



ESTUDO EM MODELO FÍSICO 1D E 3D DE REMEDIAÇÃO  
ELETROKINÉTICA COM USO DE TENSOATIVO EM SOLO ARGILOSO  
CONTAMINADO COM ÓLEO CRU

Danielle da Nova Brum de Castro

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Civil.

Orientador(es): Maria Claudia Barbosa

Márcio de S. Soares Almeida

Rio de Janeiro  
Setembro de 2010

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

ESTUDO EM MODELO FÍSICO 1D E 3D DE REMEDIAÇÃO  
ELETROCINÉTICA COM USO DE TENSOATIVO EM SOLO ARGILOSO  
CONTAMINADO COM ÓLEO CRU

Danielle da Nova Brum de Castro

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

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

---

Prof. Márcio de Souza Soares de Almeida Ph.D

---

Prof. Francisco José Casanova de Oliveira e Castro Ph.D.

---

Prof. José Tavares Araruna Júnior Ph.D

---

Prof.<sup>a</sup> Celina Aída Bittencourt Schmidt D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2010

Castro, Danielle da Nova Brum

Estudo em modelo físico 1D e 3D de remediação eletrocinética com uso de surfactante em solo argiloso contaminado com óleo cru/ Danielle da Nova Brum de Castro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XIV, 132 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Maria Claudia Barbosa

Márcio de Souza Soares de Almeida

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 106-111.

1. Eletrocinese. 2. Remediação de solos. 3.

Surfactantes. I. Barbosa, Maria Claudia et al. II.

Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,

Programa de Engenharia Civil. III. Título.

**Dedico esse trabalho a Deus,  
aos meus pais, irmãs e avó  
pelo amor incondicional.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus em especial por guiar meus caminhos sempre.

Aos meus pais Mônica e Cezar por me apoiar e incentivar nos momentos difíceis, pelo amor e carinho em todo os momentos.

As minhas irmãs Michelle e Larissa pelo companheirismo e pelo amor.

A minha avó Guaracy pelo amor, por todas as orações e palavras de incentivo.

Aos meus irmãos de coração Luciana e Fábio por todo apoio e incentivo dispensados no começo dessa jornada.

Aos amigos que fiz graças a esse estudo e que ficarão pra sempre, em especial Débora, Silvana por ser minha família nessa cidade; e Beatriz por toda ajuda no trabalho de laboratório.

Aos amigos Júlia e Klauss pela companhia, confiança e amizade.

Aos amigos de Juiz de Fora, Cristiane, Marcela, Geovani e Rafael pelos momentos de descontração.

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

A todos os professores do programa de geotecnia que ajudaram na minha formação.

A todos os funcionários do laboratório de Geotecnia, Carlinhos, Gil, Mauro, Hércio, Mayara, Maria da Glória, Serginho, Toninho, Salviano, Eduardo, Alice, Márcia, Estela, Rafael, João.

Um agradecimento especial ao funcionário Luiz Almeida (Luizão) por toda atenção e esforço dispensados.

A Ana Júlia e Jaqueline Feitoza pela ajuda e cooperação nos trabalhos.

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

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO EM MODELO FÍSICO 1D E 3D DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA  
COM USO DE TENSOATIVO EM SOLO ARGILOSO  
CONTAMINADO COM ÓLEO CRU

Danielle da Nova Brum de Castro

Setembro/2010

Orientadores: Maria Cláudia Barbosa  
Márcio de Souza Soares de Almeida

Programa: Engenharia Civil

Esta pesquisa apresenta os resultados da aplicação da técnica eletrocinética em um solo argiloso contaminado com óleo de produção em modelo físico 1D e 3D. O trabalho é uma aplicação da metodologia desenvolvida no laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ. O ensaio consiste na aplicação de um campo elétrico utilizando eletrodos com a finalidade de transportar os contaminantes orgânicos presentes no solo. O estudo engloba a utilização de um surfactante químico biodegradável para aumentar o transporte desses compostos aumentando sua solubilidade e a dessorção no solo. Os resultados mostraram a eficiência da técnica na remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos do solo em questão. A associação dessa técnica com o surfactante se mostrou eficiente, pois o surfactante proporciona uma difusão facilitada dos compostos orgânicos da fase sólida para a fase líquida, aumentando assim a eficiência dos processos eletrocinéticos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PHYSICAL MODEL STUDY ON 1D AND 3D ELECTROKINETIC REMEDIATION  
WITH THE USE OF SURFACTANT IN THE CLAY SOIL CONTAMINATED WITH  
CRUDE OIL

Danielle da Nova Brum de Castro

September/2010

Advisors: Maria Cláudia Barbosa  
Márcio de Souza Soares de Almeida

Department: Civil Engineering

This research presents the results of applying the technique electrokinetic in a clayey soil contaminated with oil production in the physical model 1D and 3D. The work is an application of the methodology developed by the Department of Geotechnical Engineering of COPPE / UFRJ. The test consists of applying an electric field using electrodes in order to transport the organic contaminants in the soil. The study includes the use of a biodegradable surfactant chemical to increase the transport of these compounds by increasing their solubility and desorption in soil. The results showed the efficiency of the technique in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from soil in question. The combination of this technique with the surfactant is efficient, because the surfactant provides a facilitated diffusion of organic compounds from solid to liquid phase, thus increasing the efficiency of electrokinetic processes.



## SUMÁRIO

<b>CAPITULO 1- INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 Relevância da Pesquisa .....	1
1.2 Objetivos .....	3
1.3 Descrição dos capítulos .....	4
<b>CAPITULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 Hidrocarbonetos como fonte de contaminação .....	5
2.1.1 Poluição causada pelo óleo cru aderido ao solo .....	7
2.1.2 Compostos persistentes no solo .....	8
2.2 Migrações de compostos orgânicos no solo .....	14
2.3 Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos (HPA).....	18
2.4 Remediação de áreas contaminadas .....	18
2.4.1 Técnicas de remediação de solos .....	19
2.4.2 Fenômenos eletrocínicos em solo .....	24
2.4.2.1 Eletro-migração .....	27
2.4.2.2 Eletro-osmose .....	28
2.4.3 Surfactantes .....	29
2.4.3.1 Surfactantes Químicos .....	30
2.4.3.2 Surfactantes Biológicos .....	33
2.4.3.3 Propriedade dos Surfactantes .....	34
2.4.3.4 Aplicação dos surfactantes na remoção, limpeza e recuperação de hidrocarbonetos .....	39
<b>CAPITULO 3-MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
3.1 Materiais .....	44
3.1.1 Solo .....	44
3.1.2 Óleo .....	46
3.1.3 Surfactante .....	47
3.2 Análises físicas do solo .....	49
3.3 Análises físico-químicas do solo .....	49
3.4 Instrumentação e sistema de aquisição de dados .....	52
3.5 Metodologias dos ensaios de eletrocinese .....	57

3.5.1 Contaminação do solo .....	57
3.5.2 Ensaios 1 D .....	58
3.5.3 Ensaios 3 D .....	64
<b>CAPITULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>74</b>
4.1 Parâmetros Físicos .....	74
4.1.1 Parâmetros de monitoramento durante os ensaios .....	76
4.1.1.1 Ensaios 1D .....	76
4.1.1.2 Ensaios 3D .....	82
4.2 Análises de HPA e TPH nos ensaios 1 D .....	88
4.3 Análises de HPA e TPH nos ensaios 3 D .....	96
<b>CAPITULO 5- CONCLUSÕES .....</b>	<b>103</b>
<b>CAPITULO 6 - SUGESTÕES .....</b>	<b>105</b>
<b>CAPITULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>106</b>
<b>ANEXO I .....</b>	<b>112</b>
<b>ANEXO II .....</b>	<b>124</b>

## Lista de Figuras

<i>Figura 2.1: Fases distintas do LNAPL após um vazamento (FERREIRA, 2004)</i> .....	12
<i>Figura 2.2.Estrutura das 16 HPA listadas pela USEP</i> .....	17
<i>Figura 2.3.Técnica eletrocinética in situ (SILVEIRA, 2009)</i> .....	23
<i>Figura 2.4.Distribuição de ions adjacentes segundo Gouy- Chapman (MITCHELL, 1993)</i> .....	26
<i>Figura 2.5. Representação esquemática da eletro-migração (SILVEIRA 2009 adaptada de MITCHELL 1993)</i> .....	27
<i>Figura 2.6. Representação esquemática da eletro-osmose ( SILVEIRA 2009, adaptada de MITCHELL 1993)</i> .....	28
<i>Figura 2.7. Esboço de uma molécula</i> .....	30
<i>Figura 2.8.Estrutura plana de uma molécula (MILLIROLI, 2008)</i> .....	31
<i>Figura 2.9. Representação tridimensional das estruturas das moléculas (MILLIROLI, 2008)</i> .....	32
<i>Figura 2.10. Formação do CMC (MILLIROLI, 2008)</i> .....	34
<i>Figura 2.11. Comportamento de um surfactante em sistema coloidal (COLI, 2000)</i> .....	35
<i>Figura 2.12. Adsorção em diferentes concentrações. Fonte (PORTER, 1994)</i> .....	36
<i>Figura 2.13. Ponto Krafft e ponto de turvação para surfactantes (MILLIROLI, 2008)</i> .....	38
<i>Figura 3.1. Localização da área de retirada das amostras (Adaptada de JANUZZI, 2008)</i> .....	44
<i>Figura 3.2. Retirada de amostras em Sorocaba</i> .....	45
<i>Figura 3.3.Perfil cromatográfico do óleo cru</i> .....	46
<i>Figura 3.4. Molécula de SDS</i> .....	47
<i>Figura 3.5. Análises realizadas e os métodos e/ou equipamentos utilizados</i> .....	51
<i>Figura 3.6. Esquema de funcionamento de uma célula 1 D (DEOTTI 2005)</i> .....	52
<i>Figura 3.7. Esquema do Sistema Eletrocinético 3 D – Vista em Perspectiva (SILVEIRA, 2009)</i> .....	53
<i>Figura 3.8. Curva de calibração do termistor 1 do sistema de aquisição de dados</i> .....	54
<i>Figura 3.9. Curva de calibração do termistor 2 do sistema de aquisição de dados</i> .....	54
<i>Figura 3.10. Fonte de alimentação do sistema (30 V)</i> .....	56
<i>Figura 3.11. Etapas de prepara da amostra na sequência homogeneização, moldagem do corpo de prova, corpo de prova finalizado</i> .....	60
<i>Figura 3.12. Célula 1D finalizada</i> .....	62
<i>Figura 3.13. Enxalo 1 D em funcionamento</i> .....	62
<i>Figura 3.14. Esquema das fatias retiradas após o enxalo</i> .....	64
<i>Figura 3.15. Detalhes do projeto da caixa 3 D e imagem de laboratório</i> .....	65
<i>Figura 3.16. Detalhes das eletrodos e peças eletrolíticas enxalo 3 D (SILVEIRA, 2009)</i> .....	66
<i>Figura 3.17. Distribuição das eletrodos e malha no reservatório (SILVEIRA, 2009)</i> .....	67
<i>Figura 3.18. Esquema do fluxo de ions geradas ( SILVEIRA, 2009)</i> .....	68
<i>Figura 3.19. Camada de solo no reservatório e seqüente de compactação</i> .....	69
<i>Figura 3.20. Vista superior da caixa: colocação da malha (anodo) e das peças eletrolíticas</i> .....	70
<i>Figura 3.21. Colocação da solução de surfactante nas peças eletrolíticas</i> .....	70

<i>Figura 3.22. Esquema de retirada de amostras do reservatório 3D (adaptada de SILVEIRA, 2009)</i> .....	72
<i>Figura 4.1 Curva granulométrica do solo utilizado (Sarajui)</i> .....	74
<i>Figura 4.2. DDP aplicada nas amostras 1D</i> .....	77
<i>Figura 4.3. Valores de corrente no ensaio EK4</i> .....	78
<i>Figura 4.4. Teor de umidade das amostras antes e após o ensaio</i> .....	79
<i>Figura 4.5. pH das soluções anodizadas do EK4</i> .....	80
<i>Figura 4.6. pH das amostras de solo 1 D</i> .....	81
<i>Figura 4.7. DDP aplicada nas amostras 3D</i> .....	83
<i>Figura 4.8. Detalhe da garra corralida após ensaio</i> .....	84
<i>Figura 4.9. Monitoramento da temperatura ensaio EK4 3D</i> .....	85
<i>Figura 4.10. Teor de umidade das amostras antes e após o ensaio</i> .....	86
<i>Figura 4.11. Níveis de HPA nas amostras 1D (catado)</i> .....	91
<i>Figura 4.12. Níveis de HPA nas amostras 1D (moído)</i> .....	91
<i>Figura 4.13. Níveis de HPA nas amostras 1D (anodo)</i> .....	92
<i>Figura 4.14. Cromatograma EK4 1D anodo</i> .....	95
<i>Figura 4.15. Teor de HPA catado 3D</i> .....	97
<i>Figura 4.16. Teor de HPA anodo 3D</i> .....	97
<i>Figura 4.17. Perfil cromato gráfico da amostra do ensaio EK4(anodo)</i> .....	99
<i>Figura 4.18. Detalhe da líquido superficial inicial ensaio 3D</i> .....	99
<i>Figura 4.19. Detalhe da líquido superficial após o ensaio 3D</i> .....	100
<i>Figura 4.20. Detalhe da coloração laranja no final do ensaio(EK3)</i> .....	100
<i>Figura 4.21. Detalhe da coloração laranja após 24 de término do ensaio(EK3)</i> .....	101

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1- Frações do petróleo e suas aplicações</i> .....	6
<i>Tabela 2.2: Níveis de HPA encontrados em amostras ambientais e biológicas (NETTO, 2007)</i> .....	15
<i>Tabela 2.3. Propriedades das 16HPAs prioritárias (RIBEIRO, 2004)</i> .....	16
<i>Tabela 2.4. Fórmula de alguns tipos de surfactantes</i> .....	33
<i>Tabela 3.1. Caracterização do óleo parafínico</i> .....	46
<i>Tabela 3.2. Canais e os parâmetros Tabela monitorados ao longo do ensaio</i> .....	57
<i>Tabela 3.3. Ensaios eletrocinéticos realizados na célula 1D</i> .....	59
<i>Tabela 3.4. Parâmetros físicos das amostras antes dos ensaios</i> .....	61
<i>Tabela 3.5. Ensaios eletrocinéticos realizados na célula 3D</i> .....	71
<i>Tabela 3.6. Resumo das análises realizadas após os ensaios 3D</i> .....	73
<i>Tabela 4.1. Parâmetros físicos da amostra</i> .....	75
<i>Tabela 4.2. Análises químicas amostra Sarapuí</i> .....	75
<i>Tabela 4.3 Potencial redox e condutividade elétrica específica</i> .....	76
<i>Tabela 4.4. Capacidade de troca catiônica da amostra de Sarapuí</i> .....	76
<i>Tabela 4.5 Valores de pH nos ensaios 3D</i> .....	87
<i>Tabela 4.6 Teores de TPH nos ensaios 1D</i> .....	94
<i>Tabela 4.7 Concentração de TPH amostras 3D</i> .....	98
<i>Tabela 4.8. Análises de metais Fe, Ni, Cr</i> .....	101

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

BTEX Benzeno Tolueno Etil-benzeno Xileno

CEE Condutividade elétrica específica

CG Cromatografia Gasosa

CG/EM Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa

CG/FID Cromatografia Gasosa com detecção de Ionização de Chama

CMC Concentração Micelar Crítica

CTC Capacidade de troca catiônica

D.D.P. Diferença de potencial

DCD Dupla camada difusa

e Índice de vazio

Eh Potencial Redox

GLP Gás Liquefeito de Petróleo

Gs Densidade dos grãos

HPA Hidrocarboneto Policíclico Aromático

IP Índice de Plasticidade

MO Teor de matéria orgânica

n Porosidade

SDS dodecil sulfato de sódio

S Saturação

t Tempo

TMC Temperatura Micelar Crítica

TPH Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

TPHV Hidrocarbonetos Totais de Petróleo Voláteis

$\gamma$  Peso específico

$\gamma_d$  Peso específico seco

$\gamma_{nat}$  Peso específico natural

$\gamma_w$  Peso específico da água  
 $\eta$  Viscosidade  
 $\rho$  Densidade do solo Teor de umidad  
 $\omega_L$  Limite de liquidez  
 $\omega_P$  Limite de plasticidad  
 $\psi$  o Potencial elétrico  
 $\Delta\psi$  Gradiente elétrico  
Z Potencial zeta

## **CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO**

### **1.1) Relevância da pesquisa:**

A forte industrialização e o desenvolvimento econômico experimentados pelo Brasil principalmente a partir da década de 70 exigiram grande estruturação de toda a cadeia produtiva dos derivados do petróleo, desde novas descobertas de campos de petróleo passando pela formação de vários pólos petroquímicos e o aumento das redes de distribuição, a ponta dessa cadeia. Diante de toda essa estrutura logística da produção e comercialização do petróleo e de seus derivados, as preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas, principalmente por vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneos em postos de combustíveis, vêm crescendo potencialmente. A indústria petrolífera é classificada como uma das atividades de produção com maior potencial risco ao meio ambiente, apresentando riscos desde a origem ao pós-consumo.

O petróleo e seus derivados são constituídos por uma mistura complexa de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos, sendo predominante a presença de hidrocarbonetos como os alcanos de uma maneira geral e os aromáticos. Alguns metais como urânio, vanádio, níquel e cobre também estão presentes na composição desses compostos.

O óleo cru, o gás natural e o asfalto, por exemplo, são formados por diversas proporções de alcanos, aromáticos dentre eles os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos os HPAs. Esses compostos apresentam dois ou mais anéis benzênicos, são hidrofóbicos e



poucos solúveis em água o que contribui para sua persistência no meio ambiente. Quanto maior o número de anéis, conseqüentemente maior a massa molecular e maior tendência a persistirem no meio ambiente. São poluentes orgânicos de alto risco, pois possuem propriedades carcinogênicas ao homem, podendo causar outros tipos de alteração genética também.

A concentração máxima de HPA permitida é estabelecida por resolução, porém mesmo dentro desses limites esses compostos podem estar biologicamente disponíveis por um tempo indeterminado o que pode ocasionar uma acumulação no meio ambiente. Dessa forma, a remediação dessas áreas contaminadas vem se tornando de fundamental importância para a preservação dos ecossistemas e meio ambiente.

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.

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. Os compostos orgânicos possuem pouca carga iônica

e baixa solubilidade com conseqüentemente baixa disponibilidade. Uma maneira de minimizar esta indisponibilidade dos compostos orgânicos seria a adição de agentes potencializadores como os surfactantes. Os efeitos da adição desses compostos são o aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos, dessorção desses compostos sorvidos no solo, e a difusão facilitada dos hidrocarbonetos da fase sólida para líquida, aumentando assim a disponibilidade desses compostos.

O presente estudo buscou avaliar o transporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solo contaminado por óleo cru, utilizando a técnica eletrocinética em dimensões uni e bidimensional com auxílio do surfactante SDS para maior disponibilidade desse composto proporcionando maior taxa de remoção.

## **1.2) Objetivos:**

O objetivo desse estudo é investigar o transporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos utilizando um modelo físico unidimensional e bidimensional, aplicando-se também um surfactante químico biodegradável para aumento do transporte desses compostos. Estudos anteriores utilizando esta mesma técnica tiveram como objetivo a injeção de nutrientes inorgânicos e esse estudo visa contribuir como uma outra face de utilização da técnica eletrocinética. Espera-se com essa pesquisa obter resultados que permitam a extrapolação para uma futura implantação da tecnologia *in situ*.

