decorrer do ensaio 5 diminui sua concentração. No anodo este comportamento pode ser explicado devido à produção de gás cloro devido ao ambiente ácido, essa produção de gases já foi observada nos ensaios anteriores. Porém no ensaio 6 a concentração dos poços aumenta após 24 horas de ensaio, este comportamento sugere a presença do íon na matriz do solo.

As análises de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  no ensaio 5 onde houve a injeção desses íons mostrou um aumento da concentração de  $\text{NH}_4^+$  nos poços e diminuição no anodo. Em relação ao íon  $\text{NO}_3^-$  houve uma diminuição nos poços, porém não foi detectada sua presença no anodo, o que sugere que o nitrato tenha permanecido no “caminho” entre os eletrodos, ou seja, no solo. O mesmo comportamento do íon  $\text{NO}_3^-$  foi verificado para o ensaio 6. As leituras iniciais dos poços para o íon nitrato foi prejudicada pela quantidade de amostra insuficiente coletada. No ensaio 6 o  $\text{NH}_4^+$  apresentou baixas concentrações tanto no anodo quanto no catodo sugerindo uma redução a gás amônia no catodo.

As análises de fosfato nos ensaios 5 e 6 apresentaram o mesmo comportamento já ocorrido anteriormente, o íon foi detectado no catodo e com o decorrer do ensaio houve uma diminuição na sua concentração. No ensaio 5 as leituras iniciais também foram prejudicadas pela amostragem insuficiente. No anodo não foi detectada a presença do fosfato conforme já esperado.

As Figuras 8.41 e 8.42 mostram o monitoramento da temperatura durante os ensaios 5 e 6.

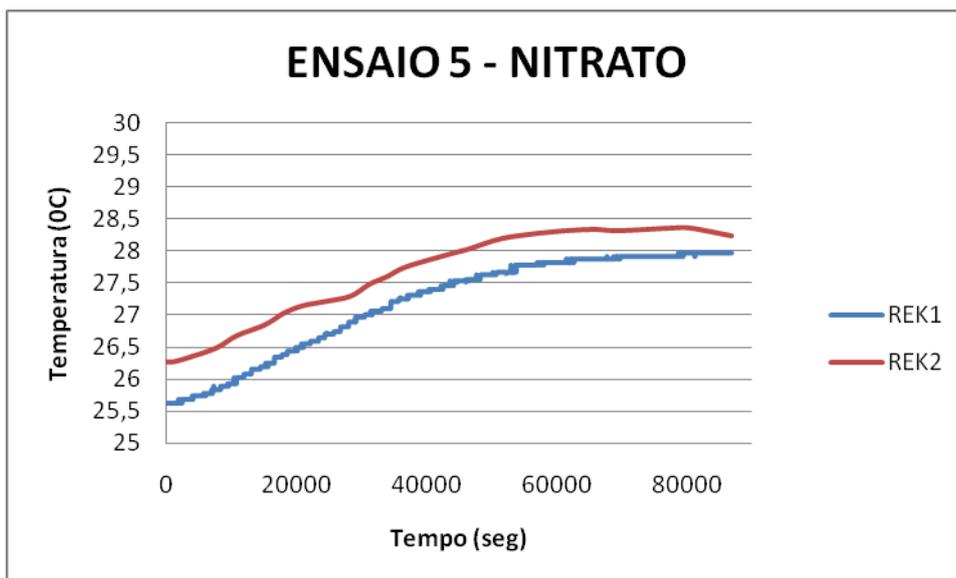


Figura 8.41 – Monitoramento da temperatura no ensaio 5 no REK1 e REK2.

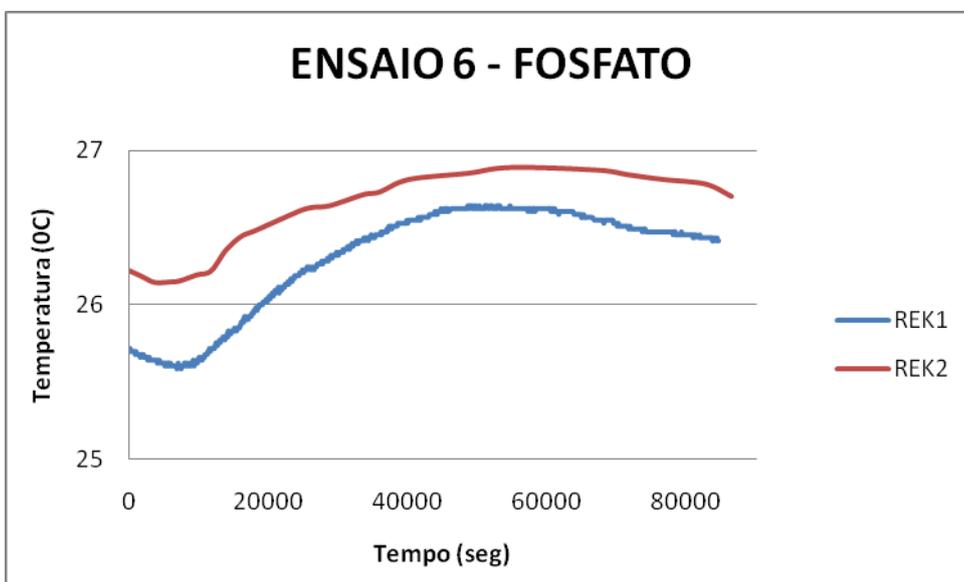


Figura 8.42 – Monitoramento da temperatura no ensaio 6 no REK1 e REK2.

Observou-se que a temperatura apresentou o mesmo comportamento dos ensaios anteriores tendo uma variação na faixa de 25,6<sup>o</sup>C a 27,9<sup>o</sup>C no REK1 e 26,2<sup>o</sup>C a 28,3<sup>o</sup>C no REK2 para os dois ensaios. O termômetro digital que media a temperatura ambiente obteve valores entre 23,6<sup>o</sup>C e 24,1<sup>o</sup>C.

As Figuras 8.43 e 8.44 representam o monitoramento da poropressão medida durante os ensaios 5 e 6 nos reservatórios REK1 e REK2.

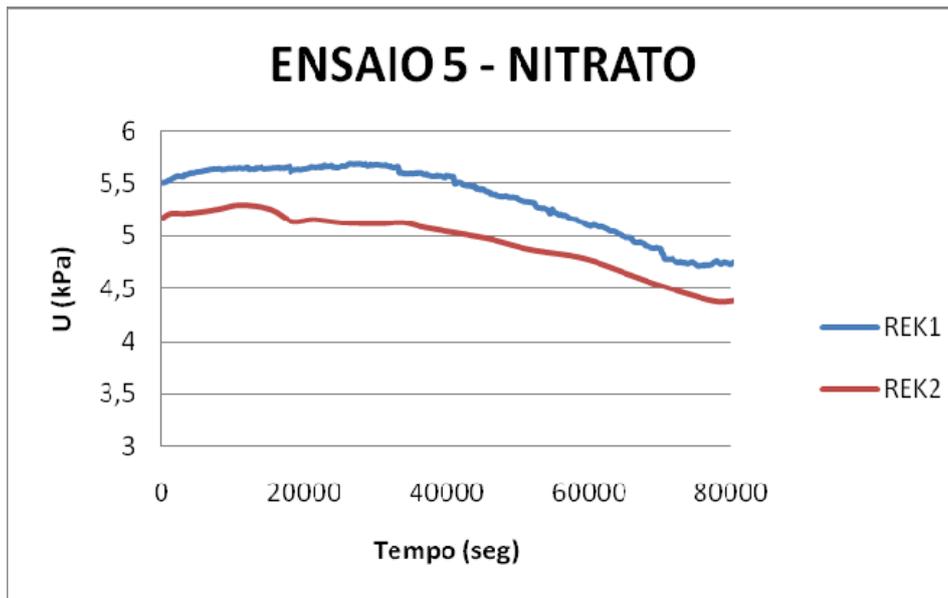


Figura 8.43 – Monitoramento da poropressão no ensaio 5 no REK1 e REK2.

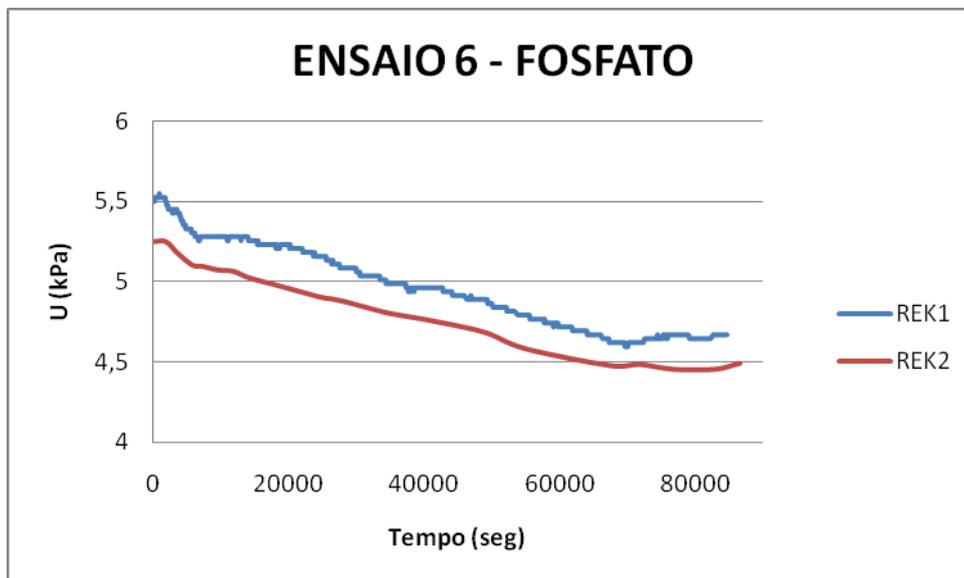


Figura 8.44 – Monitoramento da poropressão no ensaio 6 no REK1 e REK2.

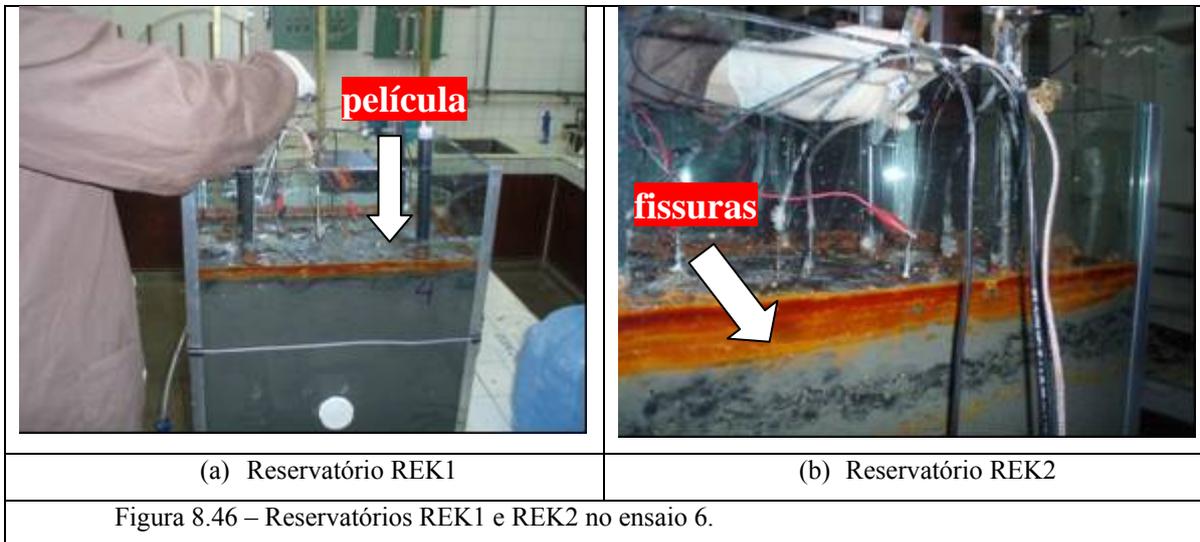
O monitoramento da poropressão apresentou o mesmo comportamento dos ensaios anteriores tanto para o REK1 quanto para o REK2, mostrando uma diminuição de seus valores em relação à condição inicial ao longo do ensaio.

Foi observado que tanto no ensaio 5 quanto no ensaio 6 houve a formação de “bolhas” nos poços e no anodo, sendo que nos poços ainda teve a ocorrência de “espuma”.

As Figuras 8.45 e 8.46 mostram os reservatórios REK1 e REK2 durante os ensaios 5 e 6 respectivamente.



Figura 8.45 – Reservatórios REK1 e REK2 no ensaio 5.



Através das Figuras 8.45 e 8.46 percebe-se a presença de uma “película” existente na água superficial próxima à malha do anodo, a qual mostrava-se com “ondulações” em seu contorno. Nas Figuras 8.45 e 8.46 é possível ainda observar as fissuras no corpo de prova. Essas fissuras foram observadas ao longo de todos os ensaios tanto no REK1 quanto no REK2, havendo uma maior concentração próximo à superfície, provavelmente devido à grande produção de gases observadas nessa região.

A DDP aplicada nos ensaios está representada nas Figuras 8.47 e 8.48 nos ensaios 5 e 6 para os reservatórios REK1 e REK2. Verificou-se o mesmo comportamento dos ensaios anteriores.

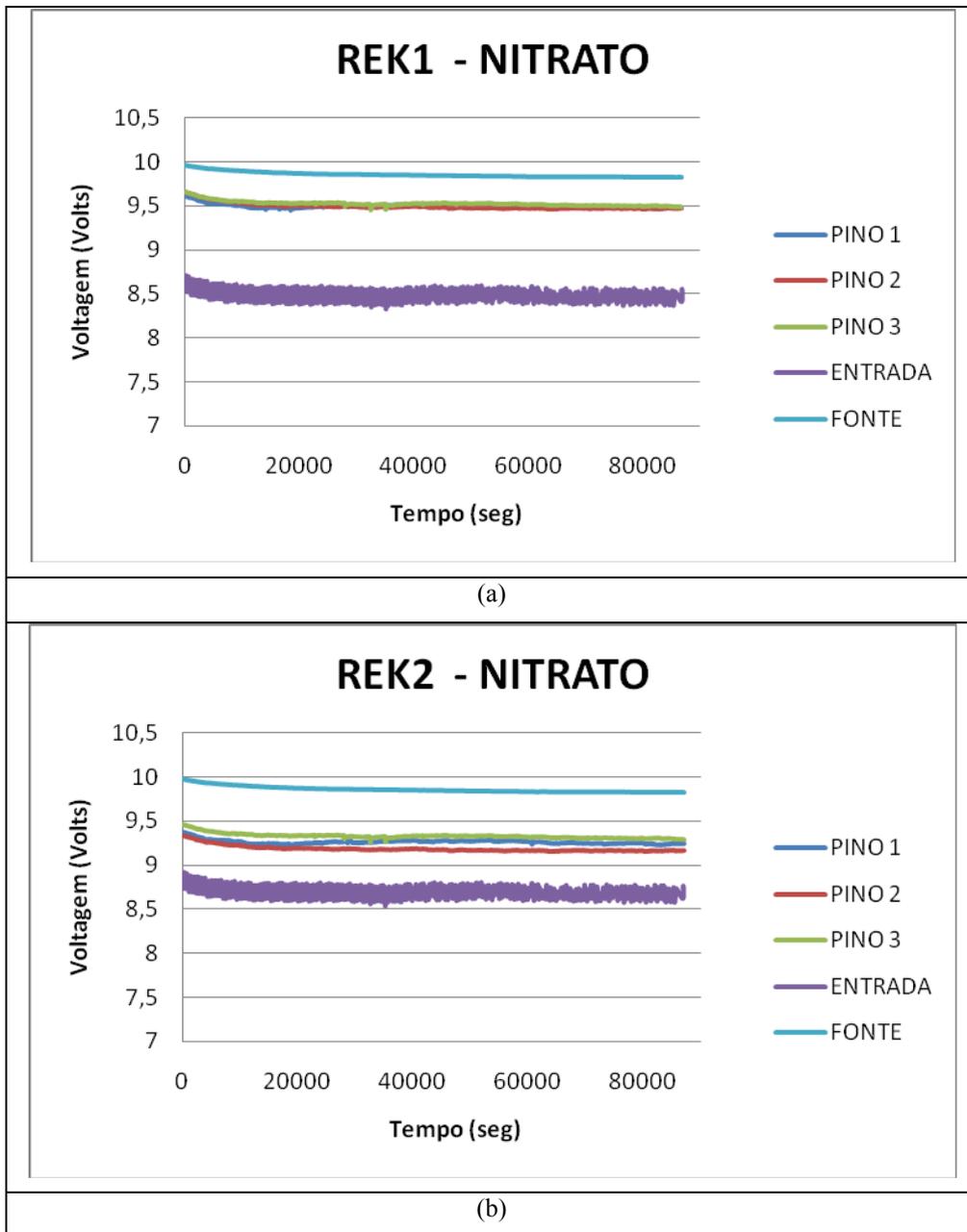
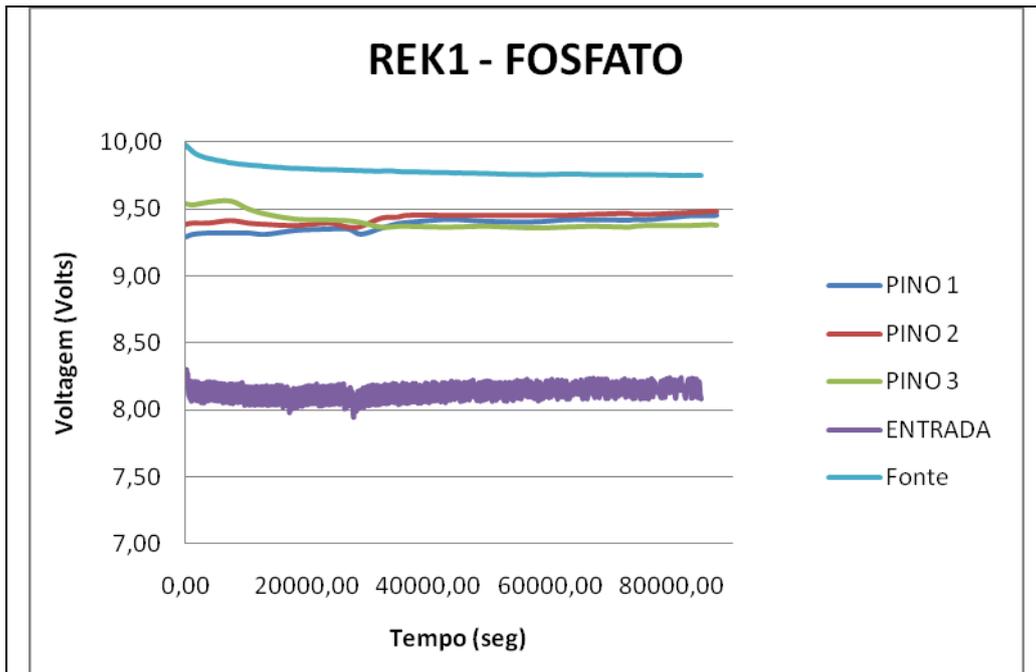
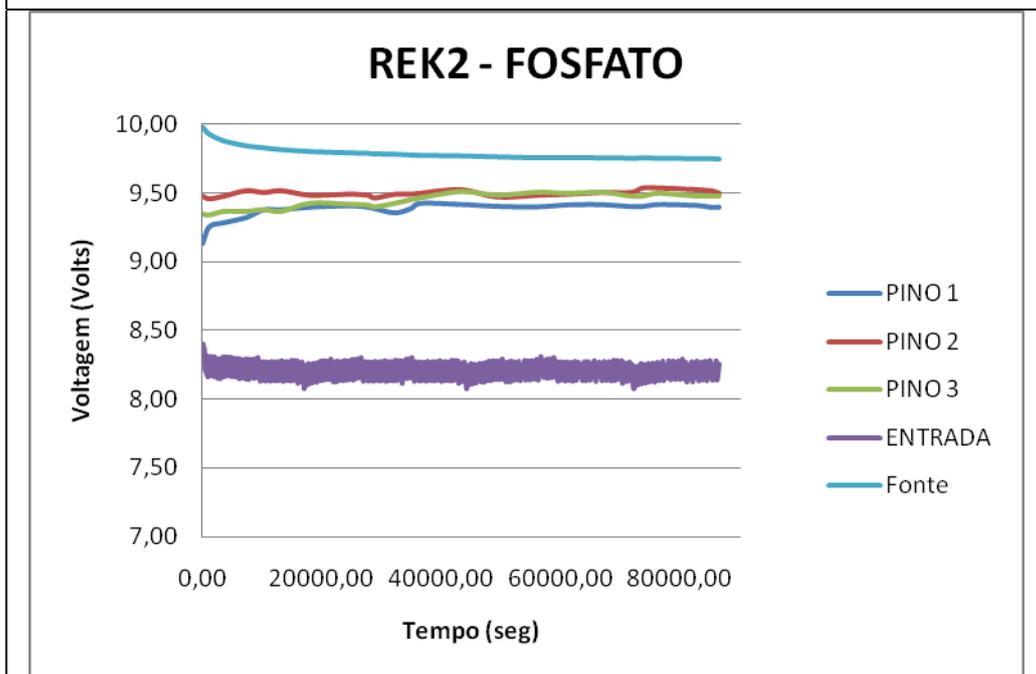


Figura 8.47 – Monitoramento da voltagem no ensaio 5 no REK1 (a) e REK2 (b).



(a)



(b)

Figura 8.48 – Monitoramento da vlttagem no ensaio 6 no REK1 (a) e REK2 (b).

## 8.2. ANÁLISES FINAIS E DE MONITORAMENTO

Após o término do ensaio 6 foram retirados dos reservatórios amostras líquidas e sólidas para a realização das análises químicas. Os reservatórios foram esvaziados completamente e as amostras sólidas que não foram imediatamente analisadas foram acondicionadas na câmara frigorífica do laboratório de geotecnia da COPPE. Foram realizadas análises químicas, físicas, microbiológicas e mineralógicas nas amostras coletadas ao final dos ensaios.

### 8.2.1. ANÁLISES FÍSICAS

Dentre os parâmetros físicos analisados temos a umidade, limites de Atterberg ( $\omega_P$ ,  $\omega_L$  e  $I_P$ ), granulometria e densidade dos grãos ( $G_s$ ).

#### 8.2.1.1. UMIDADE

A umidade foi avaliada em profundidade nos reservatórios conforme mostra a Figura 8.49.

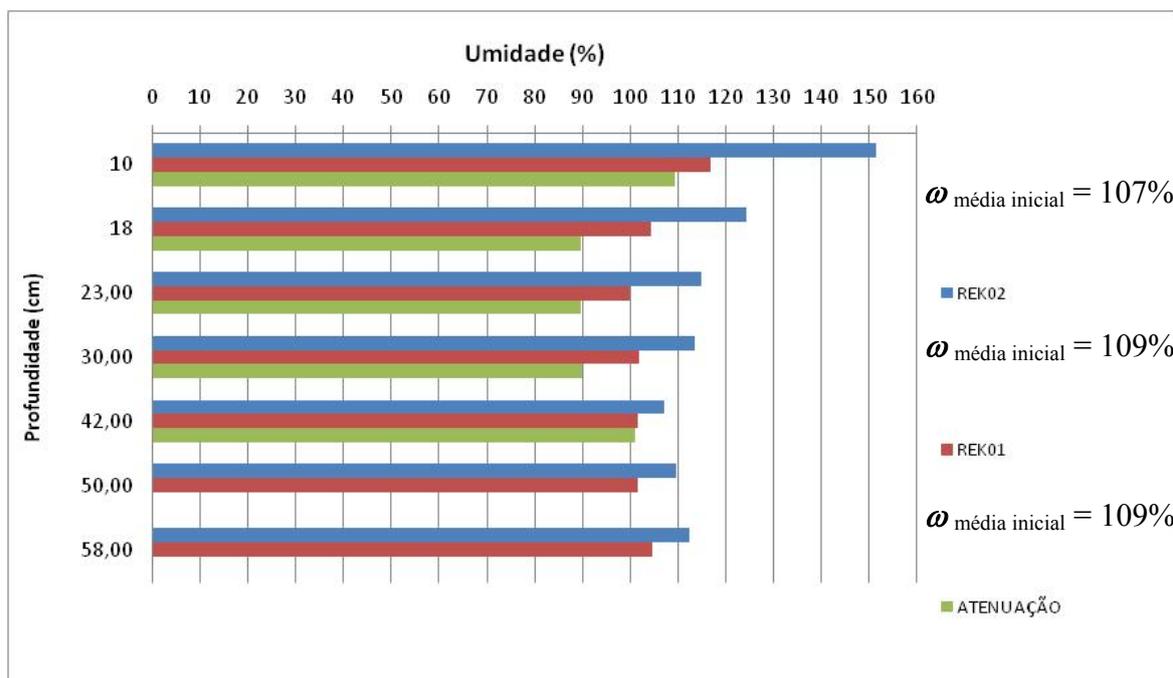


Figura 8.49 – Teor de umidade das amostras sólidas do corpo de prova após o ensaio eletrocinético nos reservatórios REK1, REK2 e RAT.

Foi observado que ao final dos ensaios a variação média da umidade é pequena no interior do corpo de prova quando analisada por reservatório. Nota-se que no fundo

do reservatório (58cm) os valores de umidade são menores do que na superfície provavelmente devido ao contato com a lâmina de água formado. O reservatório REK2 foi o que apresentou maior umidade, deve-se lembrar que neste reservatório foi realizado um ensaio de injeção de NaCl, o qual não foi realizado no REK1. O reservatório de “controle” RAT teve uma “perda” de umidade no valor de 26,67% o que representa um valor importante quando pensamos na microbiota. O teor de umidade variou em torno de 3,74% e 8,97% nos reservatórios REK1 e REK2 respectivamente. Essa diferença de umidade entre os reservatórios REK1 e REK2 em relação ao RAT provavelmente ocorreu pelo fato de que o reservatório RAT não sofreu injeção de líquidos como ocorreu nos outros reservatórios.

A evaporação foi monitorada durante 30 dias através de uma proveta graduada instalada ao lado dos reservatórios. Esta proveta foi preenchida com água destilada com volume de 2 litros sendo realizada uma leitura diária. A Figura 8.50 mostra a evaporação medida durante os ensaios eletrocínéticos 1, 2, 3 e 4.