### **1.3) Descrição dos capítulos:**

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre os hidrocarbonetos como fonte de contaminação, a migração desses compostos no solo, as técnicas de remediação no solo, os surfactantes e o auxílio desse agente na recuperação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos. O capítulo 3 mostra os materiais e os métodos aplicados nessa pesquisa. O capítulo 4 apresenta os resultados dos ensaios realizados na célula eletrocinética 1D e nos reservatórios 3D, respectivamente. O capítulo 5 discorre sobre as conclusões a cerca da pesquisa realizada. No capítulo 6 são apresentadas sugestões para futuras pesquisas nessa área.

## CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1) Hidrocarbonetos como fonte de contaminação:

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e, em menor escala, de compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e metais pesados (SCOLFIELD *et al.*, 2002). A destilação e o craqueamento do óleo cru produzem várias frações do petróleo com aplicações comerciais definidas. As frações são submetidas a complexos tratamentos para que sejam convertidas nos produtos finais desejados, tais como: a) produtos de baixo peso molecular - gasolina (contendo em média 50-70% (p/p) de hidrocarbonetos alifáticos, 25-45% (p/p) de aromáticos e até 20% (p/p) de olefinas), combustíveis de aviação e óleo diesel; b) produtos de alto peso molecular - óleos lubrificantes e outros combustíveis; c) produtos de altíssimo peso molecular - asfaltenos e piches. O óleo cru e o gás natural são encontrados em quantidades comerciais em reservas sedimentares situadas em mais de 50 países de todos os continentes, sendo que as maiores jazidas se encontram no Oriente Médio, onde se concentram mais da metade das reservas conhecidas de óleo cru e quase um terço das reservas conhecidas de gás natural (CRAVO JR., 1998; *apud* BAPTISTA, 2007). Essas frações são distinguidas pelo número de átomos de carbono e pelo ponto de ebulição, como gasolina, óleo diesel, nafta, solventes e querosenes, GLP (gás liquefeito de petróleo) e parafinas. Sua composição e aspecto variam segundo o histórico geológico e a natureza da matéria orgânica de cada depósito. Os hidrocarbonetos presentes compreendem classes de compostos orgânicos como alcanos, alcenos, alcinos, cicloalcanos (naftênicos) e

aromáticos. A tabela 2.1 a seguir mostra alguns derivados do petróleo e suas diversas aplicações.

Tabela 2.1: Frações do petróleo e suas aplicações

<b>Frações</b>	<b>Composição aproximada</b>	<b>Ponto de ebulição</b>	<b>Principal aplicação</b>
Gás	C1-C4	Abaixo de 20 °C	Combustível e Matéria-prima industrial
Gasolina	C5-C12	40 a 200 °C	Solventes, Combustível, Matéria-prima industrial.
Querosene	C12-C6	175 a 275 °C	
Óleo Diesel	C15-C18	250 a 400 °C	
Óleo lubrificante, parafinas	Acima de C17	Acima de 300 °C	Óleos e graxas para lubrificantes
Resíduo	Acima de 30	-	Piche, asfalto

Fonte: Peruzzo e Canto (2001)

Os hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) e hidrocarbonetos totais de petróleo voláteis (TPHV) são utilizados para avaliação da extensão e pontos de maior concentração de compostos orgânicos hidrofóbicos em leitos de contaminação ambiental por petróleo. Os TPH compreendem os compostos alifáticos e poliaromáticos mais pesados do petróleo e os TPHV compreendem a fração dos compostos mais voláteis de baixa massa molar, como os compostos monoaromáticos (BTEX). Desta forma os TPH têm maior importância na investigação de contaminação do solo e esse parâmetro tem sido aceito por agências reguladoras ambientais para avaliação e monitoramento no processo de remediação de áreas contaminadas (ASTM, 1994; USEPA, 2000a).

Os problemas provenientes da contaminação da água subterrânea e do solo por hidrocarbonetos são inúmeros. SANCHES (1998) aponta três problemas principais: existência de riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e aos

ecossistemas e restrições ao desenvolvimento urbano e imobiliário. Segundo GIBOTTI (2006), a ocorrência de vazamentos de hidrocarbonetos configura perigo constante de incêndio ou explosão nos locais atingidos. Vapores de gasolina podem explodir sem ignição previa ao atingirem concentrações da ordem de 14.000 ppm no ar, quando a mistura de combustível mais comburente é suficiente para que haja combustão espontânea. Além disso, alguns dos compostos orgânicos presentes na composição da gasolina e do óleo diesels são cientificamente comprovados como carcinogênicos, como os HPAs(Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) e o grupo BTEX. Dentro do grupo BTEX, o benzeno é considerado o mais tóxico, podendo em exposições crônicas causar danos à medula óssea, leucemia e câncer de fígado. O valor estimado da dosagem mínima letal (LDL) para humanos é de  $194 \text{ mg.kg}^{-1}$  (STOKSTAD, 2004). De maneira geral, tanto os HPAs quanto seus derivados, estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres no homem e mutações.

### **2.1.1)Poluição causada pelo óleo cru**

As conseqüências ambientais são substanciais em todo o processo de desenvolvimento do petróleo. As diversas etapas do processo como exploração, perfuração onshore, offshore, refino, transporte por oleodutos, ou outras formas apresentam sérias ameaças ao meio ambiente. A atual sociedade é extremamente dependente do petróleo e seus derivados, porém, esses compostos representam uma das piores fontes de poluição, ao causar efeitos ecológicos às mais diversas espécies e de persistências variáveis. Esses danos causados ao meio-ambiente podem inclusive afetar as atividades socioeconômicas dos

territórios atingidos por tal situação. Por serem visíveis e pelas imagens de impacto que as poluições causadas por derrames de navio-tanque ou rompimento de oleodutos causam, esse tipo é o que mais chama a atenção dos veículos de imprensa e da população. Entretanto, esse tipo de acidente representa apenas uma parcela do total de óleo derramado no meio ambiente. A poluição incessante causada principalmente em ambientes próximos a refinarias, operações rotineiras dos navios ou reservatórios, são os principais agentes da contaminação de petróleo no meio ambiente.

Em solos os derrames de petróleo podem ocorrer de muitas maneiras, mas os maiores eventos ocorrem com rompimentos de oleodutos, explosões de poços ou perfuração ou corrosão de tanques de combustíveis. Contudo, devido ao uso de sensores e mecanismos de interrupção de seções de oleodutos, estes eventos são bem menores do que a poluição causada por acidentes de navios-tanque, por exemplo. Os efeitos diretos do óleo sobre a vegetação de um solo fértil resultam em efeitos físicos e toxicidade química, que dependem das características do solo e do óleo contaminante. O impacto físico do óleo sobre a vegetação age primeiramente através da folhagem e na superfície do solo. Quando a camada de óleo se deposita na planta, bloqueia o caminho da transpiração, reduzindo a fotossíntese e causando a morte da mesma (PEZESHKI, 2005).

### **2.1.2 Compostos persistentes no solo**

Compostos persistentes são, por definição, substâncias que têm meia-vida longa, ou seja, lenta taxa de desaparecimento no meio ambiente, devido principalmente à sua estabilidade química. Muitos xenobióticos persistem por um longo tempo no solo, e esta persistência pode ser atribuída à sua baixa biodegradabilidade em função da sua toxidez, ou

à incapacidade de microrganismos de crescer e/ou biodegradar tais compostos em determinadas condições. Alguns pesticidas são considerados persistentes como o DDT (dicloro-difenil-tri-cloro-etano), que demora cerca de 5 a 10 anos para ser degradado (DUA *et al* 2002). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são também exemplos de compostos muito persistentes, que podem ser lançados ao solo, em ocasiões de derrames de óleo cru. Muitos estudos têm sido feitos com esses compostos devido à sua natureza carcinogênica e recalcitrante. Por isso são considerados os compostos mais perigosos presentes no óleo cru. Por serem persistentes no solo e na natureza de um modo geral, causam grandes danos aos organismos, com prejuízos incalculáveis ao ecossistema por longo período.

Em vista da ampla distribuição dos HPAs no meio ambiente, do seu alto potencial de causar danos aos seres vivos, e dos limites impostos pela legislação ambiental, sua eliminação do meio ambiente deve ser buscada, visando à redução dos riscos de exposição a essa classe de contaminantes. Os HPAs possuem um agravante para sua eliminação do solo, pois apresentam baixa disponibilidade para microrganismos degradadores e sorção na fase sólida orgânica ou mineral do solo.

## **2.2) Migração de compostos orgânicos no solo**

Os líquidos orgânicos presentes em contaminações do subsolo podem ser divididos em duas categorias quanto à sua interação com a água: líquidos miscíveis em água e líquidos não miscíveis em água, conhecidos como NAPLs (“*non-aqueous phase liquids*”). De



acordo com a densidade do hidrocarboneto não miscível, podemos dividi-los em dois grupos: os LNAPL e os DNAPL.

- LNAPL (*light non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa leve) caracterizada por possuir densidade menor que a água. Os hidrocarbonetos com essa característica estão comumente associados com a produção, refino e distribuição de produtos do petróleo, por exemplo, a gasolina, o óleo diesel e o querosene. Quando um LNAPL é derramado na superfície do solo ou no meio subterrâneo, move-se por percolação na vertical sob a influência da gravidade, infiltrando-se na zona vadosa (FETTER, 1999). À medida que o processo de infiltração prossegue, uma fração do volume derramado pode ficar retida por adesão às partículas do solo, formando acumulações globulares de LNAPL no interior de seus poros. Este tipo de acumulação pode, eventualmente, reduzir de tal modo o volume de LNAPL em circulação até o ponto de impedir a progressão do seu movimento, restando uma massa difusa, adsorvida às partículas de solo, sob a forma de uma saturação em LNAPL. Porém, nas situações em que as quantidades derramadas são pontualmente significativas ou a fonte da contaminação é contínua, a saturação residual pode ser excedida, e a massa de LNAPL possui um movimento descendente contínuo até atingir o topo da franja capilar (FETTER, 1999; MARSILY, 1986.). Os LNAPLs acumulam-se no topo da franja capilar, não conseguindo penetrar na zona saturada, formando uma camada de fase livre(*pool*) à superfície do lençol freático. Simultaneamente, as frações solúveis podem dissolver-se na água, movendo-se sob a forma de uma pluma de contaminação; já as frações voláteis ascendem em direção à superfície do solo.

- DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa densa) caracterizada por possuir densidade maior que a água. Os hidrocarbonetos com essa característica estão relacionados principalmente às atividades industriais, onde são utilizados, por exemplo, hidrocarbonetos clorados, PCBs (bifenilas poli-cloradas), HPA, e etc. Esses compostos migram verticalmente através do solo a partir de uma fonte poluidora, devido a pressões hidrostáticas. Os DNAPLs são particularmente mais problemáticos, pois sua baixa solubilidade em água e sua alta densidade permitem que eles alcancem maiores profundidades do que os LNAPLs. Os DNAPLs ultrapassam a zona saturada e migram até encontrarem uma camada de permeabilidade muito baixa, onde se alojam sob forma de *pools*. Outra possibilidade é a ruptura da estrutura da camada de baixa permeabilidade e a penetração desse contaminante em fissuras.

A remediação destes tipos de compostos apresenta algumas dificuldades, devido às peculiaridades no transporte dos NAPLs através do subsolo e à sua interação com o solo e água subterrânea. Os NAPLs distribuem-se no subsolo sob várias formas: sorvidos na fase sólida (fase adsorvida), como líquidos não miscíveis em água (fase livre e fase residual), dissolvidos na água (fase dissolvida), e sob a forma gasosa (vapor/voláteis). Essas fases são ilustradas na figura 2.1.

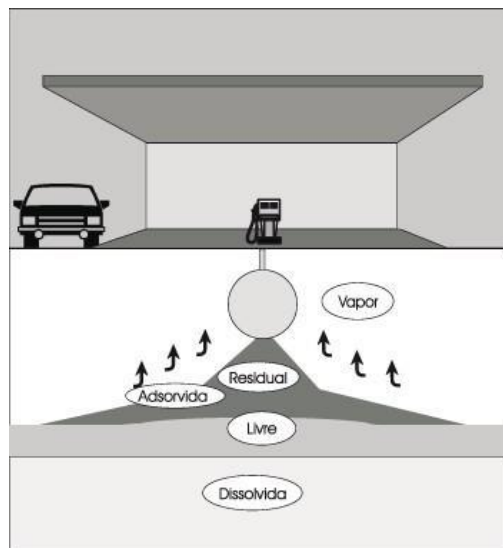


Figura 2.1: Fases distintas de LNAPLs após um vazamento(Ferreira, 2004)

Podemos citar como mecanismos mais importantes de diferenciação do comportamento de compostos orgânicos em relação ao seu avanço através dos solos: solubilidade em água, densidade, viscosidade, volatilidade e polaridade.

O avanço dos compostos orgânicos através do solo constitui um fluxo multifásico que envolve o avanço da fase não-aquosa, o avanço da fase aquosa e o avanço da fase volatilizada (vapor) do composto orgânico através de poros não preenchidos por água no solo. Este comportamento decorre das propriedades de uma grande parte destas substâncias químicas de solubilidade parcial em água e da volatilidade. Trata-se então de uma modelagem mais complexa do que a do avanço de solutos pela equação de transporte advectivo-dispersivo. Outra característica complexa dos combustíveis é a ocorrência de vários compostos com densidades e/ou viscosidade muito diferente da água. No caso de combustíveis como a gasolina e o óleo diesel, os hidrocarbonetos monoaromáticos

benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, chamados coletivamente como compostos BTEX, são os constituintes que têm maior solubilidade em água e, portanto, são os contaminantes com maior potencial de poluir o lençol freático. Já a classe dos HPAs (Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), possui baixa solubilidade em água e representa uma classe de compostos de difícil remoção do solo e que tende a atingir regiões mais profundas.

Segundo Fatoreli (2005) a migração dos hidrocarbonetos na água subterrânea é governada por processos que os dispersam e que retardam seu movimento no aquífero, ocasionando mudanças na forma e no tamanho da pluma de contaminação. Entre eles estaria o transporte (composto pelos mecanismos de advecção, dispersão mecânica e difusão molecular), a transformação física (volatilização), a transformação química (hidrólise, oxidação e redução), a transformação biológica (biodegradação), e a sorção pelas partículas sólidas.

Após a contaminação, geralmente por vazamentos de tanques, esses compostos tendem a migrar descendentemente sob influência das forças gravitacionais e capilares. Enquanto a fonte de vazamento continuar fornecendo produto, o solo vai se tornando mais saturado e o centro de massa da pluma vai migrando descendentemente, deixando uma fase residual de hidrocarbonetos imóveis no solo (MINDRISZ, 2006). Os hidrocarbonetos em fase de vapor podem existir como componentes do vapor do solo, podendo também se condensar e adsorver-se na superfície sólida ou dissolver-se na água do solo

### **2.3) Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)**

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) compreendem uma classe de compostos orgânicos que contêm carbono e hidrogênio combinados em dois ou mais anéis aromáticos condensados, podendo haver ou não substituição, e são provenientes da pirólise ou combustão incompleta da matéria orgânica (Wang *et al.*, 2004). No meio ambiente eles existem como compostos tendo de dois a sete anéis condensados (Chang *et al.*, 2002).

As propriedades químicas dos HPA dependem em parte do tamanho da molécula, isto é, do número de anéis aromáticos e da configuração da molécula. A configuração dos HPA pode ocorrer de tal forma que carbonos terciários aparecem no centro de dois ou três anéis condensados como no antraceno e no pireno (Figura 2.2). Geralmente, o aumento no tamanho e na angulação na molécula resulta no aumento da hidrofobicidade e estabilidade eletroquímica. Sua atividade mutagênica está fortemente relacionada com a conformação da molécula.

Os HPA são solúveis em solventes orgânicos, mas apresentam baixa solubilidade em água. Sua solubilidade efetiva no meio ambiente, em condições naturais, depende da transferência facilitada por um composto mais miscível, através de um processo chamado de efeito da co-solvência. Esse efeito permite que, mesmo com baixa solubilidade, esses compostos possam ser lixiviados, juntamente com o composto que atua como solvente. De modo geral, quanto maior a massa molar, mais baixa a solubilidade em solventes aquosos. A baixa solubilidade desses compostos resulta numa maior tendência de se acumularem próximo à fonte emissora. Além disso, quanto maior o teor de matéria orgânica, maior a adsorção desses compostos à matriz solo (GABORIAU, 2001). A composição e a

complexidade das misturas de HPA dependem das fontes emissoras. Em geral essas misturas são bastante complexas, e contêm uma grande variedade de HPA em diferentes níveis de concentração.

Existem mais de 100 diferentes tipos de HPA originados das mais diversas fontes. Em condições naturais, os HPA são formados durante reações geológicas associadas à produção de combustíveis fósseis minerais, durante a queima de vegetação em florestas e também como produto de reação entre algumas espécies vegetais e bactérias. Mas as emissões antropogênicas, que são mais de 90% da liberação total, são as que mais contribuem como fonte desses compostos. Algumas das fontes antropogênicas são incineração de rejeitos, fumaça de cigarro, queima de carvão, vazamento de combustíveis fósseis, etc. Dessa forma os HPAs são poluentes orgânicos e muitos apresentam propriedades pré-carcinogênicas e/ ou mutagênicas para os seres humanos e animais, por isso são considerados de grande importância ambiental e toxicológica.

A tabela 2.2 mostra os níveis de HPA geralmente encontrados em amostras ambientais e biológicas em condições naturais.

Tabela 2.2: Níveis de HPA encontrados em amostras ambientais e biológicas (Netto, 2007)

Tipo de Amostra	Concentração
Ar	1,3 a 500 ng/m <sup>3</sup>
Solo	0,8ng/kg a 100mg/kg
Água	2,5 a 500 ng/L
Plantas	< 150µg/kg
Alimentos	0,1 a 20µg/kg

A exposição humana aos HPA se dá principalmente através da contaminação ambiental. Ao longo dos últimos 30 anos houve um aumento no interesse pela

contaminação do meio ambiente por HPA devido a essas características e ainda à sua resistência à biodegradação microbiológica, e persistência no meio ambiente. Vários HPA são considerados poluentes para o meio ambiente por afetarem o habitat da flora e fauna, resultando na acumulação de elementos tóxicos nas cadeias alimentares gerando os problemas listados anteriormente.

Esses compostos são fortemente adsorvidos no sedimento devido às suas características lipofílicas, ou seja sua interação com a matéria orgânica do solo, persistindo por muitos anos no ambiente. Conseqüentemente, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) tem listado 16 HPA como poluentes prioritários para remediação nos diferentes tipos de ambientes (sedimento, água, solo e biota).