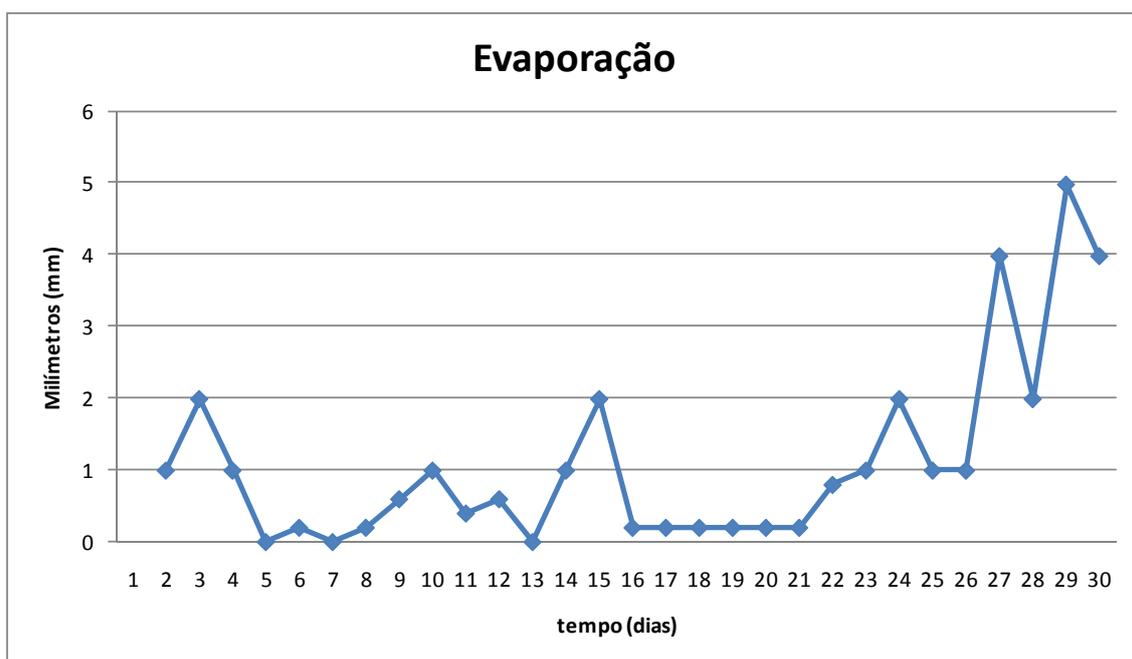


Figura 8.50 – Monitoramento da evaporação durante os ensaioseletrocínéticos nos reservatórios REK1 e REK2.

Pelo gráfico verifica-se que houve uma evaporação de 8% do volume inicial. Este resultado é condizente com os resultados de umidade e mostram que houve mudanças de temperatura no laboratório em que foram realizados os ensaios. Vale ressaltar que na época em que foram realizados os ensaios a temperatura local atingiu

valores elevados o que sobrecarregou o sistema de refrigeração do laboratório. Foi realizado simultaneamente à evaporação também um monitoramento da temperatura e umidade ambiente através de um termômetro digital instalado ao lado dos reservatórios. A Figura 8.51 mostra esses resultados.

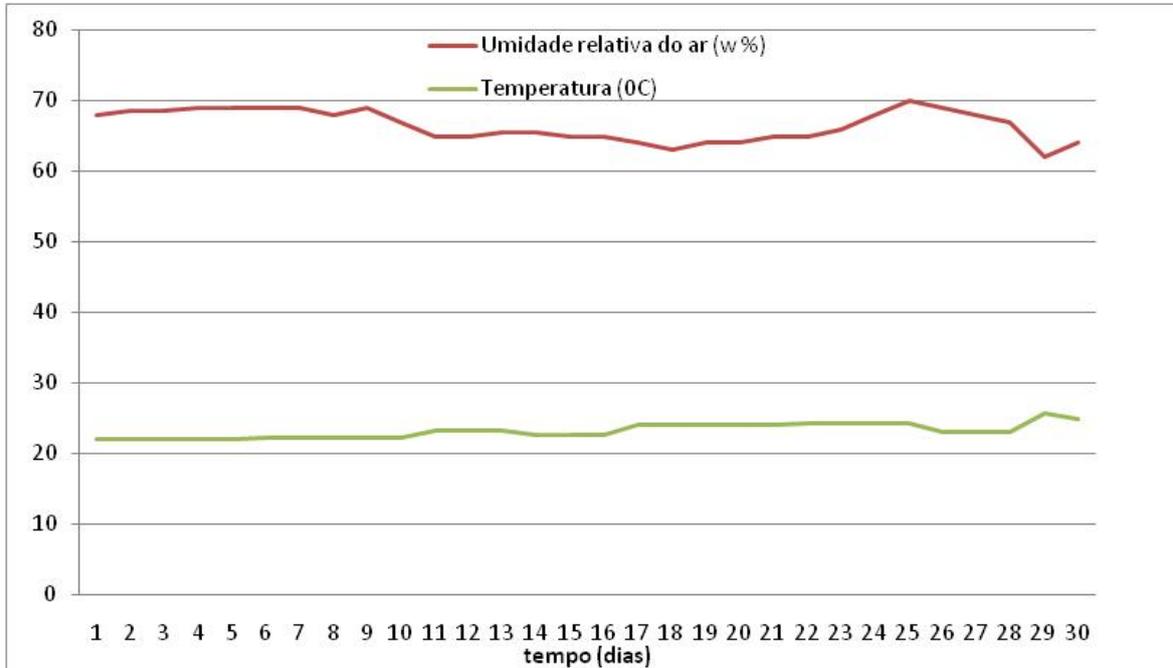


Figura 8.51 – Monitoramento do ambiente durante os ensaios eletrocínéticos no laboratório.

A temperatura ambiente variou entre 22,1<sup>0</sup>C e 25,75<sup>0</sup>C, enquanto que a umidade relativa do ar ficou entre 63% e 70%.

### 8.2.1.2. LIMITES DE ATTERBERG

A Tabela 8.12 apresenta os valores de limites de liquidez e plasticidade e o índice de plasticidade obtido nas amostras sólidas retiradas a 18, 30 e 50cm de profundidade ao final dos ensaios nos reservatórios REK1, REK2 e RAT.

Tabela 8.12 – Limites de Atterberg nas amostras sólidas retiradas a 18, 30 e 50cm de profundidade ao final dos ensaios nos reservatórios REK1, REK2 e RAT.

LIMITES DE ATTERBERG				
AMOSTRA INICIAL		$w_L$	$w_p$	$I_p$
		128,8	45,3	83,5
REK1 FINAL	PROFUNDIDADE	$w_L$	$w_p$	$I_p$
	18cm	80	41	39
	50cm	78	40	38
REK2 FINAL	PROFUNDIDADE	$w_L$	$w_p$	$I_p$
	18cm	80	42	38
	50cm	83	38	45
RAT FINAL	PROFUNDIDADE	$w_L$	$w_p$	$I_p$
	18cm	80	46	34
	30cm	68	39	29

Percebe-se pelos valores mostrados na Tabela 8.12 que houve uma modificação em relação à condição inicial do solo. Isso deve-se provavelmente a oxidação da matéria orgânica ocorrida nos reservatório, visto que no reservatório RAT, o qual não foi aplicada a eletrocinética, os limites se equivalem em relação aos limites medidos para os reservatórios REK1 e REK2.

### 8.2.1.3. GRANULOMETRIA

As curvas granulométricas dos ensaios estão representadas na Figura 8.52.

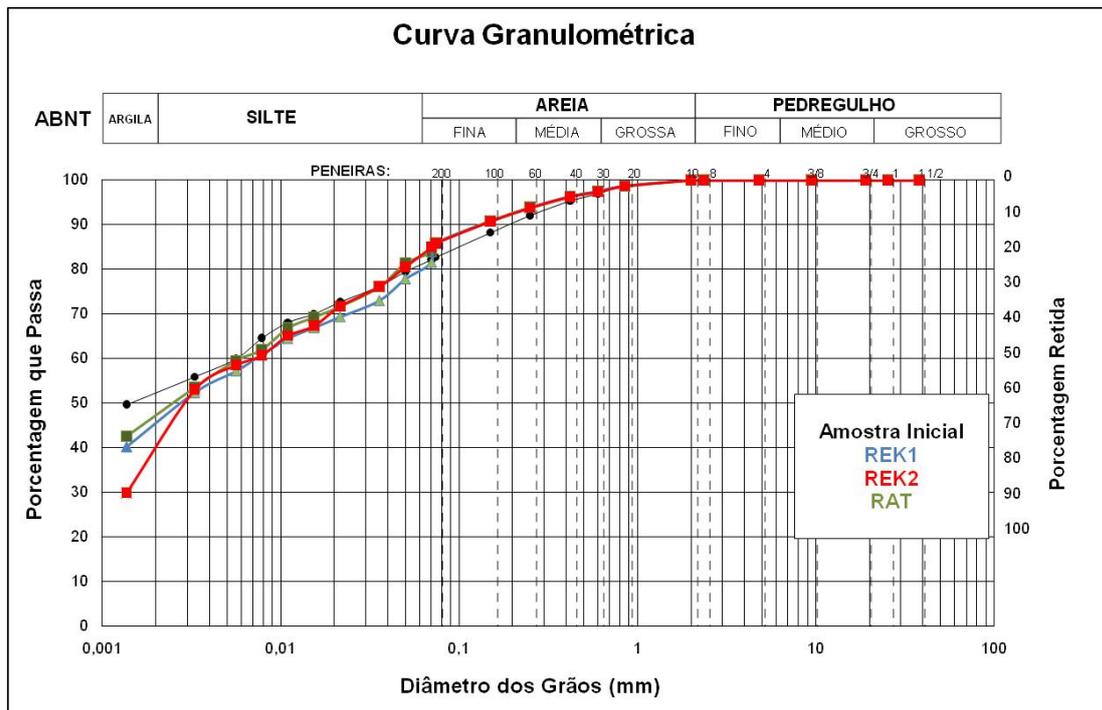


Figura 8.52 – Curvas granulométricas das amostras retiradas no final dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2.

As curvas granulométricas mostram que não houve modificação da granulometria do material devido à aplicação da técnica eletrocinética, o que era esperado. Os valores da densidade real dos grãos estão apresentados na Tabela 8.13.

Tabela 8.13 – Densidade dos grãos nas amostras sólidas retiradas ao final dos ensaios nos reservatórios REK1, REK2 e RAT.

Densidade Real (Gs)	INICIAL	REK1	REK2	RAT
	2,273	2,393	2,409	2,386

Os valores apresentaram mudanças e sugerem perda de matéria orgânica, conforme já havia sido citado anteriormente.

## 8.2.2. ANÁLISES QUÍMICAS

Foram realizadas análises químicas nas amostras sólidas e no líquido intersticial para metais (Ni e Fe), hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), pH, carbono orgânico, nitrogênio (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), fósforo (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), íon Cl<sup>-</sup>, complexo sortivo (Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>), matéria orgânica, condutividade elétrica específica e potencial redox. A Tabela 8.14 mostra os resultados das análises químicas no líquido intersticial das amostras sólidas retiradas ao final dos ensaios eletrocinéticos. As amostras sólidas foram retiradas próximas aos poços e são identificadas de acordo com a numeração do poço.

Tabela 8.14 – Análises químicas realizadas nas amostras sólidas retiradas ao final dos ensaios nos reservatórios REK1, REK2 e RAT.

Reservatório	AMOSTRA	pH	CEE (mS/cm)	Eh (mV)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	N-NH <sub>4</sub> (mg/L)	N-NO <sub>3</sub> (mg/L)	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)
REK1	Poço1	7,85	14,04	159	1.740	5.079	9,43	1,2	<0,03
	Poço2	7,89	29,10	-4	3.446	7.631	2,41	2,3	<0,03
	Poço3	7,93	15,80	130	2.550	5.451	3,39	0,5	<0,03
	Poço4	8,09	14,40	141	2.218	4.996	8,39	0,4	<0,03
REK2	Poço1	7,86	13,73	152	2.297	4.901	26,1	0,4	0,39
	Poço2	8,16	15,30	139	2.670	5.360	11,8	3,4	<0,03
	Poço3	7,99	17,70	143	3.207	6.177	4,76	3,6	<0,03
	Poço4	7,93	17,21	132	2.258	6.327	25,0	0,2	0,03
RAT	superfície	7,82	29,70	162	3.147	7.540	0,38	12,1	<0,03

As concentrações dos íons Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> aparecem com valores elevados nessas análises nos três reservatórios. Este resultado já era esperado visto que no final do ensaio 6 a concentração desses íons era elevada. O fosfato também não apresentou valores de concentração diferentes do que foi analisado ao final do ensaio 6. O nitrato e o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> apresentaram diminuição em sua concentração em relação ao ensaio 6. Os valores de CEE e Eh aumentaram em relação ao ensaio 6 mostrando que há presença de íons no meio. E o potencial redox positivo indica uma solução oxidante, pois há predominância de espécies oxidadas, que tendem a se reduzir.

Os valores de pH medidos no líquido intersticial das amostras sólidas variaram entre 7,82 e 8,16 nos reservatórios REK1, REK2 e RAT. O que representa uma

mudança das amostras do REK1 e REK2 em relação ao pH inicial que variou entre 7,77 a 7,80. Este aumento no pH é devido às soluções injetadas nos ensaios e não representa prejuízo ao crescimento dos microrganismos, visto que o ambiente alcalino é propício a esse crescimento. A Figura 8.53 apresenta os valores de pH para as amostras sólidas retiradas para superfície, 10cm, 18cm, 30cm, 42cm e 50cm de profundidade próximas ao poço 3 de cada reservatório.