A tabela 2.3 apresenta algumas propriedades dos 16 HPAs relacionados:

Tabela 2.3. Propriedades dos 16 HPAs prioritários:

	<b>HPA</b>	<b>Nºde anéis</b>	<b>PF(°C)</b>	<b>PE(°C)</b>	<b>Solubilidade em água (mg/L)</b>	<b>Pressão de vapor (torr/20°)</b>	<b>Atividade carcinogênica</b>
1	Nafataleno	2	80	218	30	$4,9 \times 10^{-2}$	-
2	Acenaftileno	3	92	265	3,93	$2,9 \times 10^{-2}$	-
3	Acenafteno	3	96	279	3,47	$2,0 \times 10^{-2}$	-
4	Fluoreno	3	16	293	1,98	$1,3 \times 10^{-2}$	-
5	Fenantreno	3	101	340	1,29	$6,8 \times 10^{-4}$	-
6	Antraceno	3	216	340	$7 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-4}$	-
7	Fluoranteno	4	11	375	$2,6 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^{-6}$	-

8	Pireno	4	149	360	$1,4 \times 10^{-1}$	$6,8 \times 10^{-7}$	-
9	Benzo(a)antraceno	4	158	400	$1,4 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-9}$	-
10	Criseno	4	255	448	$2 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-7}$	+
11	Benzo(b)fluoranteno	5	167	480	$1,2 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-7}$	++
12	Benzo(k)fluoranteno	5	217	480	$5,5 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-7}$	-
13	Benzo(a)pireno	5	179	496	$3,8 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-7}$	+++
14	Indeno(1,2,3,cd)pireno	6	163	536	$6,2 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-10}$	+
15	Dibenzo(a,h)antraceno	6	262	524	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-10}$	+++
16	Benzo(g,h,i)perileno	6	222	545	$2,6 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-10}$	-

- não carcinogênico
- + fracamente carcinogênico
- ++ carcinogênico
- +++ Muito carcinogênico

A estrutura dos HPA listados acima está apresentada na Figura 2.2 abaixo:

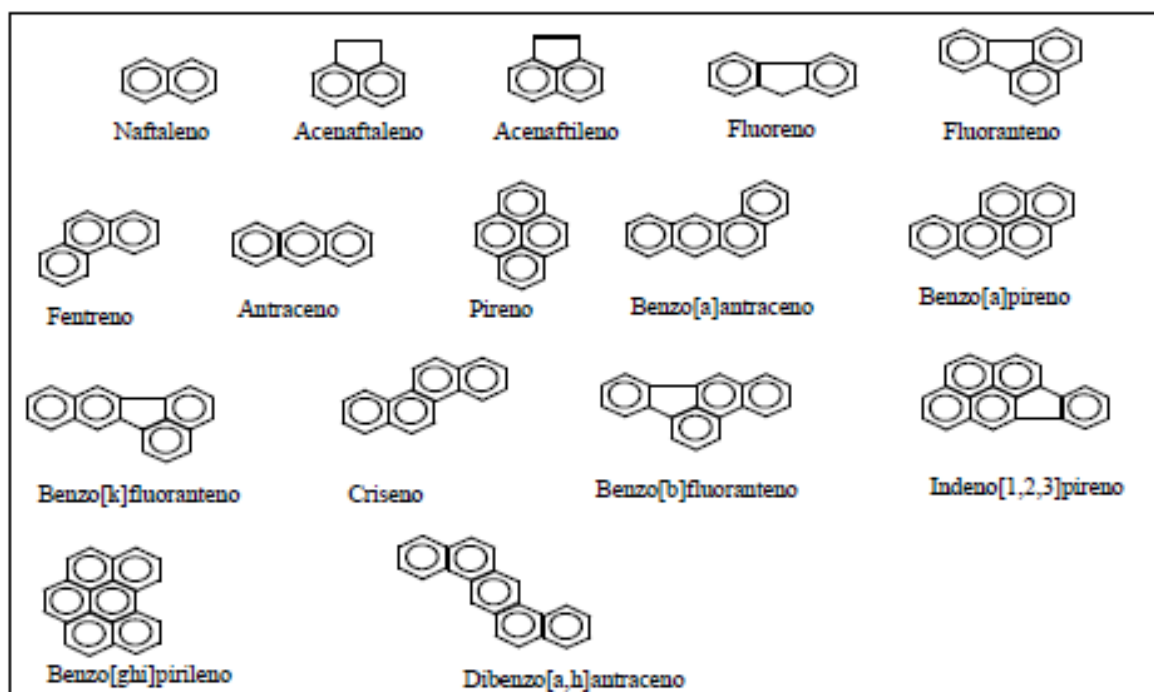


Figura 2.2. Estrutura dos 16 HPA listados pela USEP



#### **2.4) Remediação de Áreas Contaminadas:**

Remediação pode ser definida como o processo de restauração de uma área previamente contaminada por atividades poluidoras.

Nos países de todos os continentes evidencia-se a ocorrência de contaminação dos solos associada a atividades de centros urbanos, como operações de manuseio de petróleo e seus derivados, e também algumas atividades industriais. Porém, a remediação dessas áreas está vinculada às condições econômicas e de industrialização da região afetada e à legislação vigente em cada país.

A necessidade de recuperação dessas áreas contaminadas nas últimas décadas tem levado ao desenvolvimento de técnicas *in situ* e *ex situ* para remediação de solos contaminados.

A recuperação de áreas degradadas vem se configurando como um desafio, uma vez que experimentos com remediação têm mostrado que a recuperação total destas áreas, na maioria dos casos, não é possível de ser alcançada por limitações técnicas, por demandar muito tempo e necessitar, muitas vezes, de recursos financeiros não disponíveis para tal reabilitação. Devido à complexidade do sistema solo – contaminante há a necessidade de se investigar e planejar individualmente a recuperação de cada sítio para os diversos contaminantes presentes no solo. Uma boa investigação na maioria dos casos faz com que se economize tempo e dinheiro posteriormente na etapa de recuperação propriamente dita. Deve-se avaliar ainda quais técnicas de remediação são de possível utilização e viáveis financeiramente.

Devido à dificuldade de degradação de determinados contaminantes ou limitações devido à própria estrutura dos solos, muitas técnicas se tornam pouco eficientes ou até ineficientes. Em alguns casos, duas ou mais técnicas podem ser combinadas, tornando possível a remediação de determinados elementos tóxicos ou visando melhorias na eficiência dos processos.

#### **2.4.1) Técnicas de remediação de solos**

Os mecanismos utilizados para a remediação dos solos podem ser classificados como processos químicos, físicos, biológicos e térmicos.

Os processos químicos podem utilizar compostos químicos altamente oxidantes como Peróxido de Hidrogênio, Permanganato de Potássio entre outros. A sua aplicação no solo e água subterrânea promove uma reação química de oxi-redução dos compostos orgânicos, transformando-os em água, gás carbônico e sais. Outro processo químico seria o de redução química *in situ* (ISCR) que combina a atuação da fonte de carbono da contaminação com ferro zero valente (ZVI), que juntos proporcionam um ambiente extremamente redutor no qual serão degradados rapidamente compostos que antes eram de difícil degradação em um curto espaço de tempo, como, por exemplo, compostos organoclorados, pesticidas, herbicidas e até mesmo explosivos. O princípio de reação desta técnica também é utilizado na estabilização de metais pesados.

Os processos físicos incluem reações e processos de transferência de massa, como sorção e troca iônica, entre outros. Dentre os processos mais conhecidos podemos citar extração de vapor que promove a extração, a vácuo, dos contaminantes voláteis presentes

na camada não saturada do solo; os processos eletrocinéticos que se baseiam no transporte físico-químico de cargas, partículas carregadas e umidade no meio poroso; e ainda lavagem do solo (soil flushing), entre outros.

Os processos térmicos envolvem o aquecimento do contaminante, induzindo a sua volatilização e remoção ou a fundição e solidificação da massa de solo contaminado (vitificação). O processo térmico mais conhecido no tratamento de resíduos é a incineração, que é considerada por uns como forma de disposição final de resíduos e consiste na decomposição térmica via oxidação com o objetivo de tornar o resíduo menos volumoso, menos tóxico ou não tóxico (CETESB,2005). Os compostos orgânicos também podem ser tratados com as chamadas tecnologias térmicas *-Thermal Enhanced* - que utilizam o calor como forma de redução da pressão de vapor dos contaminantes, redução da viscosidade, tensão superficial e aumento da solubilidade da maioria dos compostos, além de acelerar o processo de biorremediação. Esta técnica geralmente é empregada concomitante a outras tecnologias para captação dos contaminantes desprendidos no aquecimento tais como Extração Multifásica, Extração de Vapores e Bombeamento e Tratamento. As formas mais conhecidas que utilizam o emprego do calor no solo e água subterrânea são: a Injeção de Vapor de Água, Injeção de Ar Quente, Aquecimento por Radiofrequência; Aquecimento por Eletrodos e por Resistência Elétrica.

Os processos biológicos podem ser utilizados na remediação de hidrocarbonetos (entre outros casos) que são utilizados como fonte de carbono e energia para microorganismos através de biorremediação. Essa aplicação consiste na utilização de microorganismos naturalmente presentes no subsolo que são capazes de metabolizar uma série de compostos introduzidos antropicamente no meio ambiente. Outra tecnologia que

hoje vem se mostrando cada vez mais aplicável é a fitorremediação, que utiliza vegetais para a descontaminação de solos e sedimentos contaminados por compostos orgânicos e metais pesados. As plantas podem remediar os solos contaminados através de mecanismos como absorção e acumulação dos metais pesados nos tecidos das plantas (fito extração); adsorção dos metais no sistema radicular, imobilizando os contaminantes (fitoadsorção); liberação para o solo de oxigênio e outros compostos, que podem imobilizar os metais pesados (fitoestabilização); estimulação da biorremediação por fungos ou outros microrganismos localizados no sistema solo-raíz (rizorremediação).

As diversas técnicas possuem custos diferentes de acordo com cada situação, dependendo do tipo de contaminação, extensão da área atingida, tipo de solo impactado, entre outros fatores, devendo sempre ser feita uma avaliação individual de cada caso para a escolha da técnica a ser aplicada.

As técnicas de remediação podem ser classificadas como *in-situ* ou *ex-situ*, critério que leva em consideração o local onde o processo de remediação é aplicado. Existe uma diferença entre o local de aplicação da técnica e o local de tratamento, como no caso do *pump and treat*, onde a técnica de remediação ocorre *in-situ*, mas o tratamento é realizado *on-site*. Podemos classificar também como ativa ou passiva um determinado tipo de técnica. São consideradas técnicas passivas aquelas que promovem a descontaminação do meio sem que haja a necessidade de fornecimento de energia durante o seu funcionamento, para que o processo seja efetivo. Já nas técnicas consideradas ativas há a necessidade de fornecimento de energia durante o processo de remediação. Normalmente as técnicas de remediação passivas (atenuação natural, fitorremediação) tendem a ser mais baratas quando comparadas com as técnicas ativas.

Não existe uma regra estabelecida para a escolha do tipo de tratamento de locais contaminados. A área em questão deve ser analisada individualmente, levando-se em conta alguns aspectos como a relação custo/benefício e avaliando-se a eficiência de cada tecnologia em relação ao tempo e ao tipo de contaminante. Mais de uma técnica pode ser aplicada ao mesmo tempo ou alternadamente, tendo-se como objetivo a melhoria da eficiência ou do custo/benefício do processo de remediação.

Para esta pesquisa em especial, a técnica de interesse é a eletrocinese. Os métodos eletrocinéticos são tecnologias em desenvolvimento que vêm sendo utilizadas para a remediação de solos contaminados. Funcionam na zona saturada e não saturada do solo. Sua principal vantagem é a aplicabilidade em solos de baixa permeabilidade e a eficiência para compostos orgânicos (contaminante em estudo) e inorgânicos. A remediação eletrocinética é uma tecnologia de remediação de solos contaminados *in situ*, onde um campo elétrico é criado no solo através da aplicação de corrente contínua por eletrodos inseridos no solo. Como resultado desse campo elétrico os contaminantes podem ser mobilizados em direção aos eletrodos e, então, extraídos do solo para tratamento *ex situ*. A Figura 2.3 representa um esquema do tratamento eletrocinético *in situ*. 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, processos que serão descritos adiante.

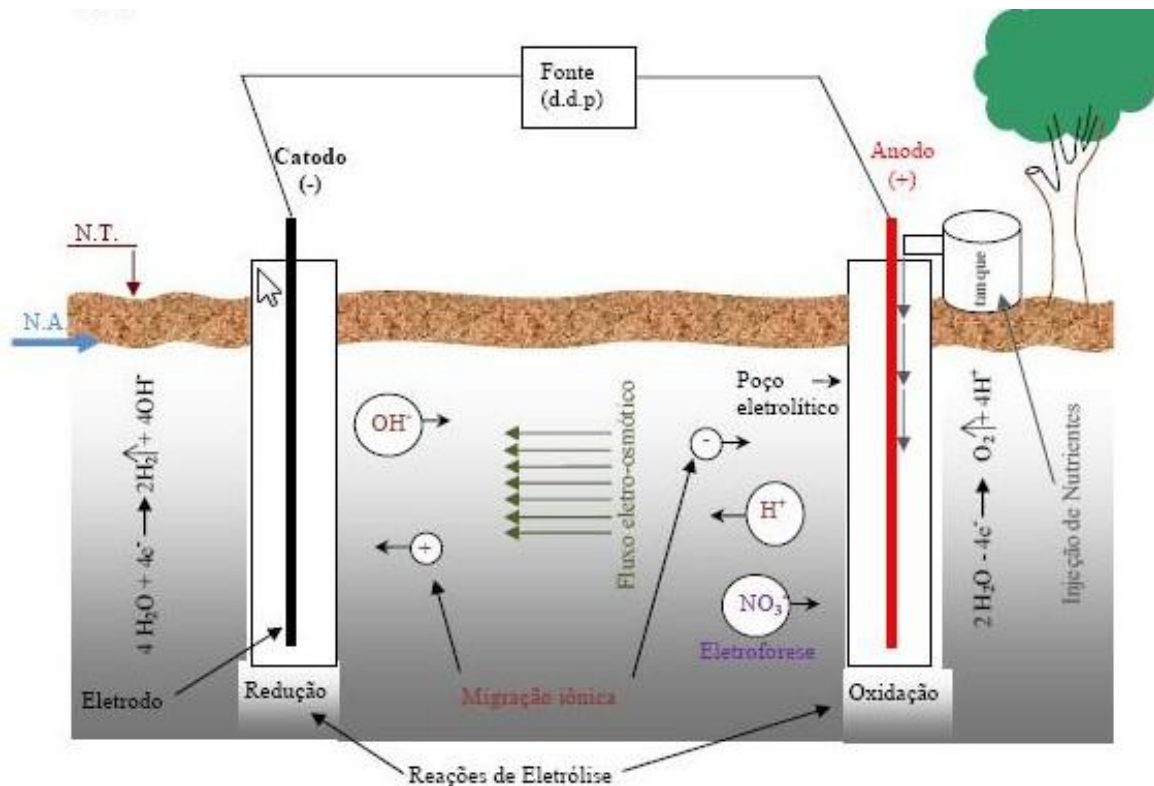


Figura 2.3. Técnica eletrocinética *in situ* (SILVEIRA, 2009)

Segundo Alshwabkeh (2001) os principais mecanismos dessa técnica aplicada à remediação de solos são: os de eletroosmose 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. 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. Os compostos orgânicos são transportados por advecção eletro-osmótica quando não estão totalmente sorvidos na matriz do solo e deionizados durante o processo eletrocinético (Alshwabkeh, 2001). Alguns imprevistos podem ocorrer durante a aplicação da técnica eletrocinética 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.

O processo de eletrocinese em solos é uma tecnologia emergente na área de remediação e separação de contaminantes e com grande potencial para remoção desses componentes do solo.

#### **2.4.2) Fenômenos eletrocinéticos em solos:**

Eletrocinese é definida como o transporte físico-químico de cargas, ação das partículas carregadas e efeito da aplicação de um potencial elétrico na formação e transporte de fluido em meio poroso (ALSHAWABKEH e BRICKA, 2000). Esta técnica é normalmente utilizada em solos de granulometria fina, onde outras técnicas demonstram ineficiência no transporte de espécies químicas por fluxo sob gradiente hidráulico. Inicialmente a utilização desta técnica estava relacionada à extração de metais pesados do solo. Atualmente as pesquisas estão voltadas também para a remoção de compostos orgânicos, ou como técnica auxiliar na otimização da biodegradação destes compostos.

As partículas de argila possuem em sua superfície carga elétrica líquida negativa, a qual a influencia e a controla. Esta carga negativa pode ser desenvolvida por substituições isomórficas ou devido à presença de cadeias quebradas (MITCHEL, 1993).

A técnica eletrocinética baseia-se na aplicação *in situ* de um gradiente elétrico entre eletrodos para geração de um campo elétrico na massa de solo. Esse campo elétrico gera processos de transporte de íons, de fluido dos poros e de partículas eletricamente carregadas em direção aos eletrodos, promovendo no solo a extração de contaminantes ou ainda o transporte de nutrientes e aceptores de elétrons para melhorar as condições de biodegradabilidade de compostos orgânicos (SCHMIDT, 2004).

Em solos argilosos, a dupla camada difusa promove o surgimento de diversos fenômenos eletrocinéticos quando são submetidos à aplicação do campo elétrico. Segundo MITCHELL (1993) existem quatro fenômenos eletrocinéticos relacionados ao solo: *eletro-osmose, potencial de corrente, eletroforese e migração iônica* (sendo a eletro-osmose e a eletro-migração os fenômenos mais relevantes para o processo de transporte de espécies químicas em solos). Além destes mecanismos, as reações de eletrólise nos eletrodos e as reações geoquímicas de sorção, precipitação/dissolução e complexação são outros fatores que podem influenciar diretamente na taxa de transporte de substâncias no solo. Outro fator a se considerar como determinante para o processo de remediação é a concentração inicial de íons. Em ALSHAWABKEH (2001) são citados alguns casos onde se verificou a influência da concentração inicial de metais nos processos de eletro-osmose e na migração de tais íons. De acordo com o observado o processo de eletro-osmose tende a ser maior em solos onde a concentração inicial destes íons é menor. Entretanto a eficiência na remoção foi maior em solos com concentrações mais elevadas. A presença de contaminantes em diferentes concentrações eletrolíticas e diferentes densidades, também tem influência direta na eficiência da técnica no processo de remediação (TESTA, 2000). Outro fator que influencia a técnica é o grau de saturação do solo. A técnica pode ser utilizada tanto para



solos saturados quanto para solos não saturados, entretanto existe um mínimo de umidade necessária. A eficiência do processo tende a ser maior à medida que se aumenta a saturação do solo, atingindo-se a condição ótima antes da saturação total do mesmo.

O sistema *argila – água – eletrólito* é constituído por três diferentes zonas: a partícula de argila com carga negativa em sua superfície, a água intersticial com presença dominante de íons com carga positiva e a água livre com carga neutra (MITCHELL, 1993). 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 à 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 Figura 2.4 apresenta a distribuição de íons adjacentes à superfície da argila de acordo com a teoria da Dupla Camada Difusa adaptada de Gouy – Chapman.

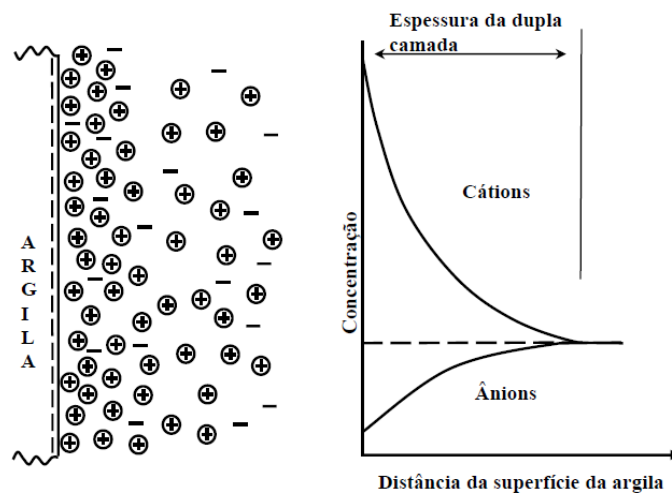


Figura 2.4. Distribuição de íons adjacentes segundo Gouy - Chapman em Mitchell (1993).