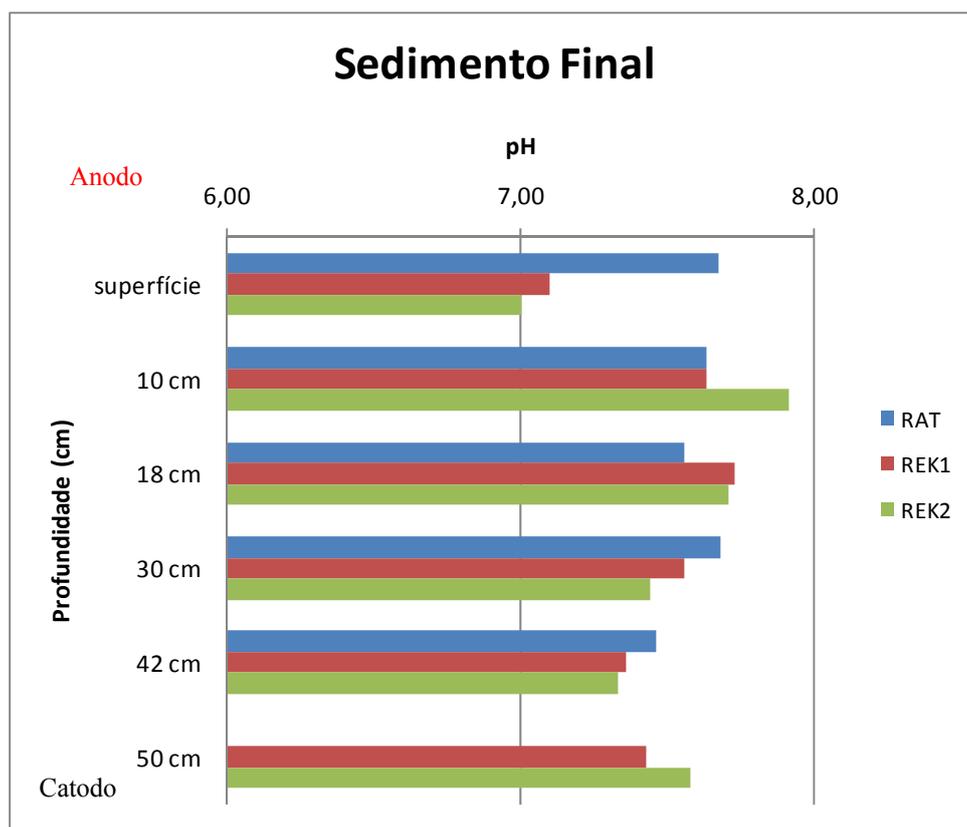


Figura 8.53 – valores de pH medidos em profundidade nas amostras retiradas no final dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2.

Os valores de pH nas amostras sólidas finais variaram entre 7,00 e 7,91. Nota-se que no REK1 e REK2 os valores de pH próximos à superfície do reservatório (anodo) são mais baixos devido ao ambiente ácido gerado no anodo. No fundo do reservatório (saída do catodo) os valores atingem valores mais altos o que é justificado pela proximidade ao ambiente alcalino gerado no catodo. Percebe-se também que há uma variação de pH no interior do corpo de prova, porém o mesmo se mantém básico. Esses resultados são favoráveis no que diz respeito à biorremediação.

As análises de hidrocarbonetos totais de petróleo foram realizadas nos líquidos dos poços e em amostras sólidas coletadas ao longo dos ensaios. A Tabela 8.15 representa as coletas realizadas nos reservatórios REK1, REK2 e RAT ao longo dos ensaios.

Tabela 8.15 - Coletas realizadas nos reservatórios REK1, REK2 e RAT ao longo dos ensaios.

<b>HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (g de TPH/kg de Solo)</b>				
<b>AMOSTRAGEM *(DIAS)</b>	<b>REK1</b>			
	<b>LADO A (30 CM)</b>	<b>LADO B (15 CM)</b>	<b>LADO B (30 CM)</b>	<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>
20	13,6	14,7	-	-
37	12,8	13	-	13,8
50	-	-	-	16,4
191	-	10,7	11,4	11,2
<b>AMOSTRAGEM *(DIAS)</b>	<b>REK2</b>			
	<b>LADO A (30 CM)</b>	<b>LADO B (15 CM)</b>	<b>LADO B (30 CM)</b>	<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>
20	14,5	-	14	-
37	12,5	-	13,8	12,5
50	-	-	-	16,5
191	-	11,1	10,4	9,1
<b>AMOSTRAGEM *(DIAS)</b>	<b>RAT</b>			
	<b>LADO A (30 CM)</b>	<b>LADO B (15 CM)</b>	<b>LADO B (30 CM)</b>	<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>
20	-	-	-	-
37	-	-	-	-
50	-	-	-	-
191	-	-	12,7	11,5

\* A amostragem está representada em X dias após o início do ensaio 1.

O valor inicial do TPH no corpo de prova antes dos ensaios medido foi de 16,8g/kg. Nota-se pela Tabela 8.16 que o valor máximo de decaimento nas amostras sólidas foi de 38,1% para os reservatórios em que houve a injeção de nutrientes. Sendo que no reservatório “controle” também há uma redução em 24,4%. Vale lembrar que o solo estudado já havia sofrido algum tipo de biorremediação por atenuação natural, visto que a contaminação do mesmo já ocorreu há bastante tempo. Por não ter acontecido uma diminuição maior acredita-se que os compostos orgânicos existentes sejam recalcitrantes o que dificulta sua extração do solo.

Na água superficial percebe-se um decaimento do TPH em relação ao valor inicial. Este contaminante detectado na água superficial é proveniente da dessorção da matriz do solo pela técnica eletrocinética, ficando dissolvido na água e conseqüentemente mais disponível para o consumo das bactérias degradadoras de petróleo. As Figuras 8.54, 8.55 e 8.56 mostram graficamente os valores de TPH por reservatório.

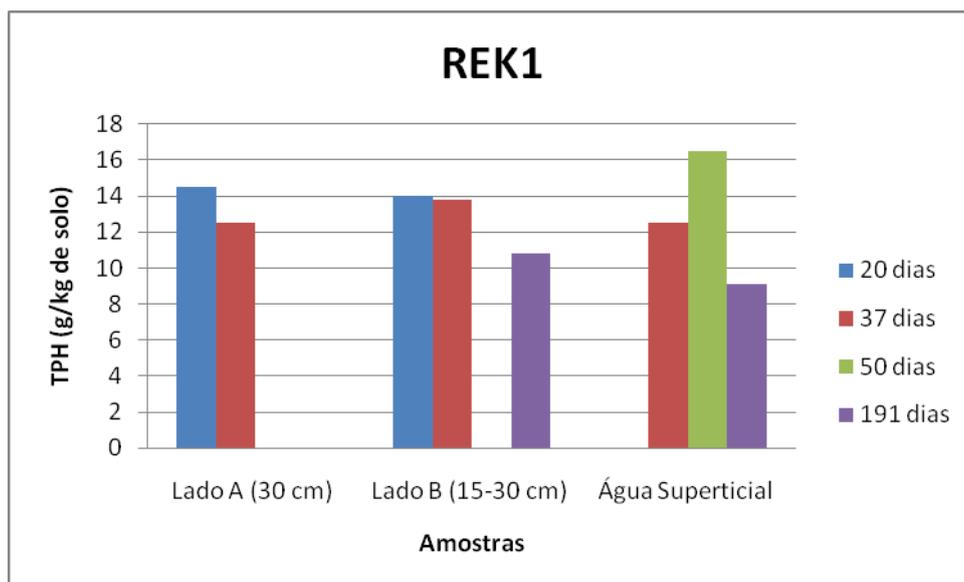


Figura 8.54 – Valores de TPH medidos nas amostras retiradas ao longo dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2.

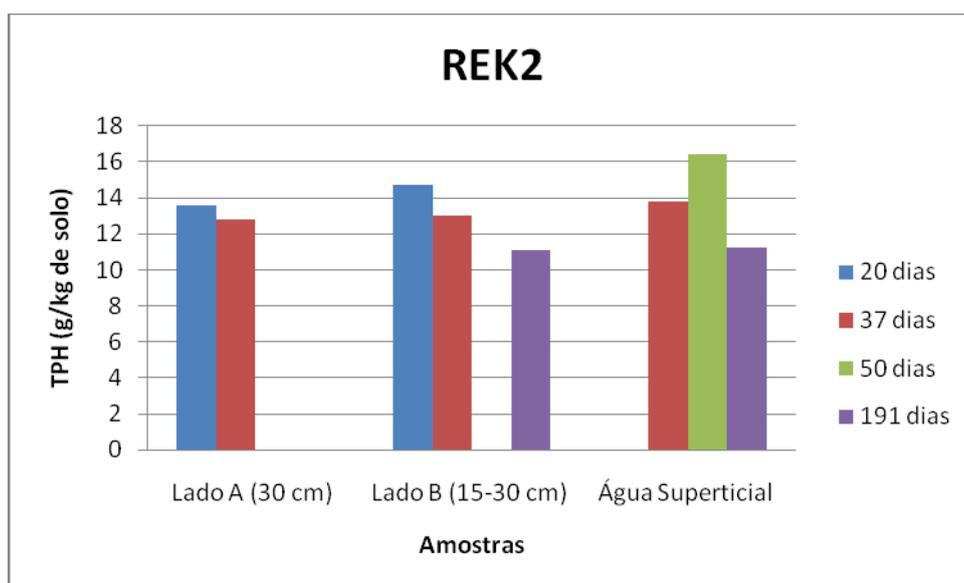


Figura 8.55 – Valores de TPH medidos nas amostras retiradas ao longo dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2.

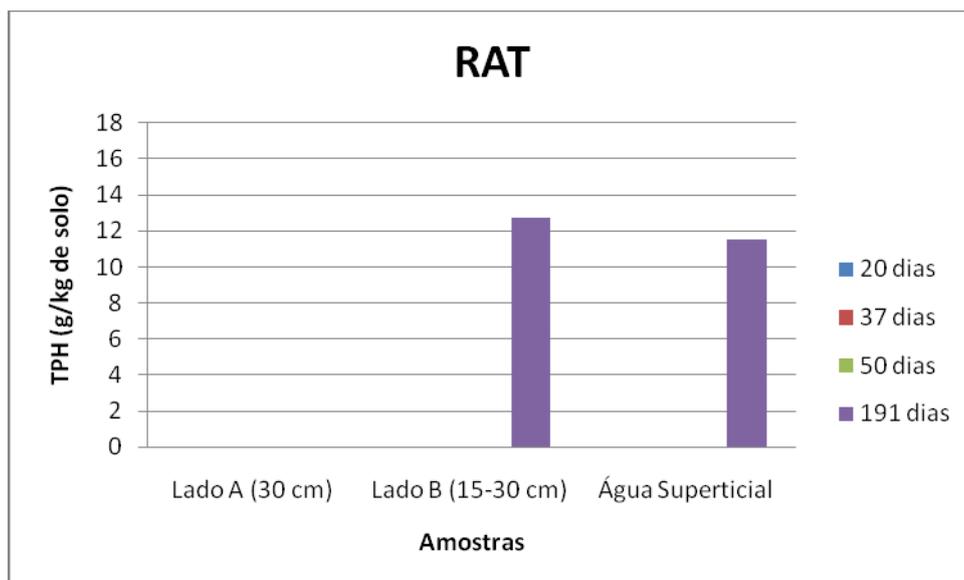


Figura 8.56 – Valores de TPH medidos nas amostras retiradas ao longo dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2.

O carbono orgânico foi medido nas amostras retiradas ao final dos ensaios eletrocinéticos no RAT, REK1 e REK2. A Figura 8.57 representa os resultados dessas análises.

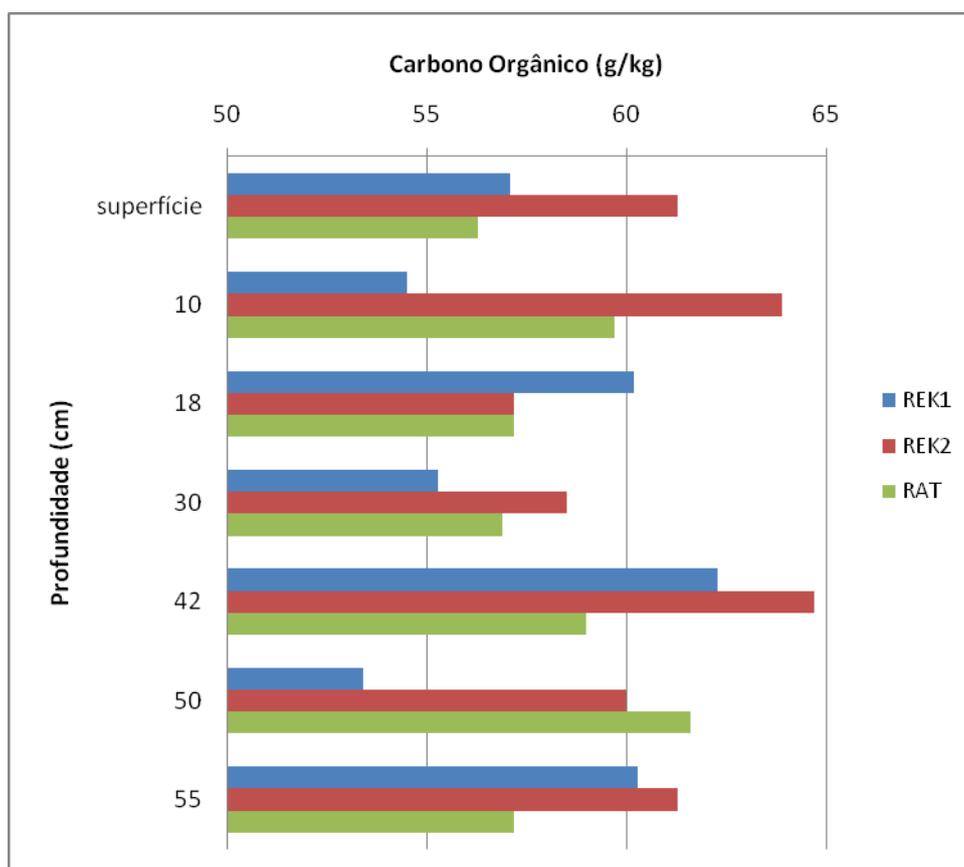


Figura 8.57 – Valores de carbono orgânico medidos nas amostras retiradas ao longo dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios RAT, REK1 e REK2.

O valor inicial de carbono orgânico medido foi de 58,9g/kg. Verifica-se pelos resultados que os valores de C variaram entre 53,4 e 64,7g/kg, sendo os maiores valores no REK2. Essa variação é pequena para ser considerada representativa.

### 8.2.3. ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

Foram realizadas análises microbiológicas para a contagem de bactérias hidrocarbonoclásticas (BHCs) em amostras sólidas e líquidas coletadas dos reservatórios REK1, REK2 e RAT no início e no decorrer dos ensaios. As Tabelas 8.16, 8.17 e 8.18 mostram os resultados dessas análises.

Tabela 8.16 – Análises microbiológicas realizadas no reservatório REK1 ao longo dos ensaios.

<b>BACTÉRIAS HIDROCARBONOCLÁSTICAS (NMP/g de solo)</b>					
<b>REK1</b>					
<b>AMOSTRAS DE SOLO</b>					
<b>AMOSTRAGEM (DIAS)</b>	<b>LADO A (30 CM)</b>	<b>LADO B (15 CM)</b>	<b>LADO C (30 CM)</b>	<b>LADO D (15 CM)</b>	
20	1,70 x 10 <sup>3</sup>	2,00 x 10 <sup>3</sup>	-	-	
40	6,50 x 10 <sup>7</sup>	4,50 x 10 <sup>3</sup>	-	-	
140	1,4 x 10 <sup>11</sup>	4,5 x 10 <sup>10</sup>	9,5 X 10 <sup>10</sup>	4,5 x 10 <sup>8</sup>	
140 (*)	2,5 x 10 <sup>11</sup>	9,5 x 10 <sup>9</sup>	4,5 x 10 <sup>10</sup>	9,5 x 10 <sup>8</sup>	
171	2,5 x 10 <sup>13</sup>	1,7 x 10 <sup>12</sup>	9,5 x 10 <sup>11</sup>	5,3 x 10 <sup>9</sup>	
<b>AMOSTRAS DE SOLO FINAIS COLETADAS PRÓXIMAS AO POÇO 1</b>					
<b>AMOSTRAGEM (DIAS)</b>	<b>SUPERFÍCIE</b>	<b>10 CM</b>	<b>30 CM</b>	<b>42 CM</b>	<b>50 CM</b>
191	1,0 x 10 <sup>9</sup>	1,2 x 10 <sup>11</sup>	2,3 x 10 <sup>10</sup>	3,5 x 10 <sup>10</sup>	1,0 x 10 <sup>9</sup>
<b>AMOSTRAS LÍQUIDAS</b>					
<b>AMOSTRAGEM (DIAS)</b>	<b>POÇO 1</b>	<b>POÇO 2</b>	<b>POÇO 3</b>	<b>POÇO 4</b>	<b>AGUA SUP</b>
20	-	-	-	-	0
40	-	-	-	-	4,00 x 10 <sup>4</sup>
140	1,4 x 10 <sup>11</sup>	1,1 x 10 <sup>11</sup>	1,1 x 10 <sup>11</sup>	2,0 x 10 <sup>9</sup>	2,90 x 10 <sup>3</sup>
140 (*)	2,0 x 10 <sup>11</sup>	4,1 x 10 <sup>11</sup>		3,5 x 10 <sup>8</sup>	-

(\*) repetições realizadas nas amostras coletadas.

Tabela 8.17 – Análises microbiológicas realizadas no reservatório REK2 ao longo dos ensaios.

<b>BACTÉRIAS HIDROCARBONOCLÁSTICAS (NMP/g de solo)</b>					
<b>REK2</b>					
<b>AMOSTRAS DE SOLO</b>					
<b>AMOSTRAGEM (DIAS)</b>	<b>LADO A (30 CM)</b>	<b>LADO B (15 CM)</b>	<b>LADO C (30 CM)</b>	<b>LADO D (15 CM)</b>	
20	$2,30 \times 10^3$	$3,50 \times 10^3$	-	-	
20 (*)	$3,5 \times 10^3$	-	-	-	
40	$5,70 \times 10^7$	$9,40 \times 10^6$	-	-	
40 (*)	$9,4 \times 10^6$	-	-	-	
140	$1,1 \times 10^{11}$	$9,5 \times 10^7$	$1,4 \times 10^{11}$	$4,5 \times 10^{11}$	
140 (*)	$1,1 \times 10^{11}$	$1,1 \times 10^8$	$2,5 \times 10^{11}$	$1,1 \times 10^{11}$	
171	$1,5 \times 10^9$	$1,2 \times 10^9$	$2,5 \times 10^{10}$	$7,5 \times 10^9$	
<b>PRÓXIMAS AO POÇO 1</b>					
<b>AMOSTRAGEM (DIAS)</b>	<b>SUPERFÍCIE</b>	<b>10 CM</b>	<b>30 CM</b>	<b>42 CM</b>	<b>50 CM</b>
191	$4,5 \times 10^{12}$	$1,1 \times 10^9$	$7,5 \times 10^8$	$1,5 \times 10^9$	$1,4 \times 10^{10}$
<b>AMOSTRAS LÍQUIDAS</b>					
<b>AMOSTRAGEM (DIAS)</b>	<b>POÇO 1</b>	<b>POÇO 2</b>	<b>POÇO 3</b>	<b>POÇO 4</b>	<b>AGUA SUP</b>
20	-	-	-	-	0
40	-	-	-	-	$4 \times 10^4$
40 (*)	-	-	-	-	$2,60 \times 10^2$
140	$1,5 \times 10^8$	$4,5 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	$7,5 \times 10^6$	$1,80 \times 10^2$
140 (*)	$2,5 \times 10^9$	$1,1 \times 10^8$	$1,2 \times 10^8$	$1,5 \times 10^8$	-

(\*) repetições realizadas nas amostras coletadas.

Tabela 8.18 – Análises microbiológicas realizadas no reservatório RAT ao longo dos ensaios.

<b>BACTÉRIAS HIDROCARBONOCLÁSTICAS (NMP/g de solo)</b>					
<b>RAT</b>					
<b>AMOSTRAGEM (DIAS)</b>	<b>AMOSTRAS DE SOLO</b>				
	<b>LADO A</b>	<b>POÇO 1</b>			
		<b>SUPERFÍCIE</b>	<b>10 CM</b>	<b>30 CM</b>	<b>42 CM</b>
20	$1,30 \times 10^6$				
191		$2,5 \times 10^8$	$4,5 \times 10^8$	$3,0 \times 10^{10}$	$4,5 \times 10^8$

(\*) repetições realizadas nas amostras coletadas.

As análises microbiológicas foram realizadas no decorrer dos ensaios eletrocínéticos sendo a coleta das amostras realizadas em 20, 40, 171 e 191 dias após o início dos ensaios eletrocínéticos. A quantidade inicial de bactérias hidrocarbonoclásticas (BHCs) coletada no momento da confecção do corpo de prova foi igual a  $3,3 \times 10^4$  NMP/g de solo havendo uma diminuição em relação à análise realizada no momento da coleta do solo *in situ* de  $1,3 \times 10^6$  NMP/g de solo (Tabela 7.3). Vale ressaltar que este solo foi manipulado, transportado e armazenado em câmara úmida por 3 anos antes do início dos ensaios eletrocínéticos, justificando essa diminuição.

Após 20 dias do início dos ensaios ocorreu à primeira coleta de amostras sólidas nos reservatórios REK1, REK2 e RAT e neste momento já haviam sido realizados os

ensaios 1, 2, 3 e 4. Esta coleta visou avaliar o efeito da técnica sobre o crescimento e sobrevivência dos microrganismos assim como verificar o impacto da injeção do nitrato e do fosfato no meio. Nos reservatórios REK1 e REK2 foi observado um decréscimo na quantidade de BHCs em aproximadamente uma ordem de grandeza, tal fato pode ser explicado pela necessidade de um período de aclimatação da microbiota às novas condições a que se estão submetidas. Além do que o dia da coleta representa oito dias do final do ensaio 3 com injeção de fosfato e o final do ensaio 4 com injeção de nitrato, tempo este insuficiente para o tempo de aclimatação que corresponde a aproximadamente 45 dias. Na verdade esta coleta representa um valor inicial para a injeção dos nutrientes. No entanto no RAT foi observado um aumento na quantidade de BHCs em duas ordens de grandeza, este fato sugere que o manuseio do solo durante a confecção do corpo de prova e a inserção de água destilada tenham promovido aeração e umidade suficiente para esse crescimento. Para o REK1 e REK2 apesar de ter sofrido o mesmo tratamento inicial de “estímulo” não houve esse aumento de BHCs provavelmente porque existiram outros fatores que influenciaram na aclimatação dos microrganismos como a aplicação da DDP, mudanças de pH no meio e injeção de nutrientes.

Após 40 dias de ensaios, ou seja, 28 dias da injeção de fosfato e 20 dias da injeção de nitrato, os reservatórios REK1 e REK2 apresentaram um aumento na quantidade de BHCs. A quantidade de BHCs no REK1 variou entre  $4,5 \times 10^3$  e  $6,5 \times 10^7$  NMP/g de solo e no REK2 variou entre  $9,4 \times 10^6$  e  $5,7 \times 10^7$  NMP/g de solo. Estes resultados mostram um crescimento na população de BHCs em até 4 ordens de grandeza sugerindo que os nutrientes tiveram um impacto positivo na bioestimulação dos microrganismos. Nota-se que nas amostras coletadas a 30cm do fundo do reservatório, ou seja, praticamente no meio do reservatório, este crescimento é mais elevado do que a 15cm (no fundo) para o REK1 que para o REK2. Este fato pode ter ocorrido por vários fatores desde o tipo de “caminho” adotado pelos íons durante a injeção, pH do meio ou até a biodisponibilidade desses íons. Na água superficial próximo à malha do eletrodo no anodo, apesar do pH ácido do meio, a quantidade de BHCs apresentou valores entre  $2,6 \times 10^2$  e  $4 \times 10^4$  NMP/L apresentando um crescimento em relação à coleta de 20 dias que não apresentou a presença de microrganismos.

Com 140 dias de ensaios (128 dias da injeção de fosfato e 120 dias da injeção de nitrato) os reservatórios REK1 e REK2 apresentaram um crescimento na população de

BHCs em até 7 ordens de grandeza em relação à condição inicial. A quantidade de BHCs nas amostras sólidas no REK1 variou entre  $4,5 \times 10^8$  e  $2,5 \times 10^{11}$  NMP/g de solo e no REK2 variou entre  $9,5 \times 10^7$  e  $2,5 \times 10^{11}$  NMP/g de solo. Verificou-se que neste momento houve diferença entre os pontos onde foram coletadas as amostras, sugerindo que ocorreu uma distribuição diferenciada dos íons no interior do corpo de prova o que já era esperado (levando em consideração o volume de solo, assim como as diversas variáveis envolvidas no processo). No entanto os resultados foram favoráveis à estimulação das bactérias analisadas. Nas amostras líquidas coletadas nos poços (catodo) observou-se o mesmo comportamento com o crescimento da quantidade de BHCs onde os valores no REK1 variaram entre  $3,5 \times 10^8$  e  $4,1 \times 10^{11}$  NMP/L e no REK2 entre  $7,6 \times 10^6$  e  $2,5 \times 10^9$  NMP/L. Na água superficial a quantidade de BHCs no REK1 foi de  $2,9 \times 10^3$  NMP/L e no REK2 de  $1,8 \times 10^2$  NMP/L, havendo um decaimento nessa população devido ao pH do meio.

Esses resultados eram esperados visto que o ambiente alcalino é propício ao crescimento de bactérias, além da presença dos nutrientes.

Após a coleta de 140 dias foi realizado o ensaio 5 (injeção de nitrato) e com 170 dias foi realizado o ensaio 6 (injeção de fosfato).

Para 171 dias de ensaios as quantidades de BHCs obtidas variaram entre  $5,3 \times 10^9$  e  $2,5 \times 10^{13}$  NMP/g de solo para o REK1 e entre  $1,5 \times 10^9$  e  $2,5 \times 10^{10}$  NMP/g de solo para o REK2. Os resultados apresentaram continuidade no crescimento na população de BHCs chegando em até 9 ordens de grandeza em relação à condição inicial.

Com 191 dias após o início dos ensaios eletrocinéticos o corpo de prova foi desmembrado para a desmontagem do experimento e conseqüente realização das análises. Foram realizadas análises microbiológicas nas amostras sólidas retiradas na superfície, 10cm, 30cm, 42cm e 50cm de profundidade nos reservatórios REK1, REK2 RAT. A quantidade de BHCs nos reservatórios variou no REK1 entre  $1,0 \times 10^9$  e  $1,2 \times 10^{11}$  NMP/g de solo, no REK2 entre  $7,5 \times 10^8$  e  $4,5 \times 10^{12}$  NMP/g de solo e no RAT entre  $2,5 \times 10^8$  e  $3,0 \times 10^{10}$  NMP/g de solo. Percebe-se que nos reservatórios o crescimento da população de BHCs foi contínuo ao longo de todos os ensaios, sendo que para os reservatórios em que houve a injeção de nutrientes esses crescimento foi maior. Verificou-se também que o pH das amostras de 191 dias se manteve com valores próximos à neutralidade, representando um aspecto positivo em relação ao crescimento da população de bactérias hidrocarbonoclásticas.

### 8.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

#### 8.3.1. pH, CEE e Eh

Observou-se que o valor do pH dos poços e da água superficial dos reservatórios REK1 e REK2 foi influenciada pelo tipo de solução inserida no meio.

No ensaio 1 onde foi injetada a solução de NaCl nos poços do reservatório REK2, o pH do poço 1 que apresentava pH inicial de 6,29 apresentou em 5 minutos de ensaio o valor de 10,52. Esse comportamento deve-se às reações de redução com liberação de OH<sup>-</sup> no meio elevando o pH. No ensaio 2, tanto para o REK1 quanto para o REK2, onde há injeção de água destilada os valores de pH iniciam mais altos em relação ao ensaio anterior (no caso para o REK2) provavelmente devido ao valor inicial do pH da água destilada que em contato com o solo ficou em torno de 7,50. Percebe-se que o poço 1 do REK1 atinge valor de 9,76 de pH em 5 minutos de ensaio chegando a 11,86 no final do ensaio 2. Para o REK2 que terminou com valor de 11,56 no poço 1 apresenta valor de 12,05 em 5 minutos de ensaio. Para os ensaios 3 (injeção de fosfato), 4 (injeção de nitrato), 5 (injeção de nitrato) e 6 (injeção de fosfato) apresentam o mesmo comportamento de elevação dos valores de pH no decorrer dos ensaios havendo concordância entre os dados iniciais e finais nos poços dos reservatórios REK1 e REK2. No entanto nos ensaios com injeção de nitrato há uma oscilação nestes valores nos tempos 5, 10 e 30 minutos devido à presença da solução que possui pH inicial ácido de 5,42.