Dentre os fenômenos mais significativos para a remediação eletrocinética, a eletro-osmose é definida como o movimento ou fluxo da água, do anodo para o catodo sob a ação de um campo elétrico. A eletromigração é o transporte de íons para o eletrodo de carga oposta. Eletroforese é o transporte de partículas eletricamente carregadas sob a ação do campo elétrico. Quando o solo está submetido a um gradiente hidráulico os íons presentes na dupla camada difusa podem ser carregados, gerando uma diferença de potencial elétrico proporcional à razão do fluxo hidráulico, sendo denominado *potencial de corrente*. Os que mais se destacam para a finalidade de remediação são a eletromigração e a eletro-osmose.

#### **2.4.2.1- Eletro-migração:**

A eletro-migração corresponde ao transporte iônico no fluido intersticial do solo devido à carga do íon e ao campo elétrico aplicado. Os íons negativos são transportados para o eletrodo de carga positiva (ANODO) e os íons positivos para o eletrodo de carga negativa (CATODO), sendo separados de acordo com a sua carga. Tal fenômeno ocorre unicamente em substâncias eletricamente carregadas. 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. A figura 2.5 é uma representação esquemática do fenômeno de eletro-migração.

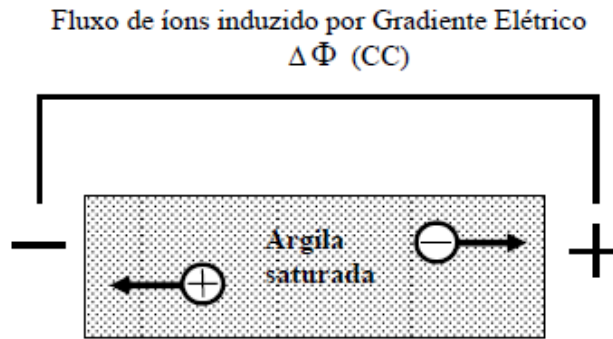


Figura 2.5. Representação esquemática da eletro-migração (SILVEIRA 2009 adaptada de MITCHELL 1993).

#### 2.4.2.2 Eletro-osmose:

A eletro-osmose é o fenômeno de fluxo advectivo provocado por um gradiente elétrico. Quando se aplica um potencial elétrico a uma massa de solo saturado que possui a interface *água-solo*, um sistema de forças elétricas opostas é simultaneamente criado. Um sistema de forças elétricas agindo sobre a carga negativa (ânions) na camada, tende a um movimento de partículas do solo em direção ao anodo. O sistema oposto agindo sobre as cargas positivas (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. Como existem mais cátions do que ânions livres no solo, esse fluxo tende a existir no sentido anodo-catodo.

A figura 2.6 mostra um esquema do processo de eletro-osmose.

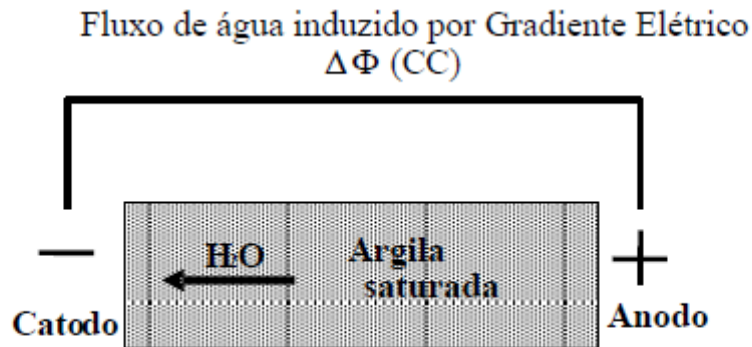


Figura 2.6. Representação esquemática do eletro-osmose (SILVEIRA 2009, adaptada de MITCHELL 1993).

Como resultado do transporte de substâncias químicas através da eletroosmose e da eletro-migração, a técnica eletrocínética tem se mostrado uma excelente alternativa para a remediação de solos de baixa permeabilidade, onde outros processos se mostram pouco eficientes. Já é comprovada a eficiência desta técnica na remoção de metais pesados em solos com as características acima citadas. Mais recentemente iniciaram-se estudos (SCHIMDT 2004, SILVEIRA 2009) com a finalidade de se verificar a eficiência da técnica eletrocínética, como técnica alternativa, para promover a injeção de nutrientes no solo necessários para uma eficiente biorremediação de hidrocarbonetos de petróleo também de nutrientes e associados a outros compostos para otimizar a remoção de hidrocarbonetos em solos finos.

### 2.4.3. Surfactantes

Surfactante é uma palavra derivada da contração da expressão “*surface active agent*”, termo que significa, literalmente, agente de atividade superficial. Em outras

palavras, um surfactante é um composto caracterizado pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. Uma propriedade fundamental dos surfactantes é a tendência de formar agregados chamados micelas que, geralmente, formam-se a baixas concentrações em água. A concentração mínima na qual se inicia a formação de [micelas](#) chama-se Concentração Micelar Crítica (CMC), sendo esta uma importante característica de um surfactante. Estas propriedades tornam os surfactantes adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases.

Os surfactantes são geralmente descritos como aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros, e podem ser sintetizados quimicamente ou biologicamente.

#### **2.4.3.1) Surfactantes Químicos**

Os surfactantes são moléculas anfipáticas, ou seja, são moléculas que apresentam a característica de possuírem uma região hidrofílica (solúvel em meio aquoso), e uma região hidrofóbica (insolúvel em água, porém solúvel em lipídios e solventes orgânicos). Devido à sua estrutura, as moléculas de surfactante se concentram na superfície da água diminuindo a tensão superficial e interagem entre si formando agregados denominados micelas (MULLIGAN, 2005). Se adicionados a líquidos imiscíveis, como óleo/água, tendem a acumular na interface entre as fases de diferentes graus de polaridade, causando a redução da tensão interfacial entre estas fases. Um esboço de uma molécula de surfactante está apresentado na figura 2.7.

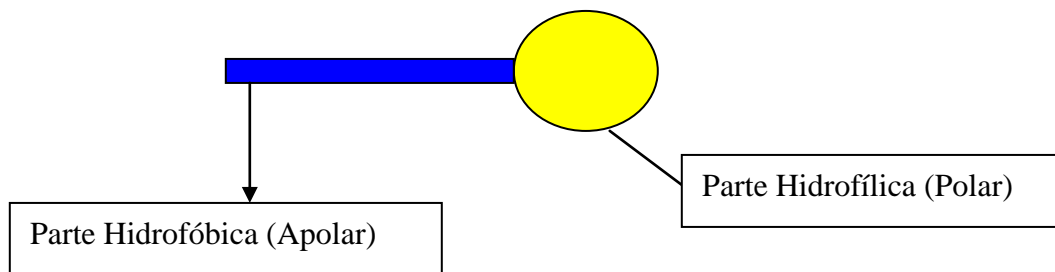


Figura 2.7. Esboço de uma molécula de surfactante.

As moléculas de surfactantes se organizam em forma de micelas, que são estruturas globulares formadas por um agregado de moléculas. Os surfactantes se organizam de tal forma que as substâncias insolúveis em água fiquem na parte interna da micela e assim, como possuem a superfície solúvel em água, podem ser arrastados e solubilizados. A estrutura plana de uma micela está representada na Figura 2.8.

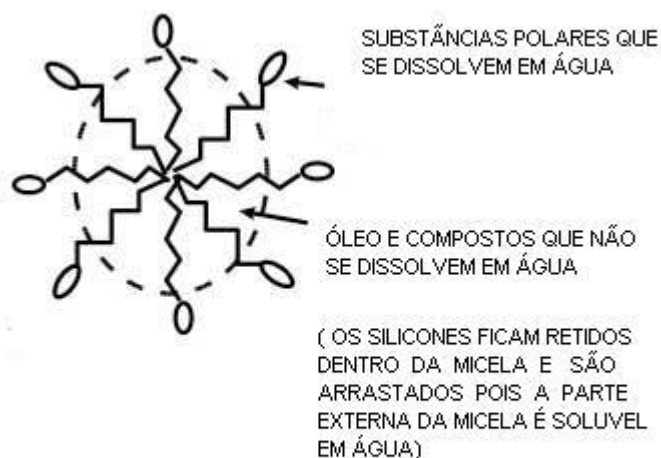


Figura 2.8. Estrutura plana de uma micela (MILLIOLI, 2008)

Uma representação tridimensional das micelas está também representada na Figura 2.9.

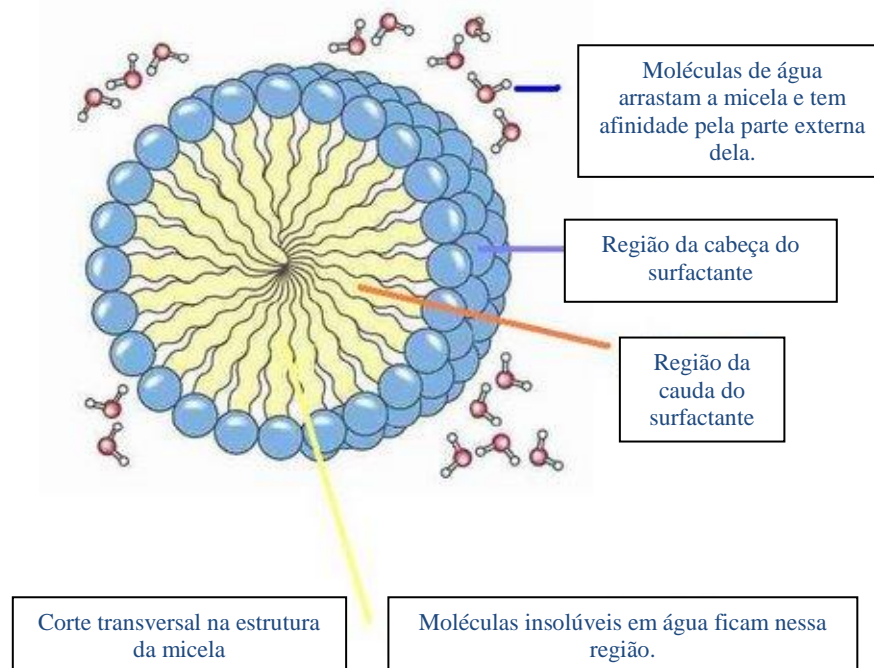


Figura 2.9. Representação tridimensional da estruturas das micelas (MILLIOLI, 2008)

Um surfactante típico possui uma estrutura do tipo R-X, onde R é normalmente uma estrutura linear e X um grupo polar. A parte hidrofóbica é uma cadeia de hidrocarbonetos variando de 8 a 18 átomos de carbono, sendo que a parte hidrofílica é quem determina a polaridade do surfactante (aniônico, catiônico, não iônico ou anfóteros). Assim, os grupos hidrofílicos podem conter grupos sulfonados, carboxilatos (aniônicos), amônio quaternário (catiônico), ou polioxietileno (não iônico).

Um surfactante catiônico possui, em geral, a fórmula  $R_nX^+Y^-$ , onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X corresponde à estrutura catiônica e Y um contra-íon. Dentre os tensoativos aniônicos mais utilizados, a parte polar pode ser formada por sais de ácidos carboxílicos, sulfúrico, sulfônico e fosfórico, e a parte apolar pode ser formada de

hidrocarbonetos saturados ou insaturados. Os anfóteros possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos e, dependendo da estrutura e do pH da solução, pode prevalecer a espécie aniônica, catiônica ou neutra (MANIASSO, 2001).

Como já citado anteriormente, o grupo hidrofílico é o que determina a principal diferença entre a maioria dos surfactantes e, dessa forma, é importante conhecer as composições químicas de alguns surfactantes. A Tabela 2.4 apresenta alguns surfactantes

Tabela 2.4. Fórmula de alguns tipos de surfactantes.

Tipo de surfactante	Agente Tensoativo	Fórmula
Aniônico	Dodecil Sulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$
Catiônico	Brometo de dodeciltrimetil amônio(DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
Não iônico	Polioxietileno(32)dodecanol(Brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
Anfótero	4-(dodecildimetil amônio)butirato(DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

#### 2.4.3.2- Surfactantes biológicos ou biosurfactantes:

Os biosurfactantes são classificados de acordo com a composição química e sua origem microbiana, já que são produtos metabólicos de bactérias e fungos. Essas biomoléculas são principalmente produzidas pelo crescimento de microorganismos aeróbicos em meio aquoso contendo como fonte de carbono, carboidratos, etc. Em geral, os biosurfactantes são biomoléculas neutras ou aniônicas, variando desde ácidos graxos até polímeros maiores. A parte hidrofóbica também é formada por hidrocarbonetos com cerca de 10 a 18 carbonos. A porção hidrofílica é bastante variada, podendo ser constituída de carboidrato, éster, fosfato, grupo carboxílico, hidroxila. As classes principais de



biossurfactantes incluem glicolipídios, lipossacarídeos, lipoproteínas, ácidos graxos, fosfolipídios (PASTORE, 2002).

### 2.4.3.3) Propriedades dos surfactantes químicos e biológicos

Existe uma correlação entre a estrutura química dos surfactantes e suas propriedades. Algumas dessas propriedades são mais detalhadas abaixo.

- **Concentração Micelar Crítica (CMC)**

Os surfactantes e os biossurfactantes têm como característica principal a formação de agregados denominados micelas. Quando em solução, as micelas são geradas pela associação entre os grupos hidrofóbicos das moléculas formando um núcleo hidrofóbico termodinamicamente estável. Portanto, antes da concentração micelar crítica, os surfactantes se apresentam como moléculas individuais os chamados monômeros. Acima dessa concentração as concentrações dos monômeros estão em equilíbrio com as micelas. A Figura 2.10 mostra a formação das micelas num sistema água/surfactante na interface água/ar.

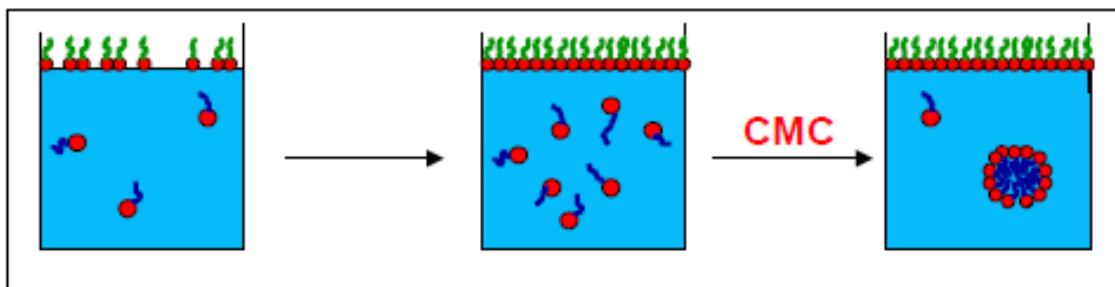
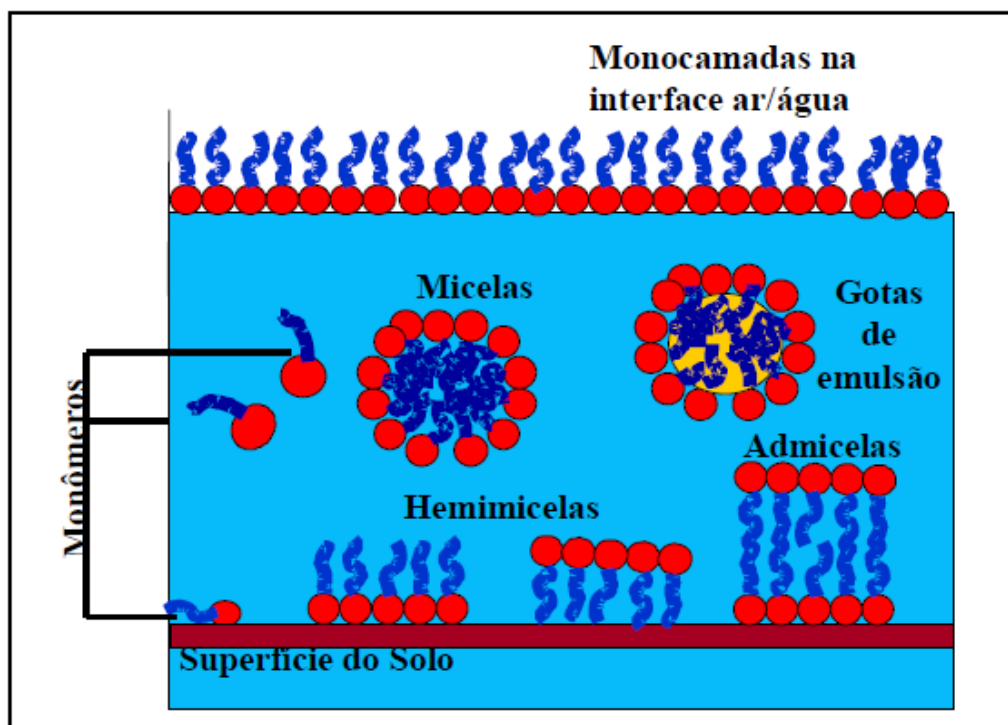


Figura 2.10. Formação da CMC (MILLIOLI, 2009).

A possibilidade de formação dessas micelas num sistema composto de solo/água/óleo é mostrada na Figura 2.11. Quando pequenas concentrações de surfactantes são adicionadas ao sistema solo/água, parte das moléculas (monômeros) é adsorvida pelas partículas do solo e o restante forma uma monocamada na interface ar/água, resultando na redução da tensão superficial. Quando a concentração está acima da CMC, os monômeros se agregam formando micelas com duplas camadas de moléculas de surfactantes (admicelas) à superfície do solo, sendo que as moléculas de surfactantes que estão à superfície do solo também ocasionam a redução da tensão interfacial, melhorando a superfície de contato entre as fases aquosa e sólida. Quando há compostos orgânicos hidrofóbicos presentes neste meio, dependendo da concentração do surfactante, há também formação de gotas de emulsão (OU, 2000; HAIGH, 1996)



**Figura 2.11.** Comportamento de um surfactante em sistema solo/água/óleo (OU, 2000).

○ **Adsorção:**

A adsorção do surfactante à superfície (interface líquido/ar) depende da concentração do mesmo na solução. A Figura 2.12 mostra o efeito do aumento da concentração do surfactante em solução hidrofílica ou hidrofóbica. Em baixas concentrações (I e II), as moléculas de surfactante se distribuem na superfície, ficando paralelamente orientadas. Com o aumento da concentração de surfactante (III) diminui a área disponível em relação ao número de moléculas e, conseqüentemente, tem início uma ligeira ordenação das mesmas em relação à superfície. A orientação vai depender da natureza da superfície hidrofílica ou hidrofóbica. Na concentração IV, conhecida como micelar crítica (CMC), há formação de uma camada unidirecional (PORTER, 1994).

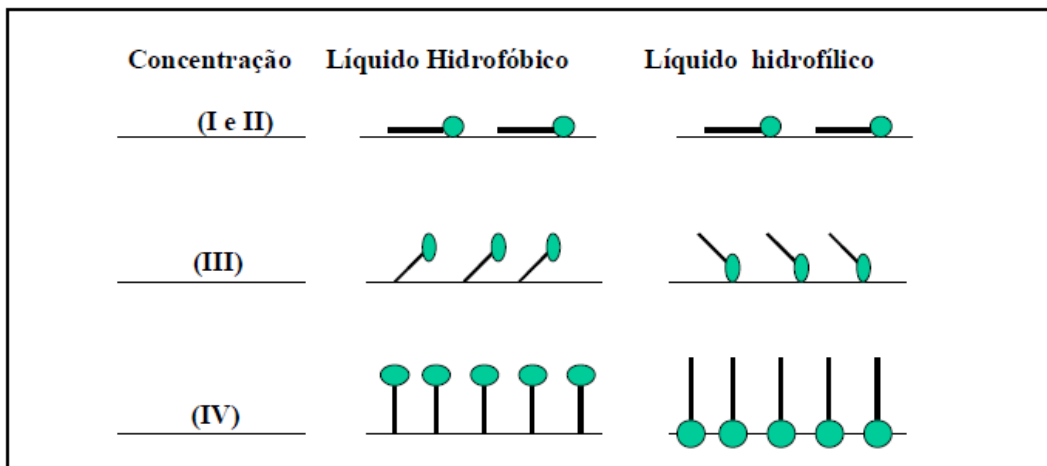


Figura 2.12. Adsorção em diferentes concentrações. Fonte (PORTER, 1994).

○ **Solubilidade**

A solubilidade é uma das propriedades mais importantes de um surfactante, estando diretamente relacionada ao tamanho do grupo hidrofóbico ou hidrofílico. Para um mesmo grupo hidrofílico, o aumento do grupo hidrofóbico causa o aumento do peso molecular do

surfactante que, por sua vez, torna-se menos solúvel em água. Similarmente, à medida que se aumenta o grupo hidrofílico, para um mesmo grupo hidrofóbico, o surfactante torna-se mais solúvel em água. Numa temperatura muito baixa, os surfactantes permanecem, principalmente, numa forma cristalina e insolúvel. À medida que a temperatura aumenta, cada vez mais moléculas de surfactantes permanecem em solução até que a concentração do surfactante alcance a CMC. Neste ponto existe, predominantemente, a forma micelar numa determinada temperatura. Dessa forma, a temperatura na qual um monômero alcança a CMC é chamada de temperatura micelar crítica (TMC). Nesta temperatura todas as três fases, a saber: monômero, cristalina e micelar estão em equilíbrio, correspondendo ao ponto Kraft (BHAI, 2001). O ponto de turvação corresponde à temperatura na qual a solução de surfactante torna-se turva. Este fenômeno ocorre quando surfactantes, não iônicos ou anfóteros, em concentrações acima da CMC são aquecidos. Na temperatura chamada de temperatura micelar crítica (TMC) ocorre separação das duas fases, uma pobre em surfactante e a outra rica. Conhecer o ponto de turvação é importante para determinar a estabilidade da amostra para seu armazenamento. Características dos surfactantes como agentes molhantes, espumantes, dispersantes, entre outros exemplos, podem ser modificadas quando estes produtos são utilizados em temperaturas muito abaixo ou muito acima do ponto de turvação (NASCENTES *et al.*, 2002). A Figura 2.13 mostra como determinar o ponto Kraft e o ponto de turvação para surfactantes.

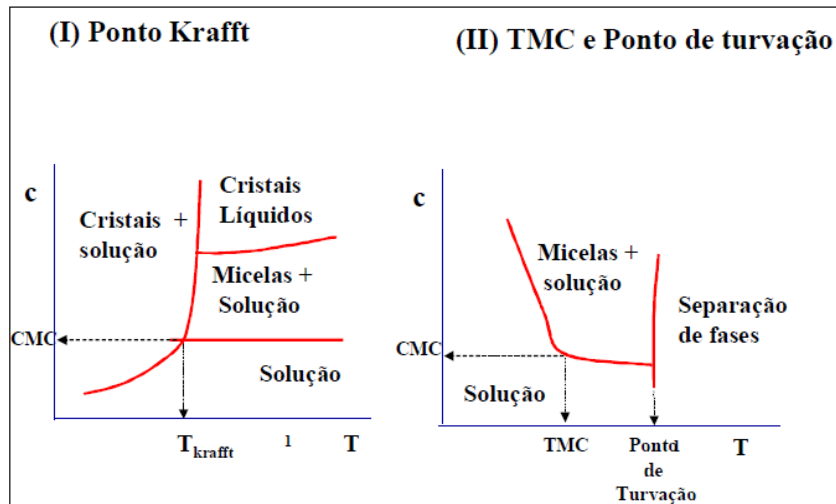


Figura 2.13. Ponto Kraft e ponto de turvação para surfactantes (MILLIOLI, 2009).

○ **Efeito umectante**

Os surfactantes são moléculas anfipáticas, isto é, possuem na mesma estrutura duas regiões de polaridade opostas: uma polar (ou hidrofílica) com afinidade pela água e outra apolar (ou hidrofóbica) com afinidade por outros solutos, fazendo com que a tensão superficial entre superfícies (água/óleo, água/sólido, água/ar etc) seja reduzida (FARIAS *et al.*, 2006). Um dos efeitos importantes da utilização dos surfactantes seria o efeito umectante ou na promoção de molhabilidade. Assim, pode-se concluir que quanto menor a tensão superficial, maior a facilidade para um líquido se espalhar (SILVA *et al.*, 2003). Os umectantes têm sido adicionados ao sistema bentonita-água para interagir com as partículas de argila, de acordo com sua característica iônica (aniônicos e catiônicos) ou não-iônica. Os umectantes iônicos induzem interações eletrostáticas, enquanto os umectantes não-iônicos são adsorvidos na superfície por interações estéricas. As moléculas de umectantes podem

atrair ou repelir as partículas de argila e penetrar entre as camadas, podendo assim aumentar ou diminuir a estabilidade do sistema (PIRES, 2002 *apud* MILLIOLI 2009).

#### ○ **Detergência**

A detergência é uma das maiores aplicações dos surfactantes e é um processo de remoção de uma substância indesejável de uma superfície sólida, geralmente com aplicação de uma força mecânica na presença de uma substância química como um surfactante (KISSA, 1981; PORTER, 1994). O efeito de detergência envolve uma série de fenômenos que atuam de modo a remover partículas oleosas. Existem muitas condições físico-químicas que se destacam neste processo, tais como: temperatura, presença de eletrólito, dureza da água, ação mecânica e tempo, tipo de substrato, tipo e concentração do surfactante. Além destas, outras condições como solubilidade, balanço hidrofílico/lipofílico (HBL), tensão interfacial, CMC, e efeitos umectante e espumante são decisivos para o processo de detergência. Todas essas propriedades e condições demonstram a complexidade deste processo. Às vezes, por melhor que seja o surfactante empregado, um destes parâmetros pode impedir que o seu efeito seja destacado, tornando sua utilização inadequada (PORTER, 1994; *et al* MILLIOLI 2008).

#### **2.4.3.4) Aplicação dos surfactantes na remoção, limpeza e recuperação de hidrocarbonetos.**

Na maioria dos casos de contaminação, os resíduos e as frações de óleos pesados, devido à sua alta viscosidade, sedimentam no fundo de tanques de estocagem originando a formação

de depósitos sólidos que não podem ser removidos através do bombeamento convencional. A remoção desses compostos do fundo dos tanques requer lavagem com solventes ou limpeza manual, onde ambas as técnicas são demoradas e dispendiosas, e inclusive com alto grau de periculosidade. Além disso, estas técnicas deixam grandes volumes de resíduos sólidos contaminados com óleo a serem dispostos. Um processo alternativo de limpeza consiste no uso de biossurfactantes e/ou surfactantes que promovem a diminuição na viscosidade e a formação de emulsões óleo em água (O/A), facilitando o bombeamento. Posteriormente este óleo ainda pode ser recuperado através de quebra de emulsões (PASTORE, 2002).

Uma outra forma de obtenção dessa limpeza, seria utilizar os surfactantes produzidos por micro-organismos (biossurfactantes). Os microrganismos podem produzir surfactantes, ocasionando a redução da tensão interfacial do sistema óleo/água de produção, que por sua vez provoca a redução das forças capilares que impedem a movimentação do óleo através dos poros da rocha. Além disso, os surfactantes podem auxiliar na emulsificação dos filmes de óleo depositados nas rochas.

Os acidentes com derramamento de óleo têm causado muitos problemas ecológicos e sociais. A fim de favorecer a regeneração das áreas impactadas tem sido adotado o emprego de surfactantes químicos e/ou biológicos como auxiliares no tratamento biológico. A utilização destes compostos promove o aumento da interação superficial de sistemas água/óleo, acelera a degradação microbiana de vários hidrocarbonetos em solos ou em águas e promove a dessorção de compostos orgânicos em solo (MULLIGAN *et al.*, 2001; KINGSLEY *et al.* 2004). Tem-se utilizado os surfactantes e/ou biossurfactantes na biorremediação de solos contaminados por óleo cru para disponibilizar os hidrocarbonetos

para a ação dos microrganismos ou ainda disponibilizá-los para aplicação de outras técnicas como a eletrocinese (KARAGUNDUZ 2007, PARK 2006, YUAN 2007), pois os surfactantes aumentam a solubilidade dos hidrocarbonetos em sistemas aquosos. Devido às características de cada solo, os hidrocarbonetos podem ser adsorvidos na matriz do solo, dificultando a remediação dessas áreas. A ação dos surfactantes, portanto, é a disponibilização dos compostos orgânicos e, conseqüentemente, a otimização dos processos já conhecidos de remoção destes compostos dos solos.

A etapa limitante na remediação de solos contaminados por compostos orgânicos é a baixa disponibilidade de alguns hidrocarbonetos, seja por estarem sorvidos na matriz do solo, ou por possuírem baixa solubilidade em sistemas aquosos, ambos impedindo a mobilidade de moléculas quando submetidos a correntes elétricas, ou ainda impedindo o ataque microbiano, quando utilizadas técnicas de biorremediação. Os surfactantes podem aumentar a disponibilidade desses compostos pelo aumento da solubilidade em sistemas aquosos e, também, pelo aumento da superfície de contato através de uma emulsão estável.

A melhora tanto em termos de transporte, como em processos de biodegradação em solos contaminado com óleo cru, pode ser vista, principalmente, através da dessorção do óleo cru sorvido no solo e pelo aumento da solubilidade dos mesmos quando surfactantes são utilizados em concentrações iguais ou superiores ao valor de CMC(Concentração Micelar Crítica) de cada um (OU,2000).

DESCHÊNES e colaboradores (1996) avaliaram o efeito de 2 surfactantes (um químico e um biológico) num solo contaminado por um longo período com HPAs. O surfactante químico era o SDS e o biológico era produzido por *pseudomonas aeruginosas*. Os surfactantes foram adicionados ao solo a cada duas semanas numa concentração de 10,



100 e 500 mg/kg de solo. Após 45 dias de ensaios de biodegradação, os autores observaram que os HPAs com três anéis foram quase totalmente biodegradados quando se utilizaram as concentrações de 100 e 500 mg/kg, principalmente quando se utilizou o SDS. Para os HPAs de 4 anéis foi sugerida a degradação preferencial dos surfactantes, já que não se observou diminuição na biodegradação dos HPAs.

PARK e colaboradores (2006) conduziram ensaios utilizando a combinação de surfactantes e técnica eletrocinética para remoção de fenantreno do solo. Nesse estudo foram avaliados três diferentes tipos de tensoativos: SDS (dodecil sulfato de sódio), Brij30(polioxietileno-4-lauril éter) e APG (alquil poliglucosídeo). A média de quantidade de fenantreno removido do solo foi de 75,1%. A diferença entre os surfactantes ficou por conta de diferenças de EOF (Fluxo eletrosmótico acumulado) e algumas mudanças de pH contornadas com soluções tampão.

TRAN e colaboradores (2009) também conduziram ensaios utilizando a combinação de surfactantes e técnica eletrocinética. O grupo orgânico nesse estudo foi dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). A taxa de remoção ficou em aproximadamente 60 % quando utilizado surfactante como o SDS, e ciclodextrinas.

MILLIOLI e colaboradores (2009) avaliaram a potenciabilidade da utilização de surfactantes na biorremediação de solo contaminados com óleo cru. Nos ensaios de caracterização dos surfactantes, os que mais se destacaram foram o SDS e o JBR210. Com adições de 4g/kg de solo houve uma remoção de 50% de TPH.

Esses estudos demonstram que a adição de surfactantes aumenta a disponibilidade dos hidrocarbonetos para permitir um melhor transporte eletrocinético e/ou ataque de microorganismos presentes no solo, melhorando a biodegradação dos mesmos. A melhora

na biodegradação pode ser verificada, principalmente pelo aumento da solubilidade e/ou desorção dos hidrocarbonetos sorvidos no solo e a difusão facilitada dos hidrocarbonetos da fase sólida para a fase líquida.

Resalta-se ainda que as interações entre surfactantes e óleo cru; surfactantes e os componentes do solo e entre surfactantes e os microorganismos devem ser investigadas, sendo que a toxicidade da adição desses agentes remediadores é extremamente importante para prever o impacto da adição dos mesmos ao meio ambiente

Esse trabalho vem a acrescentar, pois reuni a técnica do transporte eletrocinético e o uso de surfactante para disponibilizar os contaminantes orgânicos presentes em solos argilosos.

## CAPÍTULO 3-MATÉRIAS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os métodos adotados para a caracterização do solo, o óleo utilizado na contaminação, o surfactante escolhido, as características das células eletrocinéticas, a metodologia dos ensaios, o sistema de aquisição de dados, e as metodologias de análise das amostras após os ensaios.

### 3.1)Materiais:

#### 3.1.1) O Solo

O solo utilizado nessa pesquisa foi retirado da área da Estação Rádio da Marinha no Rio de Janeiro, conhecido como Sarapuí II (JANUZZI, 2009). O campo situa-se na margem esquerda do rio Sarapuí, a cerca de 1,5 km de Sarapuí I (Figura 3.1).

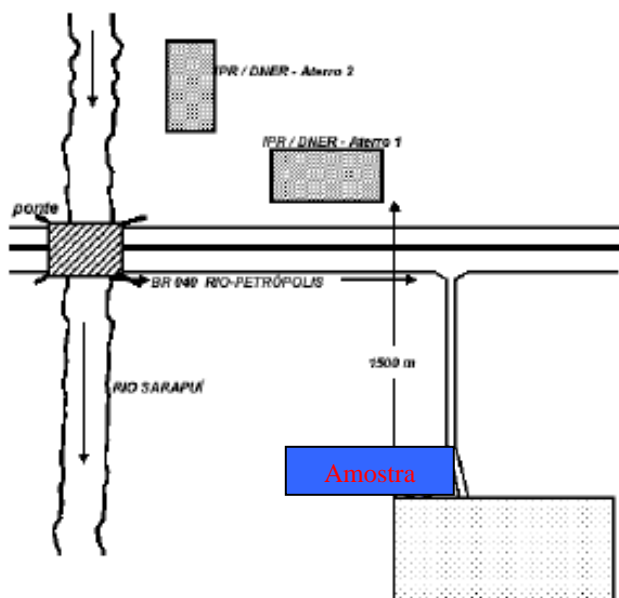


Figura 3.1. Localização da área de retirada das amostras (Adaptada de JANUZZI, 2009).

O material foi coletado nos meses de agosto e setembro de 2009. Foi utilizada amostragem deformada com uma cavadeira como ferramenta e as amostras eram coletadas a uma profundidade de aproximadamente de até 1,20 m (Figura 3.2). O solo era imediatamente colocado em sacos, identificado e transportado para o laboratório de Geotecnia-UFRJ. Foram coletados aproximadamente 650 kg de solo. Já no laboratório o solo era retirado dos sacos, passado em peneira 10 para retirada de raízes, folhas, pedregulhos e qualquer material que pudesse promover caminhos preferenciais de fluxo, quando o solo fosse submetido aos ensaios. O solo era também homogeneizado e posteriormente colocado em bombonas com capacidade de aproximadamente 80 kg, para armazenamento em câmara úmida.



Figura 3.2. Retirada de amostras em Sarapuí

### 3.1.2) Óleo:

O óleo, procedente de campo de produção terrestre, utilizado para contaminação das amostras foi cedido pela Petrobrás, e devido às normas da empresa, não foram cedida suas propriedades. Uma amostra foi submetida à caracterização e o óleo foi considerado como parafínico, possuindo baixo teor de enxofre e nitrogênio (Tabela 3.1). Um perfil cromatográfico dessa amostra está apresentado na Figura 3.3.

Tabela 3.1. Caracterização do óleo parafínico

Componentes	Teor (%)
Enxofre	0,44%
Carbono	88,1%
Hidrogênio	11,9%
Nitrogênio	< 0,3% <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Abaixo do limite de detecção

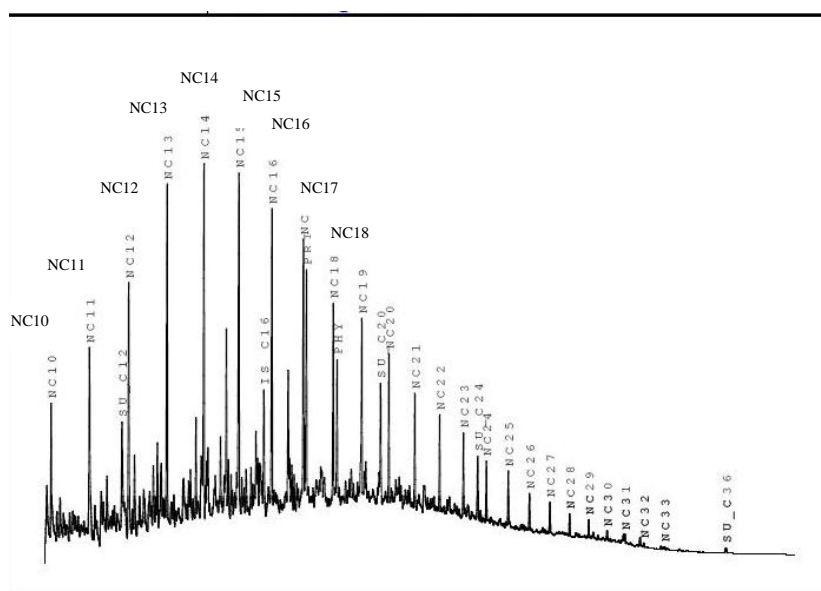


Figura 3.3. Perfil cromatográfico do óleo cru

Observando-se a Figura 3.3 é possível observar a predominância de hidrocarbonetos parafínicos de 13 a 17 carbonos. Os ensaios cromatográficos realizados utilizaram o cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama, modelo CG-17A da Shimadzu, e cromatógrafo gasoso acoplado com espectrômetro de massa, modelo CP-5000 da Shimadzu.

### 3.1.3) Surfactantes:

Foi utilizado um surfactante disponível no comércio da marca VETEC, quimicamente sintetizado, o dodecil sulfato de sódio (SDS), também denominado lauril sulfato de sódio de fórmula  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  (Figura 3.4). É um surfactante aniônico produzido pela [esterificação](#) de [ácido sulfúrico](#) com [dodecanol](#) (álcool láurico,  $C_{12}H_{25}OH$ ) seguido pela neutralização com [carbonato de sódio](#). A molécula possui um ramo de carbono ligado a um grupo sulfato dando a esta características anfipáticas.