Estes dados mostram que o pH nos poços é influenciado tanto pela solução injetada quanto pelo meio no em torno ao poço. As injeções sucessivas de soluções e as reações de eletrólise geraram um ambiente alcalino no em torno do poço o que pode ter influenciado na intensidade dos valores do pH, conforme mostram as análises das amostras do líquido intersticial das sólidas ao final dos ensaios (Figura 8.53).

O pH na água superficial que representa o eletrólito do anodo obteve valor inicial de 7,51. Com o decorrer de 24 horas do ensaio 1 no REK2 esse valor apresenta uma diminuição para 4,65 devido às reações de oxidação com liberação de H<sup>+</sup> no meio. No ensaio 2 para os dois reservatórios os valores iniciais do pH na água superficial do anodo são 7,60 e 7,11 para o REK1 e REK2, respectivamente, apesar do valor do pH no anodo no ensaio 1 ter terminado com valor ácido. No REK2 o valor do pH deve ter sofrido influencia do OH<sup>-</sup> devido à migração iônica resultante do processo eletrocinético ocorrido durante o ensaio 1. Para o REK1 o valor inicial do pH corresponde ao pH da

água superficial presente na superfície do reservatório. Os valores finais do pH para os reservatórios apresentam-se ácidos conforme o esperado devido às reações químicas ocorridas no eletrólito do anodo. Vale ressaltar que o solo possui pH ligeiramente alcalino o que influenciou os valores do pH da água superficial devido ao equilíbrio com o solo no início dos ensaios. Esse comportamento aconteceu tanto para o REK1 quanto para o REK2 nos dois primeiros ensaios, sendo para o REK1 o ensaio 2 e 3 e para o REK2 o ensaio 1 e 2. A partir do ensaio 3 para o REK2 o valor inicial da água superficial manteve-se baixo em 4,22 chegando ao final do ensaio em 5,96. A partir do ensaio 4 com injeção do nitrato o pH para os dois reservatórios apresentou valores iniciais de 3,56 e 3,54 para o REK1 e REK2, respectivamente, chegando a valores de 3,30 e 4,29 ao final do ensaio. A tendência que foi observada até o final dos ensaios foi a de aumento do valor de pH para os dois reservatórios na água superficial chegando a valores finais de 7,34 e 7,06 no REK1 e REK2, respectivamente para o ensaio 6 estando de acordo com o pH obtido dos líquidos intersticiais das amostras sólidas da superfície dos reservatórios retiradas ao final dos ensaios (Tabela 8.14).

Esses dados de pH podem ser relacionados com os dados obtidos de CEE que representam a quantidade de íons livres no meio. Percebe-se que a CEE tanto nos poços quanto na água superficial inicialmente apresentam valores baixos, no entanto, no decorrer do processo de eletrólise estes valores aumentam devido à dissociação das soluções injetadas. Conforme ocorre a migração iônica esses valores vão decaindo tanto nos poços quanto na água superficial. Esses dados apresentam comportamento conforme o esperado pela aplicação da técnica em estudo e estão em concordância com os resultados da análise dos líquidos intersticiais das amostras sólidas finais realizadas após o ensaio 6 (Tabela 8.14).

Os valores de Eh apresentaram valores conforme o esperado com valores iniciais positivos tanto nos poços quanto na água superficial indicando a presença de solução oxidante, ou seja, há a predominância de espécies oxidadas que tendem a reduzir. No decorrer dos ensaios nos poços o Eh diminui chegando a valores negativos representando essa redução, o que já era esperado no eletrólito do catodo. Esses valores apresentam uma variação entre valores positivos e negativos nos poços, mostrando que há um transporte diferenciado dos íons durante a migração iônica durante os ensaios tanto para o REK1 quanto para o REK2.

### 8.3.2. ELETRODOS

O eletrodo de aço inoxidável 316 apesar de apresentar uma boa resistência às reações químicas sofreu corrosão ao longo dos ensaios. Essa corrosão causou desgaste na massa do eletrodo devido não só a mudança do pH durante o processo como também ao tipo de solução inserida nos eletrólitos, havendo maior deposição dos íons e consequente mudança de coloração. As reações de oxidação, dissociação e precipitação ocorridas nos eletrólitos podem também ter afetado a eficiência da mobilização iônica assim como ser a causa da corrosão. A presença do íon  $\text{Cl}^-$  pode ter provocado uma maior degradação do eletrodo, pois a liga do aço inox é mais sensível à degradação com a presença do íon  $\text{Cl}^-$  quando comparado a outros íons (como Ca, Mg, entre outros). Portanto, conclui-se que em ambientes salinos haverá uma maior degradação desses eletrodos. A Figura 8.58 mostra as malhas dos eletrodos do anodo utilizadas nos ensaios dos reservatórios REK1 e REK2.

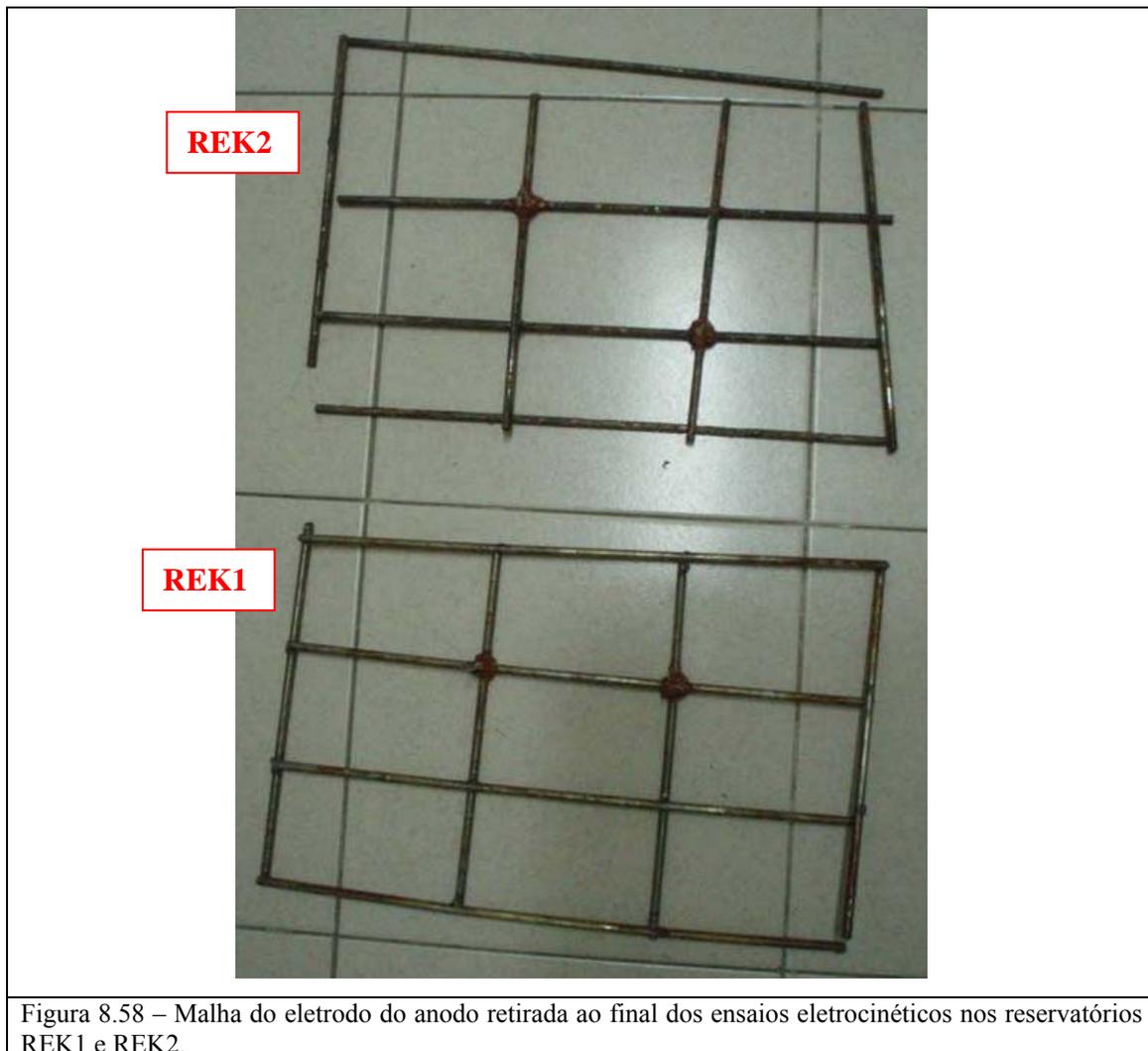


Figura 8.58 – Malha do eletrodo do anodo retirada ao final dos ensaios eletrocínéticos nos reservatórios REK1 e REK2.

A malha do eletrodo do anodo do REK2 sofreu maior desgaste do que a do REK1 chegando a se desligar dos pontos de solda. Percebeu-se que os pontos de solda criaram uma região mais “frágil” em relação à malha apesar de ter sido realizada com liga do mesmo metal (aço inox 316). Sobre a ocorrência de um maior desgaste na malha do REK2 acredita-se que foi devido à realização de um ensaio além do outro reservatório, submetendo o eletrodo a todos os processos envolvidos na eletrocinética por mais uma vez. A Figura 8.59 apresenta as malhas dos eletrodos do anodo em detalhe.



(a) Detalhe da haste “despreendida” da malha.



(b) Detalhe das varetas de titânio.

Figura 8.60 – Malha do eletrodo do anodo em detalhes retirada ao final dos ensaios electrocinéticos nos reservatórios REK1 e REK2.

Os eletrodos dos poços como estavam em contato com ambiente alcalino sofreram menor desgaste, conforme mostra a Figura 8.61.



(a) Eletrodos do catodo e poços de PVC

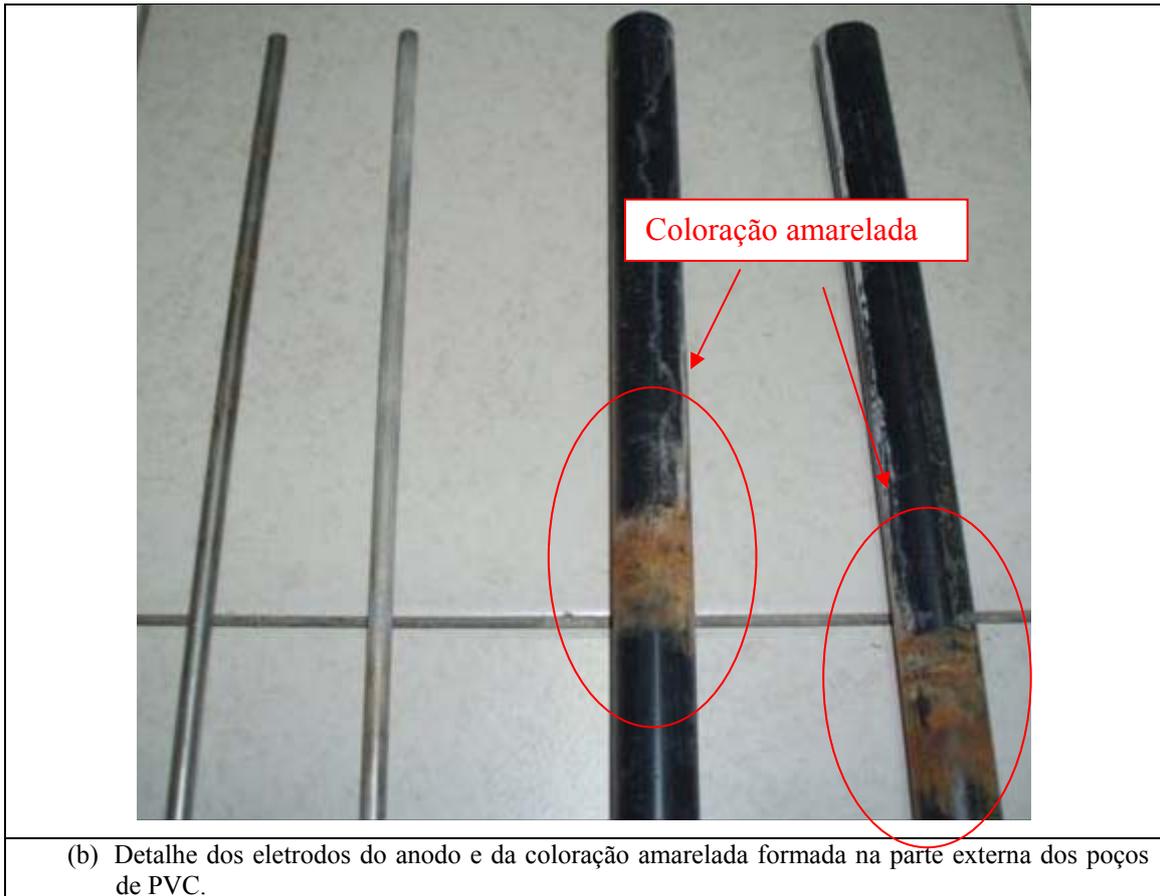


Figura 8.61 –Eletrodo do catodo retirado ao final dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios REK1 e REK2.

Nos poços de PVC foi observado uma coloração amarelada ao final dos ensaios no nível do contato com a água superficial no anodo, provavelmente devido ao contato contínuo com um ambiente que apresentava metais em sua composição. Apesar dessa coloração não houve desgaste dos poços e após lavagem com água a coloração desapareceu. Foi verificada ainda a obstrução dos furos e fundo dos poços por sedimento do corpo de prova (Figura 8.62). Esse comportamento no fundo do poço já era esperado visto que ao ser introduzido no corpo de prova ocorre a obstrução de fundo, o que é uma vantagem pois o fluxo iônico gerado irá tender sua migração pelos furos. Porém a obstrução dos furos faz com que haja perda de eficiência do processo. Não foi visualizado nas análises químicas essa perda o que sugere que essa obstrução tenha ocorrido após os ensaios. Para aplicações futuras seria interessante a verificação e desobstrução dos furos durante os ensaios e instalação de filtros. Devido ao desgaste da malha do eletrodo no anodo ser maior do que nos eletrodos do catodo seria interessante a troca dessa malha no decorrer dos ensaios.



(a) Detalhe do poço de PVC



(b) Detalhe dos furos do poço de PVC

Figura 8.62 –Detalhe dos poços de PVC retirados ao final dos ensaios eletrocinéticos nos reservatórios REK1 e REK2.

A Figura 8.63 apresenta as “garras” metálicas utilizadas na fiação para a aplicação da diferença de potencial.



De uma forma geral as “garras” sofreram desgastes devido ao contato com a umidade ao longo do tempo, porém não foi notada a perda de eficiência na aplicação devido a esse fato.

### 8.3.3. CONSUMO ENERGÉTICO

Como não foi medida a corrente nos ensaios 2D o cálculo do consumo de energia ( $Pu$ ) foi baseado nos resultados obtidos pela leitura da corrente na fonte e no preço atual da energia para o Município do Rio de Janeiro de R\$ 0,402 kWh.

Os dados mostram que a energia máxima consumida por unidade de volume de solo tratado com o tempo foi de  $84,96 \text{ W/m}^3$ . Portanto, o consumo de energia máximo obtido em 24horas foi de R\$ 0,82por  $\text{kW/ m}^3$ .

## ***CAPÍTULO 9***

### ***CONCLUSÕES E SUGESTÕES***

O presente estudo buscou avaliar o transporte de nutrientes em solo contaminado por compostos orgânicos e consequente bioestimulação via técnica eletrocinética em laboratório. O equipamento desenvolvido representa uma contribuição aos estudos da técnica eletrocinética em laboratório servindo como base para uma extrapolação de dados para uma futura implantação da tecnologia *in situ*.

Foram realizados ensaios preliminares em uma célula eletrocinética 1D para a avaliação da mobilidade dos nutrientes do solo em estudo e posterior extrapolação para os ensaios 2D. Os equipamentos utilizados foram desenvolvidos no Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ buscando praticidade, baixo custo e fácil manuseio, além da elaboração de uma metodologia de ensaio eletrocinético para análises 2D.

#### *9.1. CONCLUSÕES*

##### *ENSAIOS 1D*

Os ensaios realizados na célula 1D verificaram a viabilidade dos íons nitrato e fosfato no sedimento em estudo sendo que o nitrato apresenta maior facilidade em sua mobilização. Esses ensaios serviram de base para um melhor entendimento do processo eletrocinético e dos parâmetros de interesse para a extrapolação para o reservatório 2D.

Foi verificado que a intensidade de corrente é influenciada pelo tipo e concentração do íon injetado assim como o consumo energético. Os valores máximos de energia consumida por unidade de volume de solo tratado com o tempo atingidos para os ensaios 1D foram de  $5,46\text{W}/\text{m}^3$  (ensaios com injeção de fosfato) e de  $14,28\text{W}/\text{m}^3$  (ensaios com injeção de nitrato). A umidade no corpo de prova obteve uma diminuição de 20% em relação à condição inicial mostrando que houve fluxo eletro-osmótico com sentido do catodo ao anodo. Há formação de gases devido à eletrólise e os valores de pH apresentaram valores ácidos no anodo e básicos no catodo. Para as amostras sólidas (líquido intersticial) finais o pH se mantém próximo aos valores iniciais representando um aspecto positivo em relação à biorremediação.

O modelo físico 2D desenvolvido permitiu um estudo amplo dos parâmetros eletrocinéticos e demonstrou confiabilidade e repetibilidade dos resultados. A pesquisa com este equipamento proporcionou a aplicação da técnica eletrocinética em escala de laboratório, porém em maiores proporções de solo em relação aos estudos já desenvolvidos acerca do assunto. O equipamento desenvolvido representa hoje um avanço na área pesquisada e teve como contribuição a implementação de um protótipo com uma nova configuração para a aplicação da técnica eletrocinética.

A avaliação desse protótipo o qual utiliza uma malha metálica como anodo se mostrou eficiente proporcionando uma maior amplitude de distribuição na injeção dos nutrientes via migração iônica. Além da possibilidade de controle dos nutrientes injetados.

Os efeitos da técnica eletrocinética sobre os parâmetros físicos do solo não foram relevantes. A granulometria, a temperatura, a curva granulométrica e a umidade não mostraram resultados que pudessem sugerir uma modificação relevante na composição do solo estudado ou que afetasse o crescimento e sobrevivência dos microrganismos. No entanto há indícios de oxidação da matéria orgânica devido à mudança nos limites de Atterberg, no valor da densidade dos grãos e no crescimento da microbiota, porém esse parâmetro não foi monitorado.

Os valores de pH apresentaram alterações mais bruscas nos poços eletrolíticos (catodo) e na água superficial (anodo) em relação aos valores iniciais devido às reações químicas ocorridas pelo processo eletrocinético. As reações químicas ocorridas durante a aplicação da técnica também provocaram a produção de gases devido à dissociação de compostos e redução ou oxidação dos mesmos, como esperado. Foi verificada ainda a produção de subprodutos a partir dos elementos químicos constantes no solo assim como das substâncias inseridas (nutrientes), como grandes concentrações de Cl<sup>-</sup> e formação de espuma, assim como a corrosão dos eletrodos. Foi visualizada nos ensaios ainda a formação de trincas no corpo de prova sendo mais acentuadas em região próxima à superfície. No entanto essas trincas não causaram interferência significativa no fluxo que alterasse a condutividade hidráulica ou elétrica ao longo da amostra ou ainda no processo como todo.

O eletrodo de aço inox mostrou-se eficiente para a aplicação da técnica eletrocinética. Os eletrodos do catodo não sofreram desgaste com perda de massa, o que

já era esperado, pois o ambiente a que foi submetido é alcalino. No entanto, a malha do eletrodo do anodo sofreu perda de massa, pois o ambiente ácido oxida os metais. No reservatório REK2 a malha sofreu maior desgaste do que a do REK1 chegando a se desligar dos pontos de solda. Percebeu-se que os pontos de solda criaram uma região mais “frágil” em relação à malha apesar de ter sido realizada com liga do mesmo metal. Acredita-se que essa diferença de perda de massa da malha do anodo entre os reservatórios foi devido à realização de um ensaio a mais no REK2 em relação ao outro reservatório, submetendo o eletrodo a todos os processos envolvidos na eletrocinética por mais uma vez. Deve-se levar em consideração que o contato do eletrodo é somente superficial e “controlável”, o que significa que a contaminação do meio devido à liberação de metais pela corrosão é superficial e pode ser removida.

Foi verificada ainda a obstrução dos furos e do fundo dos poços por sedimento do corpo de prova devido ao contato direto do poço com o corpo de prova e aos fluxos iônico e eletro-osmótico gerado pela aplicação da técnica. As análises químicas referente as análises da migração iônica mostraram que essa obstrução não causou interferência na mobilidade dos íons.

Os resultados mostraram que a tecnologia estudada apresenta-se viável e de baixo custo com a energia máxima consumida por unidade de volume de solo tratado em  $84,96 \text{ W/m}^3$ , gerando um consumo de energia máximo obtido em 24 horas de R\$ 0,82 por  $\text{kW/m}^3$ .

A migração iônica foi o fenômeno predominante no estudo dentre os fenômenos eletrocinéticos, mostrando-se eficiente para os íons estudados. A avaliação do transporte dos nutrientes mostrou que o nitrato apresenta mobilidade no solo estudado. A injeção de fosfato pela técnica eletrocinética se mostrou possível, porém, para o caso particular deste sedimento, que apresenta quantidades elevadas de Ca e Mg, ela se torna ineficiente devido à precipitação destes compostos na região do anodo.

As análises de TPH nos reservatórios com injeção de nutrientes obtiveram valor máximo de decaimento de 38,1%, acredita-se que os compostos orgânicos existentes sejam recalcitrantes, o que dificulta sua degradação pelos microrganismos do solo. No entanto, esse resultado mostra que a injeção de nutrientes via eletrocinética proporcionou fontes de energia suficientes para promover a biodegradação do contaminante.

As análises microbiológicas das amostras sólidas indicaram um aumento em até 9 ordens de grandeza da população original após a injeção dos nutrientes e o tempo de

aclimatação dos microrganismos. O que representa um excelente resultado para a pesquisa proposta, pois mostra a eficiência do processo de biorremediação eletrocinética.

Foi verificado que no decorrer dos ensaios houve um aumento nessa população durante todo o período de monitoramento em todos os reservatórios, inclusive o de controle (RAT), sendo que para os reservatórios em que houve a injeção de nutrientes esse crescimento foi significativamente maior. No reservatório RAT foi observado um aumento na quantidade de BHCs sugerindo que o manuseio do solo durante a confecção do corpo de prova e a inserção de água destilada tenham promovido aeração e umidade suficiente para esse crescimento. Para o REK1 e REK2 apesar de ter sofrido o mesmo tratamento inicial de “estímulo” não houve esse aumento de BHCs inicial provavelmente porque existiram outros fatores que influenciaram a aclimatação dos microrganismos, como a aplicação da DDP e mudanças de pH no meio. No entanto, com o decorrer dos ensaios os resultados mostraram um crescimento na população de BHCs o que representa que os nutrientes foram um fator importante na bioestimulação dos microrganismos. Verificou-se também que houve diferença entre os pontos onde foram coletadas as amostras, dando a entender que houve uma distribuição diferenciada dos íons no interior do corpo de prova o que já era esperado (levando em consideração o volume de solo, assim como as diversas variáveis envolvidas no processo).

Verificou-se também que o pH das amostras de solo ao final dos ensaios se manteve com valores próximos à neutralidade representando um aspecto positivo em relação à sobrevivência e crescimento da população de bactérias hidrocarbonoclásticas.

As análises microbiológicas das amostras líquidas (catodo e anodo) mostram resultados coerentes apresentando crescimento da população no catodo e decaimento no anodo. Esses resultados eram esperados visto que o ambiente alcalino é propício ao crescimento de bactérias, além da presença dos nutrientes, acontecendo um comportamento contrário em ambiente ácido.

Os resultados da avaliação do reservatório controle mostraram que houve crescimento da população de bactérias, porém apresenta limitações quanto aos nutrientes necessários à biodegradação do contaminante. Isso pode ser comprovado quanto à degradação do contaminante que obteve valores inferiores (13,7% de diferença) aos medidos nos reservatórios com injeção de nutrientes.

O sistema de aquisição de dados permitiu o monitoramento de forma confiável e pode ser adaptado para outros parâmetros.

Devido a gama extensa de parâmetros analisados e à multidisciplinaridade do assunto aqui apresentado, recomenda-se a repetição dos ensaios com a injeção das soluções separadamente buscando obter uma relação ótima de nutriente  $x$  crescimento da população microbiana para o volume de solo estudado, assim como um maior intervalo entre essas injeções. Sugere-se que o fosfato seja avaliado de forma intensiva e particular, pois representa nutriente essencial para a sobrevivência e crescimento dos microrganismos.

Sugere-se ainda para pesquisas futuras uma avaliação de cada efeito da aplicação da técnica e o monitoramento em tempo real dos parâmetros: teor de oxigênio dissolvido e pH, que são primordiais ao entendimento do comportamento dos microrganismos durante o ensaio, além de uma maior amplitude das análises químicas (análise de carbonato). O modelo físico desenvolvido permite a inserção de equipamentos que podem avaliar o solo na superfície e em profundidade. Outro aspecto importante seria também a automação das medições da intensidade de corrente visto a extensa duração dos ensaios e sua influencia no meio. O pH também representa um parâmetro importante no processo e poderia ser não apenas monitorado, mas também controlado através da injeção de soluções conforme pesquisas anteriores (Deotti, 2005).

Outra sugestão seria a utilização do modelo matemático apresentado como base para a modelagem do fenômeno eletrocinético visto que o avanço dos estudos nessa área mostram a importância dessa ferramenta na extrapolação dos dados experimentais de laboratório para aplicações *in situ*.

Quanto ao tipo de eletrodo sugere-se a troca da malha no eletrodo do anodo ao final de cada injeção para evitar a contaminação superficial da amostra por metais. Sugere-se ainda a inversão da polaridade como estudo particular. Quanto ao desgaste sofrido pelas “garras” sugere-se um isolamento.

Para evitar a obstrução dos poços do catodo pode ser realizada a verificação e desobstrução dos furos durante os ensaios e ainda a instalação de filtros nessas furações.

Para a continuidade da pesquisa seria interessante a contaminação do corpo de prova com derivados de petróleo (compostos orgânicos) para que seja possível a avaliação da dessorção e do transporte do contaminante em maiores proporções, além da simulação de uma remediação de solo recentemente contaminado. Para efeitos de comparação e avaliação somente da técnica eletrocinética seria interessante a montagem

de um reservatório controle com a introdução de agentes inibidores do crescimento microbiano.