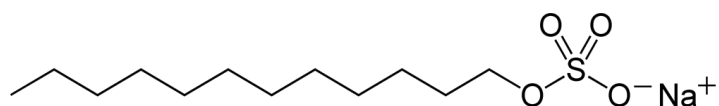


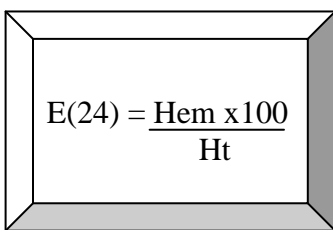
Figura 3.4. Molécula de SDS

O SDS foi escolhido após revisão bibliográfica na literatura disponível (OBERBREMER, 1990; BECKER, 1999, MAIER & SOBERON-CHAVEZ,2000; KINGSLEY ET AL 2004, MILLIOLI, 2009).

O surfactante foi caracterizado quanto à eficiência da dessorção do óleo no solo, a DMC(diluição micelar crítica), índice de emulsificação, biodegradabilidade no solo e na fase aquosa. Estes ensaios de caracterização foram baseados na revisão de MILLIOLI 2009. Os testes de índice de emulsificação e o de dessorção do óleo no solo foram repetidos para efeitos de comparação e verificação com a literatura consultada. Esses ensaios foram realizados no laboratório de Química analítica na Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- **Índice de emulsificação dos surfactantes:**

O índice de emulsificação foi feito conforme metodologia proposta por COOPER & GOLDENBERG (1987) no setor de análises físico-químicas no laboratório de Geotecnia da COPPE . Foram adicionados 6 mL de querosene em 4 mL de diferentes concentrações de surfactante, variando de 5 a 25mg/mL em tubo de ensaio. Agitou-se em vortex por 2 min. Após a agitação os tubos ficavam em repouso por 24 h. Determinou-se a altura do líquido total e a altura da camada emulsionada com o cálculo a seguir:


$$E(24) = \frac{Hem \times 100}{Ht}$$

Onde, Hem =altura da camada emulsionada e Ht= Altura total de líquido.

- **Dessorção do óleo:**

Para esse teste o solo foi aquecido para eliminação das frações voláteis. Foi mantido em estufa à 50° durante 24 horas. A concentração do surfactante foi estabelecida de acordo com os valores de DMC consultados em literatura. Estes ensaios foram realizados em erlenmeyers onde se adicionou cerca de 10 g de solo e 100 mL de solução. Após agitação as amostras eram centrifugadas e o sobrenadante descartado. Então realizou-se análise de óleos e graxas para verificar o teor de óleo residual. O ensaio foi conduzido no laboratório de Geotecnia e as análises de óleos e graxas num laboratório particular.

### **3.2) Análises físicas do solo:**

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

Os valores do limite de liquidez ( $w_L$ ), limite de plasticidade ( $w$ ), índice de plasticidade(IP), a densidade real dos grãos ( $G_S$ ), umidade natural do solo ( $w$ ), foram realizados de acordo com as normas NBR7181(1984), NBR6459(1984), NBR7180(1984), ME093(1994).

### **3.3) Análises físico-químicas do solo:**

Foram realizadas análises do solo, de líquidos coletados e da água intersticial extraída do solo, conforme descrito por SILVEIRA, 2009, para: pH, condutividade elétrica específica



(CEE), potencial redox(Eh), hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), carbono ( $C_{orgânico}$ ), cátions trocáveis 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. As exceções foram às análises de TPH e HPA, realizadas em um laboratório externo pelo método EPA 8015B modificado - Cromatografia Gasosa (GC/FID) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectômetro de massa(CG/EM).

Para o ensaio de capacidade de troca catiônica (CTC) o solo tinha a sua água intersticial extraída, sendo posteriormente lavado com água deionizada. Através desta lavagem tentava-se obter valores de condutividade elétrica da solução intersticial próximos aos valores da condutividade da água deionizada, garantindo-se assim uma menor influência dos íons das soluções intersticiais nos resultados. O solo então era seco ao ar, destorroado e passado em peneira #40.

O potencial redox (Eh) foi determinado por potenciômetro, Analion, PM-606F, com eletrodo de platina modelo ROX674. A condutividade elétrica equivalente (CEE) foi determinada através de condutímetro, marca Analion, modelo C-701.

O quadro a seguir resume os procedimentos dos ensaios realizados.

Análise	Método / Equipamento
<b>pH das soluções</b>	Determinado através do potenciômetro, marca Analion, modelo PM-606F, com eletrodo de vidro combinado, Analion, modelo V-620
<b>Potencial redox (Eh)</b>	Determinado por Potenciômetro, Analion, PM606F, com eletrodo de platina modelo ROX674
<b>Carbono (Corgânico) no solo</b>	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.
<b>Condutividade elétrica específica (CCE)</b>	Determinada através de condutivímetro, marca Analion, modelo C-701, com célula de condutividade de contante igual a 1cm.
<b>Matéria Orgânica</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).
<b>Cátions Trocáveis</b>	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).

Figura 3.5. Análises realizadas e os métodos e/ou equipamentos utilizados.

### 3.4) Instrumentação e sistema de aquisição de dados:

A Figura 3.6 e 3.7 representam o esquema do sistema eletrocinético 1 D e 3 D e o conjunto: aquisição de dados e programa ambiental durante o ensaio.

Nesta pesquisa foram monitorados continuamente e registrados através de sistema de aquisição automática de dados os seguintes parâmetros:

- Diferença de potencial elétrico aplicada pela fonte; Corrente elétrica entre os eletrodos(apenas célula 1D); Potencial elétrico em três pontos da amostra de solo; Temperatura do ambiente e da amostra; pH no anólito.

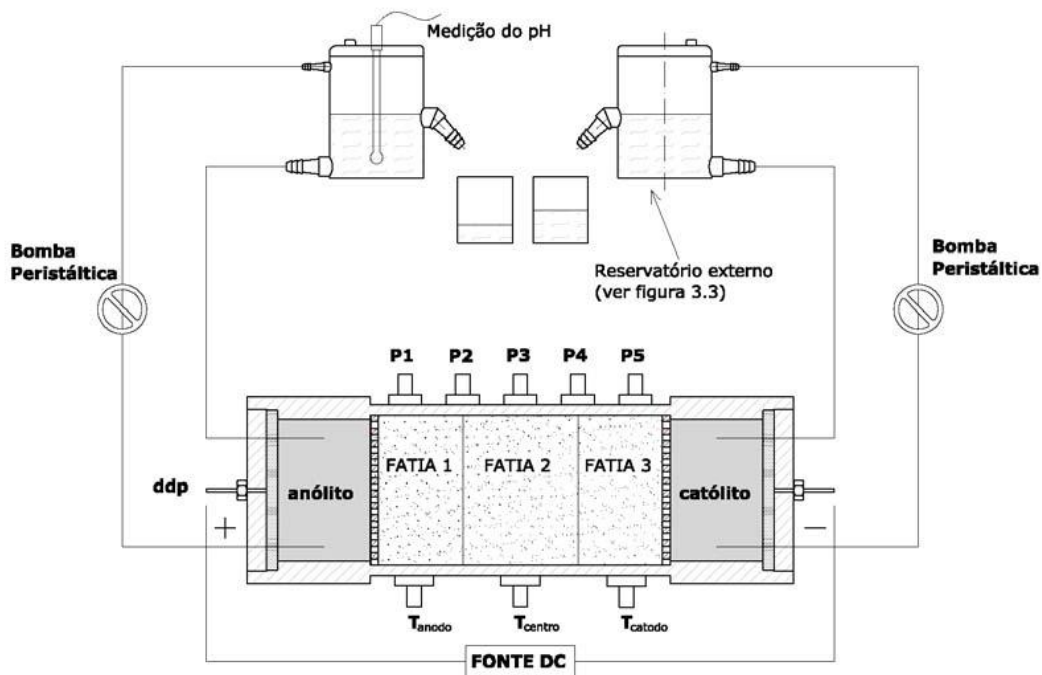


Figura 3.6. Esquema de funcionamento da célula 1 D (DEOTTI 2005)

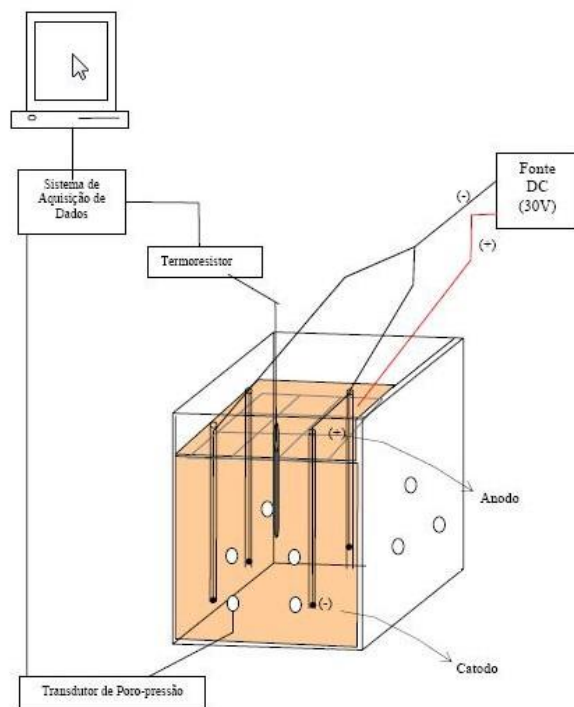


Figura 3.7. Esquema do Sistema Eletrocinético 3 D – Vista em Perspectiva (SILVEIRA,2009)

- **Temperatura:**

A temperatura da amostra foi monitorada nos ensaios 3D através de termoresistores PT100 simples com 6mm de diâmetro e 10cm de comprimento, Marca IOPE inseridos no solo . Os termoresistores possuem faixa de leitura de 0 a 100° C. Antes do início dos ensaios os termoresistores foram calibrados e as curvas estão apresentadas nos gráficos a seguir. Para a temperatura ambiente foi utilizado um termômetro Western Mod. TR 34 nos ensaios 1D e 3D.

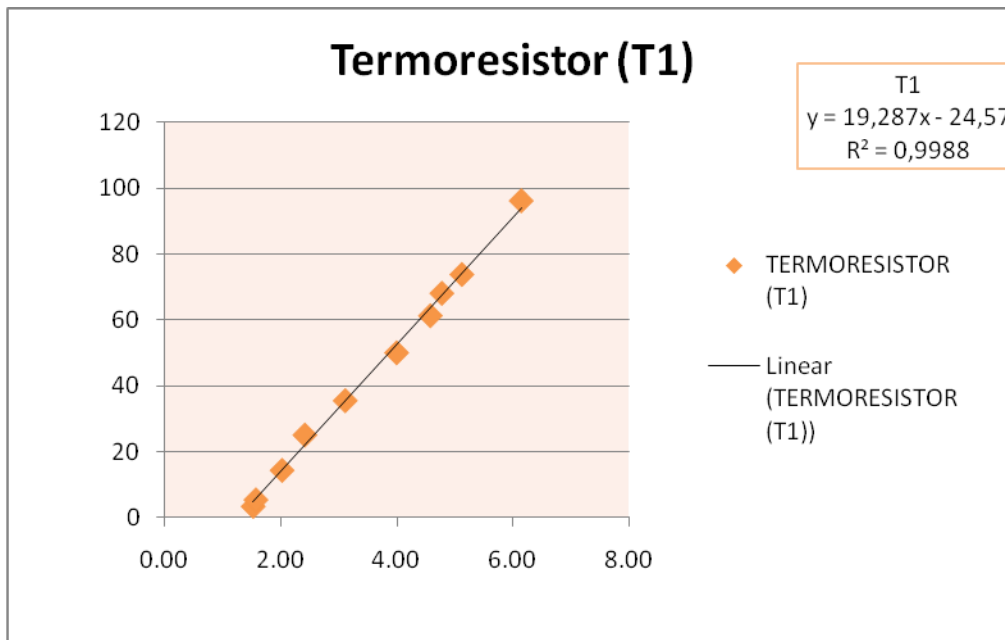


Figura 3.8. Curva de calibração do termoresistor 1 do sistema de aquisição de dados 3D.

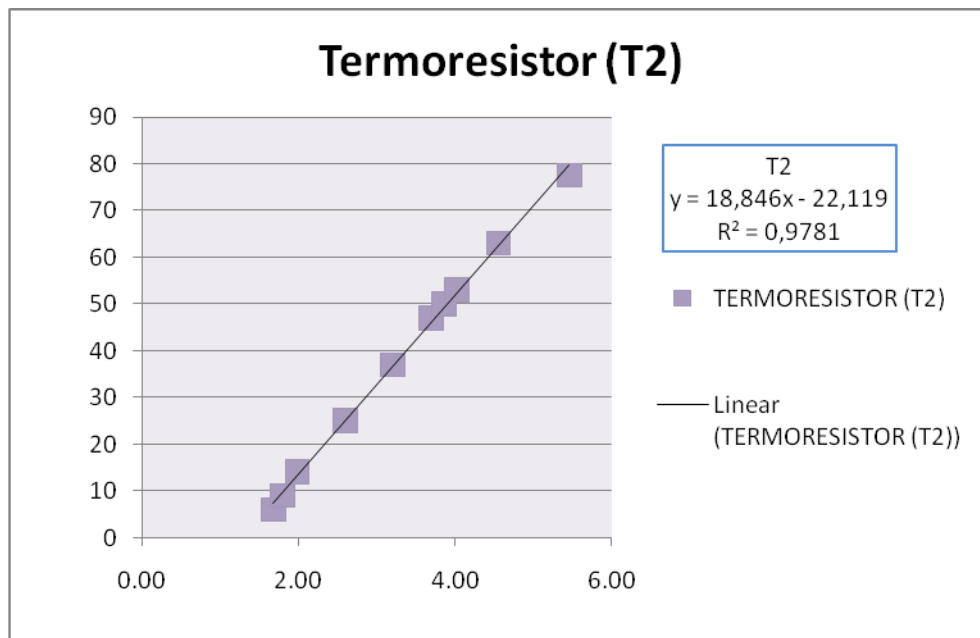


Figura 3.9. Curva de calibração do termoresistor 2 do sistema de aquisição de dados 3D.

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° C marca MINIPA, modelo MT-525. A temperatura dos ensaios 1D na amostra não pode ser medida devido a problemas no termostato disponível no laboratório.

- **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 3,5cm de comprimento e 1,5mm de diâmetro inseridos na superfície da amostra em três pontos. O titânio foi escolhido devido à sua alta resistência mecânica e também à corrosão. A corrente é medida colocando-se no circuito um resistor de pequena e conhecida resistência, para o qual é medida a perda de potencial elétrico. A corrente é determinada pelo programa, que divide a ddp medida entre os pólos do resistor pelo valor conhecido de sua resistência ( $I=V/R$ ). Como a corrente é constante em todo o circuito, a corrente medida nesse ponto representa a corrente elétrica em todos os pontos do circuito formado.

- **pH**

O pH nos anólitos e católitos foram medidos durante os ensaios com pHmetro de Bancada com CalCheck - Modelo HI 221 para fins de controle de corrosão dos eletrodos.

- **Voltagem a ser aplicada**

Dois tipos de aplicação são mais comumente utilizados: 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. Para o modo corrente constante, a corrente é aplicada e então o que varia é a voltagem. Foi aplicada neste estudo a modalidade de 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 3.10.



Figura 3.10. Fonte de alimentação do sistema (30 V)

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 possui seis canais de entrada cada um para monitorar os parâmetros automaticamente. 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. 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 3.2 representa os canais e os parâmetros monitorados ao longo dos ensaios 1D e 3D.

Tabela 3.2. Canais e os parâmetros Tabela monitorados ao longo dos ensaios.

Canal	Leitura	Unidade
<b>0</b>	temperatura	( $^{\circ}C$ )
<b>1*</b>	corrente	mA
<b>2,3,4</b>	d.d.p aplicada na amostra	Volts(V)
<b>5</b>	d.d.p medida pela Fonte	Volts (V)
<b>6</b>	Não utilizado	-

\*Nos ensaios 3D esse canal não foi utilizado

### 3.5. Metodologia dos ensaios de eletrocinese:

Toda a metodologia dos ensaios eletrocinéticos realizados nessa pesquisa foram baseados nos estudos de SCHIMDT (2004) e DEOTTI (2005) para os ensaios 1D e SILVEIRA(2009) para os ensaios 2D.



### **3.5.1) Contaminação do solo**

Como descrito no item 3.1.1 o solo utilizado na pesquisa foi retirado da região denominada Sarapuí II, localizada nas proximidades das margens do rio Sarapuí. Entretanto, não é uma área com contaminação de derivados de petróleo e, portanto tornou-se necessário a contaminação do solo em laboratório. Foi utilizado óleo cru cedido pela Petrobrás, como também descrito anteriormente no item 3.1.2. Para definição da quantidade de óleo para esse estudo consultou-se a legislação CONAMA – Resolução 420-2009, embora esta não descreva os dezesseis HPAs listados pela USEPA e definidos como foco de estudo. Consultando outras bases ambientais definiu-se um valor de contaminação de 10.000ppm/10.000mg/kg ou 10g/kg de solo(em massa seca).

Definida a quantidade de óleo pesava-se por vez 10 kg de solo e adicionava-se 100g de óleo cru. O óleo era misturado ao solo manualmente e após homogeneização era transferido para bombonas e armazenado em câmara fria por no mínimo 96 horas para estabilização. Após esse processo o solo ficava armazenado e coletava-se amostras para controle de umidade.

### **3.5.2) Ensaios 1 D:**

Foram realizados ensaios preliminares na célula eletrocinética 1D com o intuito de extrapolação dos dados para os reservatórios 3D e avaliação da técnica com utilização de surfactante no lugar de soluções nutritivas avaliadas nos estudos anteriores. 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 3.3 representa um resumo dos ensaios realizados.

Tabela 3.3. Ensaio eletrocinéticos realizados na célula 1D

Ensaio	Duração	Amostras	Solução
<b>EK1</b>	48 horas	Solo sarapuí	2g NaCl /L
<b>EK2</b>	48 horas	Solo sarapuí	2g NaCl /L
<b>EK3</b>	48 horas	Solo sarapuí	2g NaCl /L
<b>EK4</b>	48 horas	Solo sarapuí	2g NaCl/ 100mg/kg de solo de SDS
<b>EK5</b>	48 horas	Solo sarapuí	2g NaCl/ 100mg/kg de solo de SDS
<b>EK6</b>	48 horas	Solo sarapuí	2g NaCl/ 100mg/kg de solo de SDS
<b>EK7</b>	48 horas	Solo sarapuí	2g NaCl/ 500mg/kg de solo de SDS
<b>EK8</b>	48 horas	Solo sarapuí	2g NaCl/ 500mg/kg de solo de SDS
<b>EK9</b>	48 horas	Solo sarapuí	2g NaCl/ 500mg/kg de solo de SDS

As soluções e suas concentrações introduzidas nos eletrólitos foram escolhidas baseadas nos estudos de SCHMIDT (2004), DEOTTI (2005) e MILLIOLI (2009), assim como os parâmetros físicos dos ensaios. Em todos os ensaios foi introduzida a solução de cloreto de sódio (2g/L) para a recirculação dos eletrólitos (catodo e anodo). Esta concentração foi

baseada nos estudos de DEOTTI (2005) já que não havia a necessidade de uma reprodução salina do local de retirada da amostra. Imediatamente após o início do ensaio a solução com surfactante foi introduzida no catodo. Nos ensaios EK4, EK5 e EK6 foi introduzida uma solução de SDS de 100mg/kg de solo enquanto que nos ensaios EK7 e EK8 e EK9 foi introduzida uma solução de 500mg/kg de solo.