Os ensaios convencionais de análise microbiológica realizados são muito limitados, pois abrangem somente de 1 a 10% da população microbiana daí surge a sugestão de que, em trabalhos futuros, esses ensaios sejam adaptados às condições impostas pelo ensaio eletrocinético (saturação, compactação, mudança de pH e corrente elétrica), além de maior tempo de monitoramento. Para tentar modelar um perfil populacional microbiano, tanto de bactérias quanto de fungos, devido à seletividade ocorrida durante os ensaios, seriam necessárias análises de biologia molecular do perfil genético dessa população.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acar, Y. B. e Olivieri, I (1989) “*Pore Fluid Effect on the Fabric and Hydraulic Conductivity of Laboratory Clay*”, Transportation Research Record, nº 1219, 144-159 pp.
- Acar, Y. B., Gale, R. J., Hamed, J. e Putnam, G. (1990) “*Electrochemical Processing of Soils: Theory of pH gradient development by diffusion and linear convection*”, Journal of Environmental Science and Health, Vol. 25, nº 6, 687-714 pp.
- Acar, Y. B. e Alshawbkeh, A.N. (1993) “*Principles of Electrokinetic Remediation*”, Environmental Science and Technology, Vol. 27, nº 13, 2638-2647pp.
- Acar, Y. B., Gale, R., Putnam, G., Hamed, J. e Juran, I. (1988) “*Determination of pH Gradients in Electro-Chemical Processing of Soils*”. Report presented to the Board of Regents of Louisiana, Civil Engineering Department, LSU, July 1988, 119p.
- Alshawbkeh, A.N. (1994) “*Theoretical and experimental modelling of removing contaminants from soils by electric fields*”, Tese de Doutorado, Graduate School of Louisiana State University, Baton Rouge, USA, 376p.
- Alshawabkeh, A. (2001) “*Basic and Applications of Electrokinetics Remediation*”, Handouts prepared for a short course, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 95p.
- Alshawabkeh, A. N. and Acar, Y. B. (1996) “*Electrokinetic Remediation: II. Theoretical Model*”, ASCE, Journal of Geotechnical Engineering, Vol. 122, nº 3, 186-196pp.
- Alexander, M. (1999) “*Biodegradation and Bioremediation*”, Academic Press, 2ª Ed., San Diego, USA, 239p.
- Baptista, S.J. (2003) “*Seleção das melhores condições de biodegradação de petróleo em solo argiloso*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/Escola de Química, Rio de Janeiro, R.J., 163p.
- Banerjee, S. e Mitchell, J. K. (1980a) “*In-Situ Volume-Charge Properties by Electro-Osmosis – Theory*”, ASCE - Journal of Environmental Engineering Division, Vol. 106, nº GT4, 347-365pp.
- Banerjee, S. e Mitchell, J. K. (1980b) “*In-Situ Volume-Charge Properties by Electro-Osmosis – Evaluation*”, ASCE - Journal of Environmental Engineering Division, Vol. 106, nº GT4, 367-841pp.
- Baraud, F., Tellier, S. e Astruc, M. (1999) “*Temperature effect on ionic transport during soil electrokinetic treatment at constante pH*”, Journal of Hazardous Materials, B:64, 263-281 pp.

- Bear, J. (1972) "*Dynamics of fluids in Porous Media*". American Elsevier, New York, 764p.
- Bjerrum, L., Moum, J. e Eide, O. (1967) "*Application of electro-osmosis to a foundation problem in a Norwegian quick clay*", Géotechnique, Vol.17, n°3, 214-235pp.
- Bruch, J. C. (1976) "*Electro-osmosis in Ground Water Pollution Control*", PB-273 377 Report, National Science Foundation, UCSB-ME-76-1, 80p.
- Boopathy, R. (2000) "*Factors limiting bioremediation technologies*", Bioresource Technology, Vol. 74, 63 -67pp.
- Burton, C. e Segall, B. (1992) "*Electroosmotic Contaminant-Removal Processes*", ASCE, Journal of Environmental Engineering, Vol. 118, n° 1, 84-100pp.
- Casagrande, L. (1952) "*Electroosmotic stabilization of soils*", Journal of the Boston Society of civil engineers, Vol. 39, n° 1, 51-83 pp.
- Casagrande, L. (1983) "*Stabilization of soils by means of electro-osmosis: State-of-the-Art*", Journal of the Boston Society of civil engineers, Vol. 69, 255-302pp.
- Colombo, J. C., Cabello, M. e Arambarri, A.M. (1996) "*Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons by Natural Soil Microflora and Pure Cultures of Imperfect and Lignolitic Fungi*", Environmental Pollution, Vol. 94, n° 3, 355-362pp.
- Collins, Y.E., Stotzky, G. (1992) "*Heavy metals alter the electro-kinetic properties of bacteria, yeasts, and clay minerals*", Appl. Environ. Microbiology, Vol. 58, 1592 – 1600pp.
- De Flaun & Condee (1997) "*Electrokinetic transport of bacteria*", Journal of Hazardous Materials, Vol. 55, 263-277pp.
- Deotti, L. O. G., "*Controle de pH na técnica de Biorremediação Eletrocinética*", Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil – Rio de Janeiro, 126p., 2005.
- EPA. (1997) "*Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils*", U.S. Environmental Protection Agency (Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation), Washington D.C.
- Esrig, M. I. (1968) "*Pore Pressures, Consolidation, and Electrokinetics*", ASCE, Journal OF Soil Mechanics and Foundation Division, Vol. 94, n°. SM4, 899-921 pp.
- Eykholt, G. R. (1992) "*Driving and Complicating Features of the Electrokinetic treatment of Contaminated Soils*", Dissertation presented to the Faculty of the Graduate School of the University Texas at Austin in Partial Fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy, 269p.

- Feltre, R. (1996) "*Fundamentos da Química*", Ed. Moderna, Volume Único, 2º Edição, 642p.
- Finno, R. J., Chung, K.Y., Yin, J. e Feldcamp, J.R. (1994) "*Permeability from results of A/C Electroosmosis Experiments*", Geoenvironment-2000, New Orleans, Vol. 2, 14-15pp.
- Fritsche, W. e Hofrichter, M. (2000) "*Aerobic degradation by microorganism*", disponível em [www.wiley-vch.de/books/biotech](http://www.wiley-vch.de/books/biotech).
- García-Delgado R. A., Castillo A. M. N. e Soriano J. J. (2007) "*A simple computer model for the electro-dialytic remediation of a chromium (VI) contaminated soil*", EREM 2007 - 6th Symposium on Electrokinetic Remediation, Vigo (Spain), Vol. 1, 165-166pp.
- Hamed, J. (1990) "*Decontamination of soil using electro-osmosis*", A Dissertation submitted to the Graduated School of Louisiana State University in Partial Fulfillment of the Degree of Doctor of Philosophy.
- Hunter, R. J. (1981) "*Zeta Potential in Colloid Science*", Academic Press, London, 386p.
- Kirkner, D. J. e Reeves, M. (1984) "*Multicomponent Mass Transport with Homogeneous and Heterogeneous Chemical Reactions*", Water Resources Research, Vol. 24, nº 1, 1719-1729pp.
- Kirkner, D. J. Theis, I. L. e Jennings, A. A. (1985) "*Multicomponent Mass Transport with Chemical Interaction Kinetics*", Journal of Hydrology, nº 76, 107-117pp.
- Lerman, A. (1979) "*Geochemical Processes Water and Sediment Environments*", John Wiley & Sons, 481p.
- Lewis, R. W. e Humpheson, C. (1973) "*Numerical Analysis of Electro-Osmotic Flow In Soils*" ASCE, Journal OF Soil Mechanics and Foundation Division, Vol. 99, nº. SM8, 603-616pp.
- Lewis, R. W., Humpheson, C e Ruch, J. (1975) "*Applications of Electro-Osmotic to Ground Water Flow Problems,*" Ground Water, Vol. 13, nº 6, 484-491 pp.
- Lockhart, N. (1981) "*Sedimentation and Electroosmotic Dewatering of Coal-washery Slimes*", Fuel, Vol. 60, nº 10, 919-923pp.
- Mangold, D. C. and Tsang, C. (1991) "*A Summary of subsurface Hydrological and Hydrochemical Models*", Review of Geophysics, nº 29, 51-79 pp.
- Miller, C. W. e Benson, L. V. (1983) "*Simulation of Solution Transport in a Chemical Reactive Heterogeneous System*", Water Resources Research, Vol. 19, nº 2, 381-391pp.

- Mitchell, J. K. e Yeung, T. C. (1991) “*Electro-kinetic Flow Barriers in Compacted Clay*”, Transportation Research Record, Soils Geology and Foundations, Geotechnical Engineering, n° 1288, 1-10pp.
- Mergulhão, A.J.P.P. (2002) “*Injeção de nitrato de amônio em solo residual por eletrocinese e seu efeito sobre a sobrevivência da microbiota nativa*”, Dissertação de Mestrado, PUC-Rio de Janeiro, 115p.
- Mitchell, J.K. (1993) “*Fundamentals of Soil Behavior*”, John Wiley & Sons, Inc., New York: 2ª Ed.
- Monsanto, DuPont e General Electric EUA. Disponível em [www.rtdf.org/public/lasagna/lastechn.htm](http://www.rtdf.org/public/lasagna/lastechn.htm). Acesso em 26/05/2004.
- Monteiro, C.K. (1989) “*Curso de Microbiologia Ambiental*”, CETESB, UFRJ, Rio de Janeiro, 147p.
- Moreira, F.M.S. (2002) “*Microbiologia e Bioquímica do solo*”, Editora UFLA, Minas Gerais, 625p.
- Pelczar, M.J. (1997) “*Microbiologia: conceitos e aplicações*”, Makron Books, São Paulo: 2ª.Ed, Vol. 1.
- Pamukcu, S., e Wittle, J. K. (1992). “*Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil*” *Envir. Progress, AIChE*, 11(4), n° 241–250pp.
- Relatório do Projeto CTPetro 703 (2001), Fundação COPPETEC, Vol.3.
- Riser-Roberts, E. (1998) “*Remediation of Petroleum Contaminated Soils*”, Lewis Publishers.
- Roulier, J.L., Percherancier, H., Kosmala, A., Vollat, B., Garric, J., Montuelle, B. (2000) “*Effect of Remobilization on Redox Potential, Metal Speciation and Toxicity of Contaminated Sediment Layers: The Case of Arsenic, Cadmium and Lead*” 7th Conference Environmental Science and pollution Research, Oral Presentation n° 3.6
- Santos, P.S. (1989) “*Ciência e tecnologia de argilas*”, Edgard Blucher, São Paulo: 2ª Ed., Vol.1.
- Schmidt, C. A. B. (2004) “*Aplicação de técnica eletrocinética em laboratório a dois tipos de solos argilosos*”, Tese de Doutorado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 336p.
- Segall, B.A., Bruell, C.J. (1992) “*Electroosmotic Contaminant-Removal Process*”, ASCE, Journal of Environmental Engineering. Vol. 118, n° 1, 84-100pp.
- Shackelford, C. D. e Daniel, D. E. (1991) “*Diffusion in Saturated Soil*”, ASCE, Journal of Geotechnical Engineering Division, Vol. 117, n° 3, March, 467-484pp.

- Shapiro, A. P., Renauld, P. e Probstein, R. (1989) “*Preliminary Studies on the Removal of Chemical Species from saturated Porous Media by Electro-Osmosis*”, Physicochemical Hydrodynamics, Vol. 11, n° 5/6, 785-802pp.
- Shapiro, A. P. e Probstein, R. F. (1993) “*Removal of Contaminants from Saturated Clay by Electroosmosis*”, Environmental Science e Technology, Vol. 27, n° 2, 283-291pp.
- Shiba, S. Hirata e Yamaberi, K. (2002) “*Numerical simulation of field eletrokinetic removal of heavy metal from saturated aquifer*”, Environmental Geotechnics, 4<sup>th</sup> ICEG, Lisse, Vol. 2, n° 787-792pp.
- Souza, A. A. Conceição (2002) “*Investigação Geoambiental em Solos Argilosos Contaminados por Resíduos de Petróleo*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, Rio de Janeiro, R.J., 174p
- Trindade, P. V. O. (2002) “*Avaliação das Técnicas de bioaugmentação e bioestimulação no processo de biorremediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de Petróleo*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/Escola de Química, Rio de Janeiro, R.J., 127p.
- Ugaz, A., Pippala, S. Galé, R. e Acar, Y.B. (1994) “*Complicating Features of Electrokinetic Remediation of Soils and Slurries: saturation effects and the role of the cathode electrolysis*”, Communications in Chemical engineering, Vol. 129, 183–200pp.
- Vieira, S.A. (1994) “*Avaliação do Desempenho de Pseudomas na Presença de Gasolina*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/Escola de Química, Rio de Janeiro, R.J., 74p.
- Wang, T. e Mitchell J. K. (1796) “*Electro-Osmotic Consolidation of Soils*”, ASCE, Journal OF Soil Mechanics and Foundation Division, Vol. 102, n°.GT5, 473-491 pp.
- Yeh, G. T. e Tripathi, V. S. (1991) “*A Model for Simulating Transport of Reactive Multispecies Components*”, Water Resources Research, Vol. 27, n° 12, 3075-3094pp.
- Yong, R. Warketing, B. Phadungchewit, Y. e Galves, R. (1990) “*Buffer capacity and lead retention in some clay materials*”, Journal of Water, Air and Soil Pollution, n° 53, 53-67pp.
- Yeung. A., Chung, M., Corapcioglu, Y., e Stallard, M. (1994) “*One Dimensional experimental studies on Electrophoresis of Clay*”, Abstract submitted or the Geoenvironment-2000, ASCE Specialty Conference on Characterization Containment, Remediation, and Performance in Environmental Geotechnics, New Orleans, 14-16 February, 1995.
- Yeung A.T., Mitchell J.K. (1993) “*Coupled Fluid, electrical and chemical flows in soil*”, Geotéchnique, Vol.43, n° 1, 121-134pp.

- Yeung, A. T. (1992) “*Diffuse double-layer equations in SI units*”, Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, 118(2), 2000-2005pp.
- Zappi (1993) “*Technical approaches for in situ biological treatment research: bench-scale experiments*”, US Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS, N° IRP93-3.

# Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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