O procedimento do ensaio foi baseado nos estudos anteriores de SCHMIDT (2004). A amostra de solo foi misturada mecanicamente com água destilada em uma bandeja até atingir um teor de umidade suficiente para a moldagem facilitada do corpo de prova. 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 3.11).



Figura 3.11. Etapas de preparo da amostra na sequência homogeneização, moldagem do corpo de prova, corpo de prova finaliza

O conjunto parte central da célula + mistura era pesado após o seu preenchimento com um volume pré-estabelecido. A avaliação da repetibilidade das condições iniciais das amostras foi realizada através da pesagem do corpo de prova após sua compactação, medição da umidade, determinando-se assim a densidade ( $\rho_t$ ), o índice de vazios ( $e$ ), e o grau de saturação(S) do mesmo. Os dados relativos a esses dados estão apresentados na tabela 3.4 a seguir.

Tabela 3.4. Parâmetros físicos das amostras antes dos ensaios

<b>Ensaio</b>	<b>Solução</b>	<b>Peso do CP (g)</b>	<b><math>\omega</math> %</b>	<b><math>\rho_t</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho_d</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>n</b>	<b>e</b>	<b>S %</b>
<b>EK1</b>	NaCl	987,9	124,7	1,36	0,57	0,73	2,88	103,0
<b>EK2</b>	NaCl	897,8	123,8	1,36	0,57	0,73	2,88	100,1
<b>EK3</b>	NaCl	913,5	124,5	1,35	0,57	0,73	2,90	101,3
<b>EK4</b>	SDS 100mg	981,4	119,3	1,36	0,57	0,73	2,90	99,4
<b>EK5</b>	SDS 100mg	899,4	123,2	1,36	0,58	0,72	2,90	99,8
<b>EK6</b>	SDS 100mg	943,1	122,1	1,35	0,58	0,70	2,87	99,8
<b>EK7</b>	SDS 500mg	963,0	118,3	1,35	0,57	0,73	2,87	97,4
<b>EK8</b>	SDS 500mg	907,8	117,8	1,35	0,57	0,74	2,81	101,1
<b>EK9</b>	SDS 500mg	917,8	119,3	1,36	0,57	0,73	2,88	102,9

Uma observação pertinente nesse estudo são os valores de saturação com um erro acima dos 3% tolerável. Possivelmente os valores calculados variaram devido à heterogeneidade

das amostras. Alguns valores dependem de uma maior homogeneidade das amostras e provavelmente não se tenha alcançado tal fator.

Após o corpo de prova ser moldado, a célula eletrocinética era montada e os eletrólitos preenchidos com uma solução de surfactante nas concentrações pré-estabelecidas anteriormente. As figuras 3.12 e 3.13 ilustram as etapas de finalização da montagem da célula e de um ensaio em funcionamento.

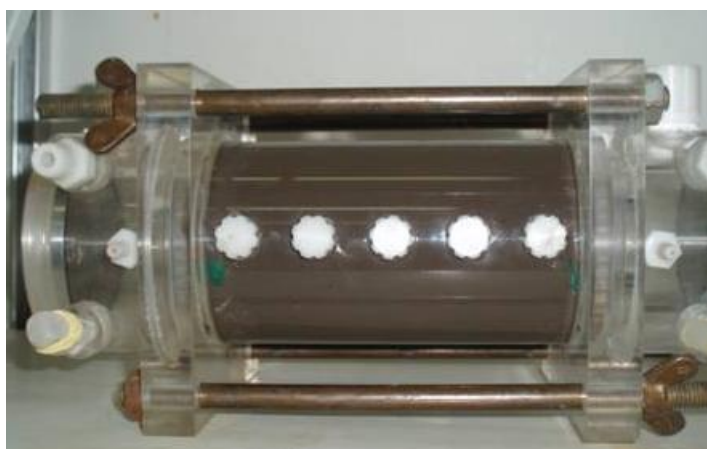


Figura 3.12. Célula 1D finalizada

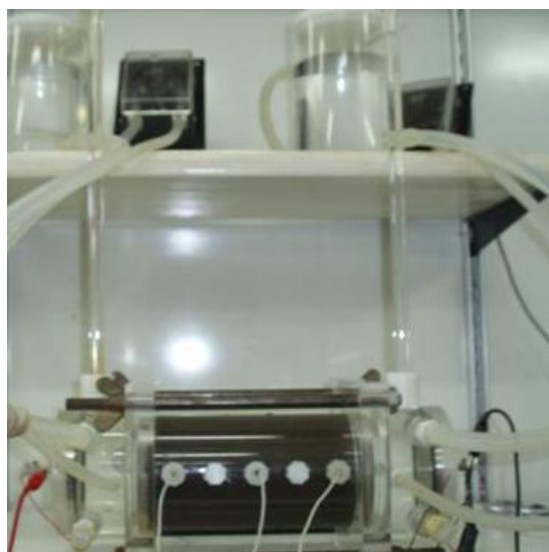


Figura 3.13. Ensaio 1 D em funcionamento

O sistema de aquisição de dados ligado a célula eletrocinética permite monitorar simultaneamente diversos parâmetros ao longo do tempo, conforme já descrito citado anteriormente. Alguns parâmetros foram fixados para todos os ensaios, e são descritos a seguir:

- Voltagem aplicada de 10V. Tal voltagem foi escolhida com base nos resultados obtidos por SCHMIDT (2004), com a intenção de minimizar o trincamento da amostra.
- Tempo de duração dos experimentos de 48h. Tempo suficiente para a estabilização ou suficiente para identificação da tendência dos parâmetros eletrocinéticos.

Nesse estudo especificamente foram monitorados parâmetros elétricos (corrente e voltagem). O potencial elétrico foi monitorado em apenas três pontos ao longo da amostra de solo. O pH foi medido em intervalos de tempo pré estabelecidos e nos eletrólitos foi medido manualmente em tempos pré-determinados. Também foram realizadas análises químicas dos líquidos dos eletrólitos. Após as 48 horas de ensaio a fonte e o programa de aquisição eram desligados, os reservatórios esvaziados e os líquidos recolhidos para análises posteriores. O corpo de prova então é retirado da cápsula e dividido em três fatias para posteriores análises de HPA e TPH. As fatias eram separadas como fatia 1 ( próxima ao anodo) fatia 2 ( parte central da amostra) e fatia 3 (próxima ao catodo) (Figura 3.14). Essas amostras fatiadas eram homogeneizadas separadamente e levadas para a realização das análises de pH, umidade, TPH e HPA. A medição de HPA e TPH foi feita na água intersticial através da extração em prensa eletrônica com velocidade controlada para cada amostra utilizando uma prensa automática.



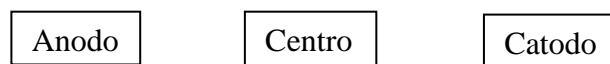


Figura 3.14. Esquema das fatias retiradas após o ensaio

As análises foram realizadas em duas etapas diferentes. As amostras eram coletadas antes do início dos ensaios e após o término dos ensaios.

### 3.5.3) Ensaio 3 D

O modelo físico 3 D foi desenvolvido por SILVEIRA (2009) e seguiu os seguintes critérios para sua execução.

- ✓ As dimensões do modelo físico tentam representar a aplicação do campo elétrico em escala tridimensional (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.

O sistema é constituído de três reservatórios que permitem a aquisição de dados simultâneos. Cada reservatório é constituído totalmente de vidro temperado incolor com 10mm 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). 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 3.15).

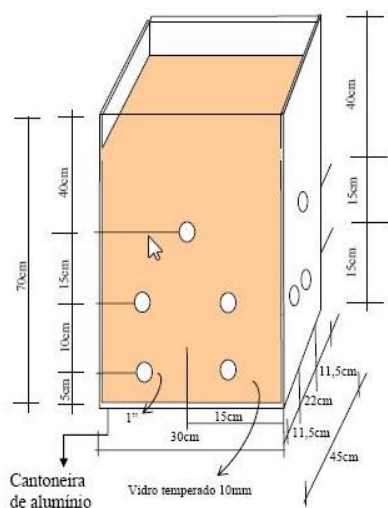


Figura 3.15. Dimensões do projeto da caixa 3 D e imagem de laboratório.

De acordo com SILVEIRA (2009) 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. Os eletrodos utilizados são de aço inox. Esse tipo de material foi escolhido devido à resistência a corrosão e à sua boa condutividade elétrica. O arranjo desses eletrodos também é importante para que se obtenha



um campo mais efetivo. Os eletrodos são de aço inox e têm forma de barras circulares com 6mm de diâmetro e 75cm de comprimento. 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 3.16 mostra os detalhes dos eletrodos e dos poços eletrolíticos.

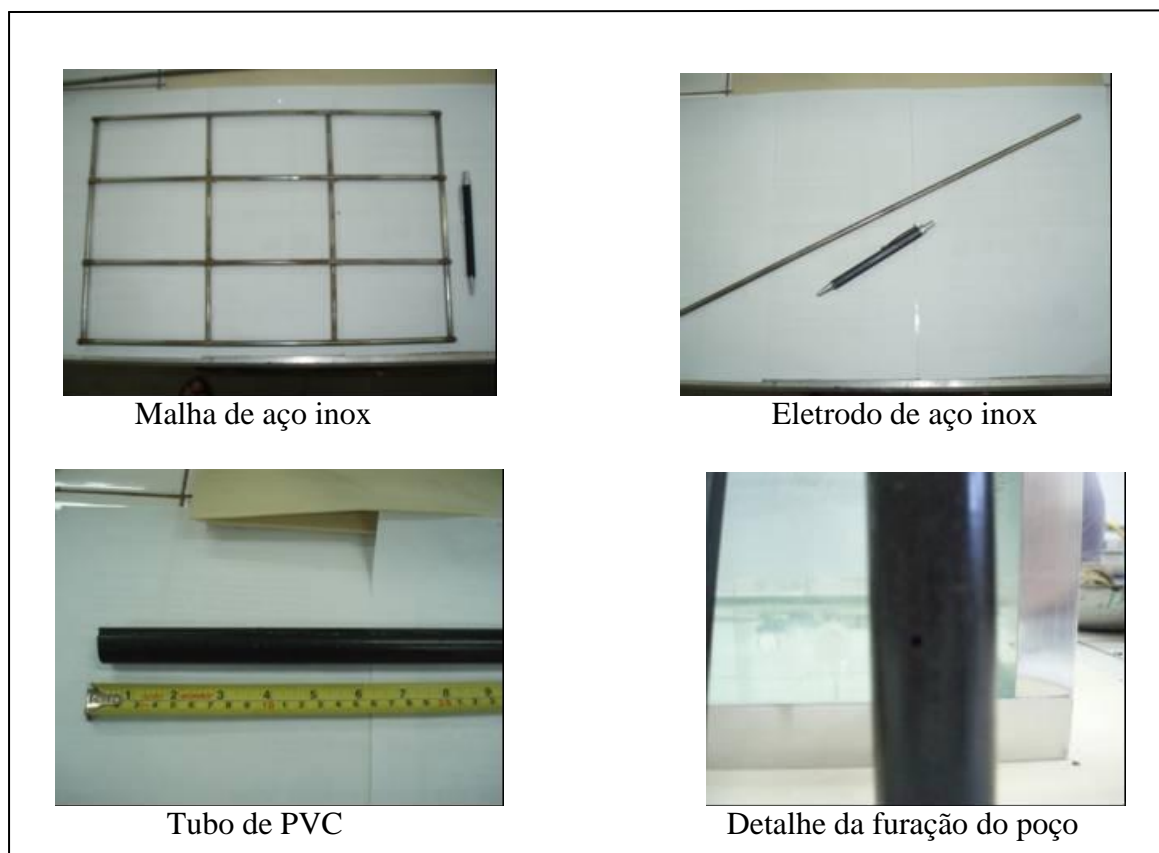


Figura 3.16. Detalhes dos eletrodos e poços eletrolíticos do ensaio 3 D (SILVEIRA, 2009)

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 Figura 3.17 representa essa configuração.

A configuração dos eletrodos foi definida com a finalidade de direcionar o fluxo de íons em uma porção maior de solo buscando uma maior eficiência na distribuição dos nutrientes injetados. As soluções com surfactante foram inseridas nos poços eletrolíticos (catodo) e após a aplicação da d.d.p ocorreu a migração em direção ao anodo (malha) fazendo com que houvesse uma maior abrangência na distribuição dos nutrientes na amostra. A Figura 3.18 representa um esquema do fluxo de íons gerado.

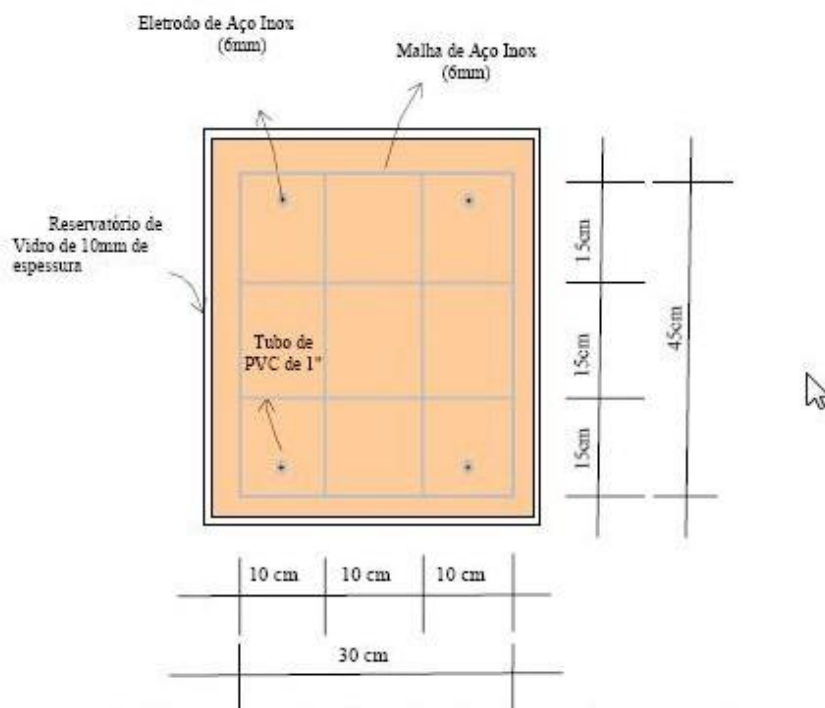


Figura 3.17. Distribuição dos eletrodos e malha no reservatório (SILVEIRA, 2009)

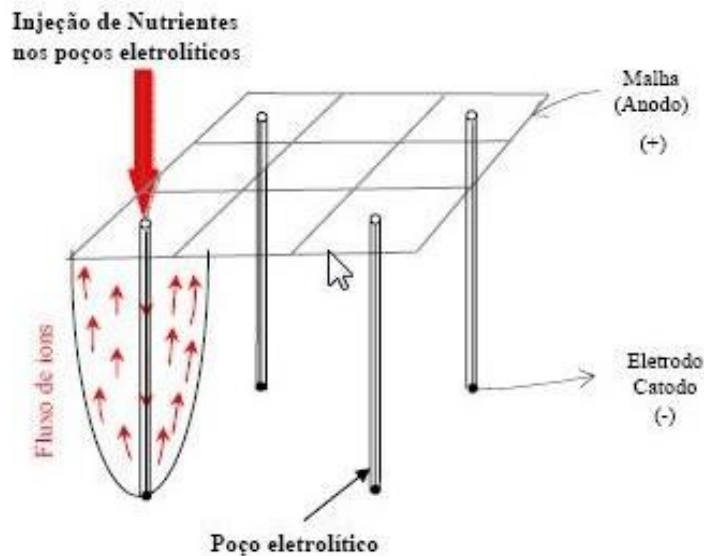


Figura 3.18. Esquema do fluxo de íons gerados( SILVERA, 2009)

Para a execução dos ensaios 3 D foram usados apenas dois dos reservatórios de vidro. O solo era preenchido com o material retirado da região de Sarapuú e possuía uma umidade média de 135 %. Os reservatórios foram preenchidos em camadas de 10 cm onde cada camada foi compactada em estágios através de um soquete com 6,675kg e 30 golpes por camada. O volume de solo para preenchimento do solo foi calculado de acordo com a umidade e a densidade de campo para uma altura de aproximadamente 25 cm. Dessa 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. As condições de campo não necessariamente deveriam ser representadas nesse estudo já que o solo sofreu uma contaminação em laboratório e não representa uma contaminação “*in situ*”.

Não foi possível calcular o grau de saturação, pois não foi determinado o índice de vazios(e) 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(S).

A confecção do corpo de prova seguiu as seguintes etapas:

- Pesagem dos solos e a divisão em sacos de 30 kg para facilitar sua homogeneização.
- Armazenamento (o solo foi armazenado em sacos, os quais foram fechados com intuito de preservar sua umidade inicial).
- Homogeneização da mistura solo + água (a homogeneização ocorreu em 3 etapas com 1 saco de 30kg e 18 litros de água destilada para cada etapa. O peso total da mistura foi de aproximadamente 40kg 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 (Figura 3.19).



Figura 3.19. Camada de solo no reservatório e soquete de compactação

Após a confecção do corpo de prova, foram inseridos os eletrodos dentro de tubos de PVC, os quais serviram de eletrólitos, e a malha que funcionou como anodo (Figura 3.20). A

solução de surfactante e de NaCl foi inserida nos poços eletrolíticos (catodo) através de um funil de vidro até o seu preenchimento completo (150mL para cada poço)(Figura 3.21). 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 sugere a saturação do corpo de prova como um todo.

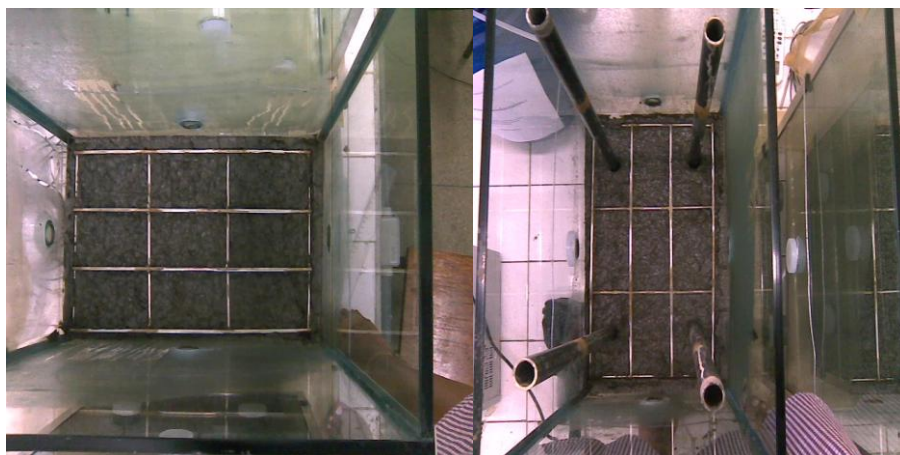


Figura 3.20. Vista superior da caixa: colocação da malha (anodo) e dos poços eletrolíticos.



Figura 3.21. Colocação da solução de surfactante nos poços eletrolíticos

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 da solução 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 10 V, como dito anteriormente.

Os eletrólitos (poços) foram preenchidos com as soluções de cloreto de sódio (NaCl), e soluções de surfactante de 100mg/Kg e 500mg/Kg conforme consultado em literatura. O programa dos ensaios está representado na tabela 3.5 abaixo.

Tabela 3.5. Ensaios eletrocinéticos realizados na célula 3D

<b>Ensaio</b>	<b>Duração</b>	<b>Amostras</b>	<b>Solução</b>
<b>EK1</b>	48 horas	Solo Sarapuí	2g NaCl /L
<b>EK2</b>	48 horas	Solo Sarapuí	2g NaCl /L
<b>EK3</b>	48 horas	Solo Sarapuí	2g NaCl/ 100mg/kg de solo de SDS
<b>EK4</b>	48 horas	Solo Sarapuí	2g NaCl/ 100mg/kg de solo de SDS
<b>EK5</b>	48 horas	Solo Sarapuí	2g NaCl/ 500mg/kg de solo de SDS
<b>EK6</b>	48 horas	Solo Sarapuí	2g NaCl/ 500mg/kg de solo de SDS

O programa experimental consistiu em analisar a eficiência da técnica aplicada ao solo para a remoção de HPA tendo como variável a concentração de surfactante. O processo consistiu em aplicar a técnica eletrocinética nos reservatórios durante 48 horas de forma a permitir a entrada do surfactante no solo e aumentar a mobilidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos do solo contaminado. Encerrada a aplicação da técnica eletrocinética, foram avaliados o quanto se consegue otimizar o processo de mobilidade dos compostos

orgânicos no solo, quando comparado à utilização apenas da técnica sem a utilização de surfactantes.

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. Ao final do ensaio foram retiradas amostras de solo da superfície próximo aos poços numerados de 1 a 4 e em profundidade. A Figura 3.22 mostra a delimitação feita para a retirada das amostras em profundidade.

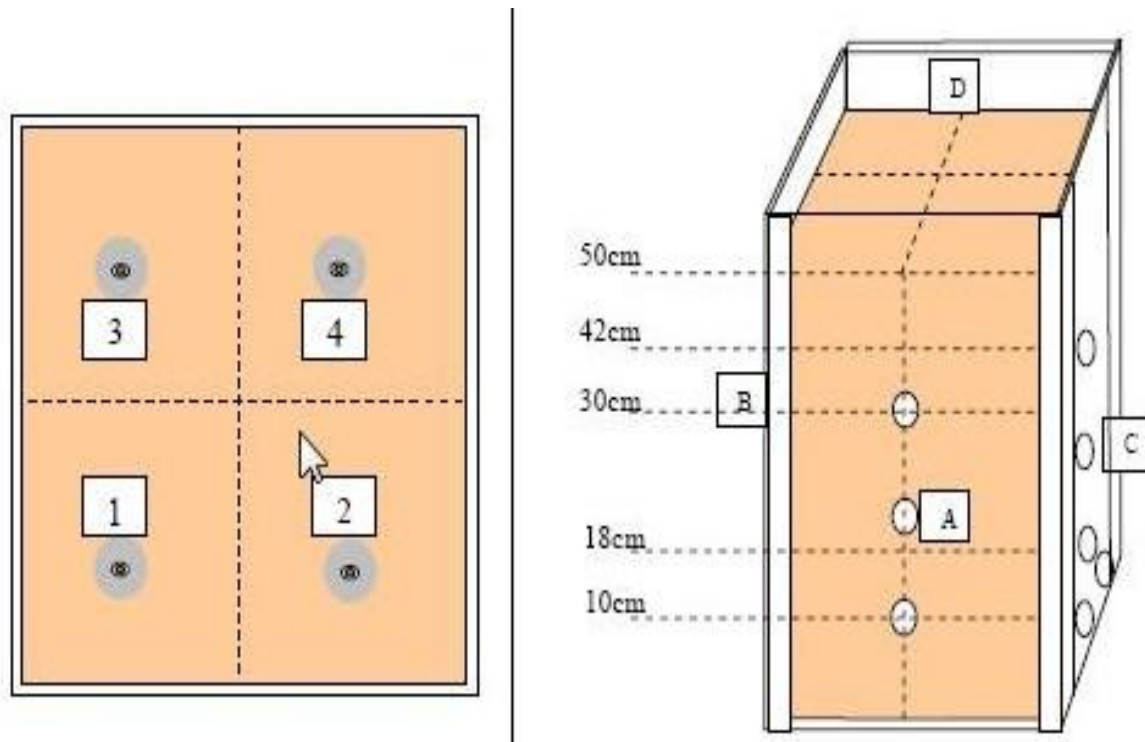


Figura 3.22. Esquema de retirada de amostras do reservatório 3D (adaptada de SILVEIRA, 2009)

Foram realizadas análises físicas e químicas após os ensaios nas amostras de solo e líquido coletados dos poços e da superfície. A Tabela 3.6 resume as análises realizadas.

Tabela 3.6. Resumo das análises realizadas após os ensaios 3D.

<b>Ensaio</b>	<b>Análises químicas</b>	<b>Análises físicas</b>	<b>Amostra</b>
<b>EK1</b>	TPH ,HPA, Metais (Fe,Ni,Cr) ,pH	Teor de umidade	Solo e líquido dos poços
<b>EK2</b>	TPH ,HPA, Metais (Fe,Ni,Cr) ,pH	Teor de umidade	Solo e líquido dos poços
<b>EK3</b>	TPH ,HPA, Metais (Fe,Ni,Cr) ,pH	Teor de umidade	Solo e líquido dos poços
<b>EK4</b>	TPH ,HPA, Metais (Fe,Ni,Cr) ,pH	Teor de umidade	Solo e líquido dos poços
<b>EK5</b>	TPH ,HPA, Metais (Fe,Ni,Cr) ,pH	Teor de umidade	Solo e líquido dos poços
<b>EK6</b>	TPH ,HPA, Metais (Fe,Ni,Cr) ,pH	Teor de umidade	Solo e líquido dos poços



## CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados os resultados dos parâmetros físico, físico-químicos e dos parâmetros eletrocinéticos monitorados durante os ensaios 1D e 3D. Posteriormente serão apresentados os resultados de teor de HPA, TPH e metais dos líquidos intersticiais e das amostras de solo de ambos os ensaios.

### 4.1) Parametros físicos:

Os resultados da caracterização física são apresentados na Figura 4.1 e na tabela 4.1 a seguir:

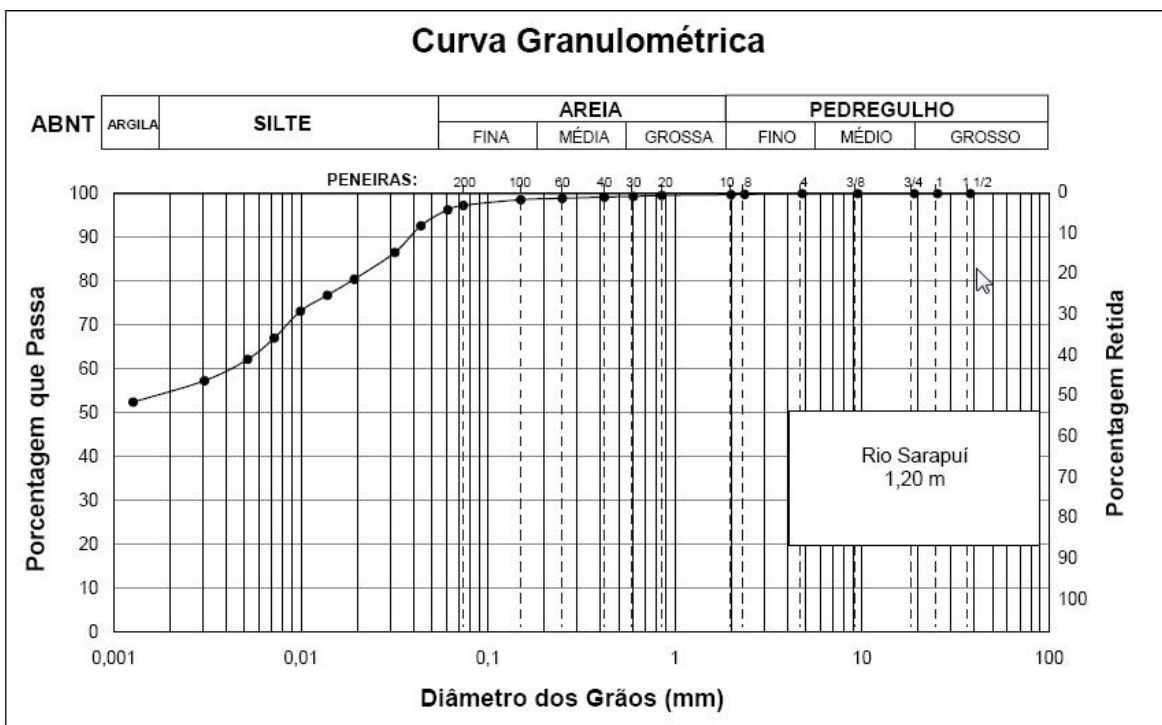


Figura 4.1. Curva granulométrica do solo utilizado (Sarapuí)

Com base nos dados obtidos na caracterização da amostra coletada, o solo pode ser classificado pelo sistema unificado como argila siltosa.

Os valores de limite de liquidez, limite de plasticidade, índice de plasticidade, densidade real dos grãos e umidade da amostra estão na tabela 4.1 a seguir:

Tabela 4.1. Parâmetros físicos da amostra

$w_L(\%)$	$w_P(\%)$	$I_p(\%)$	Gs	w(%)
135	41,0	94,1	2,01	135

A tabela 4.2 apresenta os valores de pH, carbono orgânico, cátions trocáveis e matéria orgânica(MO).

Tabela 4.2. Análises químicas amostra Sarapuí

Amostra	pH		C Orgânico (g/kg)/MO*	CÁTIONS TROCÁVEIS (cmol <sub>c</sub> /kg)							
	H <sub>2</sub> O	KCl 1M		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Valor S	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	Valor T
<b>Argila sarapuí</b>	4,43	3,97	47,90/82,79 8,2%	3,3	4,0	10,87	1,59	19,76	1,02	11,6	32,38

\* Matéria Orgânica (MO) é o Carbono Orgânico x 1,724

O potencial redox (Eh) e a condutividade elétrica específica (CEE) da amostra estão apresentados na tabela 4.3 a seguir:

Tabela 4.3. Potencial redox e condutividade elétrica específica.

<b>CEE (mS/cm)</b>	<b>3,63 a 6,04</b>
<b>Eh (mV)</b>	274

#### **4.1.1) Parâmetros de monitoramento medidos durante os ensaios:**

Os parâmetros medidos nos ensaios relevantes a eletrocinese são a DDP, corrente, temperatura, umidade e pH e consumo energético.

##### **4.1.1.1 ) Ensaios 1D:**

- 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

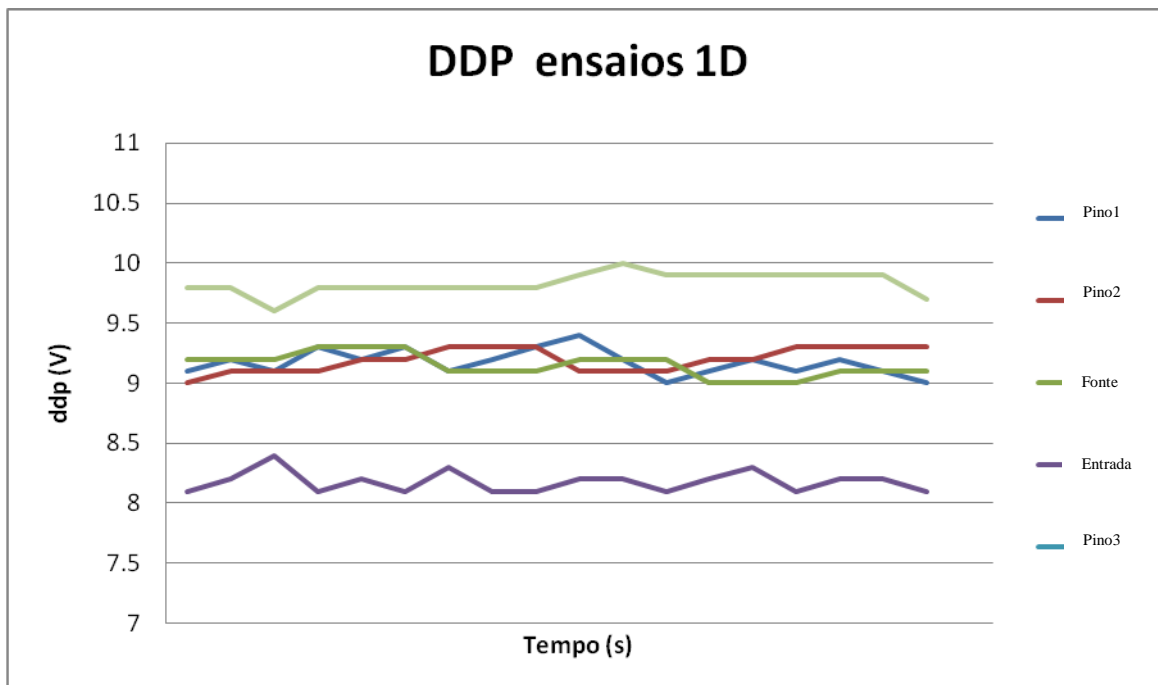


Figura 4.2. DDP medida nos ensaios 1D  
\* Tempo de 01s a 48 h

- Corrente:

Todos os ensaios apresentaram um comportamento semelhante em relação à corrente, onde ela é mais estável no começo do ensaio e com o decorrer do tempo observa-se uma tendência ao decaimento seguido de uma nova estabilização, ou seja, a corrente tende a cair e se estabilizar em um patamar mais baixo 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. Como nesse estudo a salinidade é a mesma em todos os ensaios, já que o que é variável são as concentrações de surfactante aplicadas, o comportamento da corrente se assemelha em todos os ensaios monitorados. A figura 4.2 apresenta o resultado do monitoramento da corrente de um dos ensaios (EK4 – 100mg de surfactante) escolhido aleatoriamente. O restante dos gráficos encontram-se no Anexo 1.

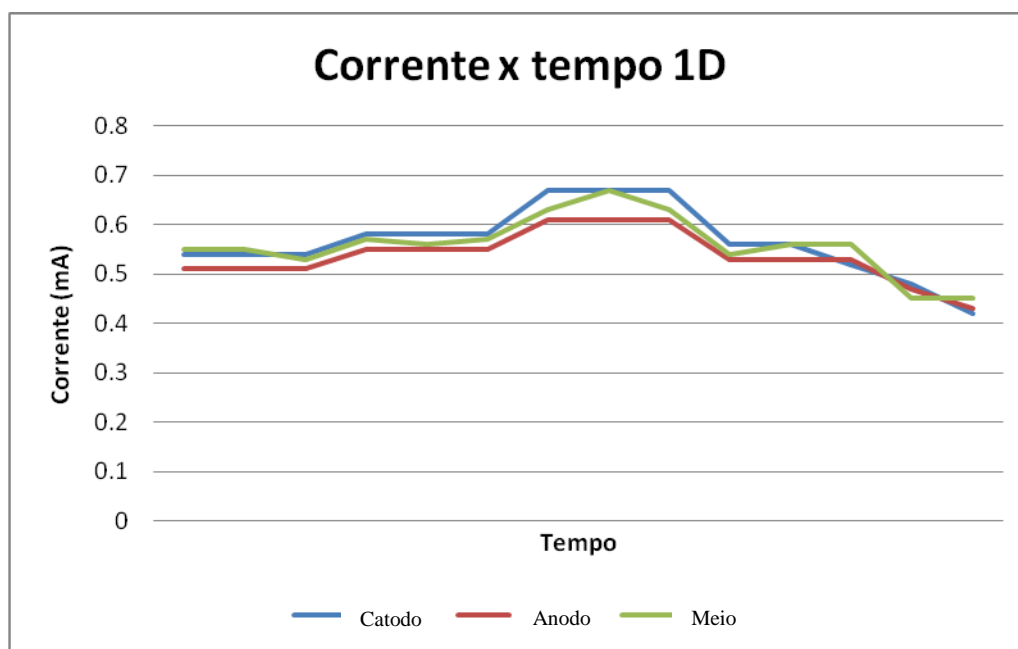


Figura 4.3. Valores de corrente no ensaio EK4

- Temperatura:

A temperatura ambiente era mantida em 21°C em todos os ensaios, deixando-se o ar condicionado do laboratório permanentemente ligado até o final de cada ensaio. Essa medida foi baseada em DEOTTI, 2005 que observou diferenças nos valores de corrente

quando a temperatura era alterada. Em média, observava-se 2mA de diferença na corrente para cada redução da temperatura em 1°C.

- Umidade:

Foi observado que ao final dos ensaios ocorreu uma variação da umidade no interior do corpo de prova. Conforme a Figura 4.3 mostra, 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.

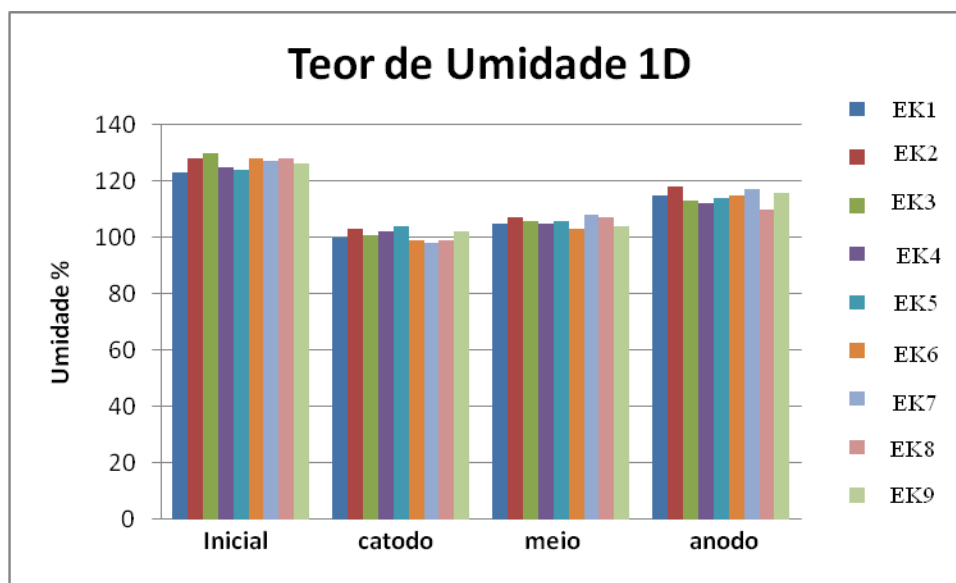


Figura 4.4. Teor de umidade das amostras antes e após o ensaio

- 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 surfactantes foram injetadas no catodo e possuíam o pH em torno de 8,1. A Figura 4.5 mostra a mudança no pH nos eletrólitos durante o ensaio eletrocinético EK4. Durante os ensaios, depois de aproximadamente 15 minutos, o eletrólito em torno do anodo teve uma diminuição no seu valor de pH se estabelecendo em 3,2 no final dos ensaios, enquanto que em torno do catodo o pH ficou em 12,68. Os demais gráficos referentes aos demais ensaios se encontram no Anexo I.

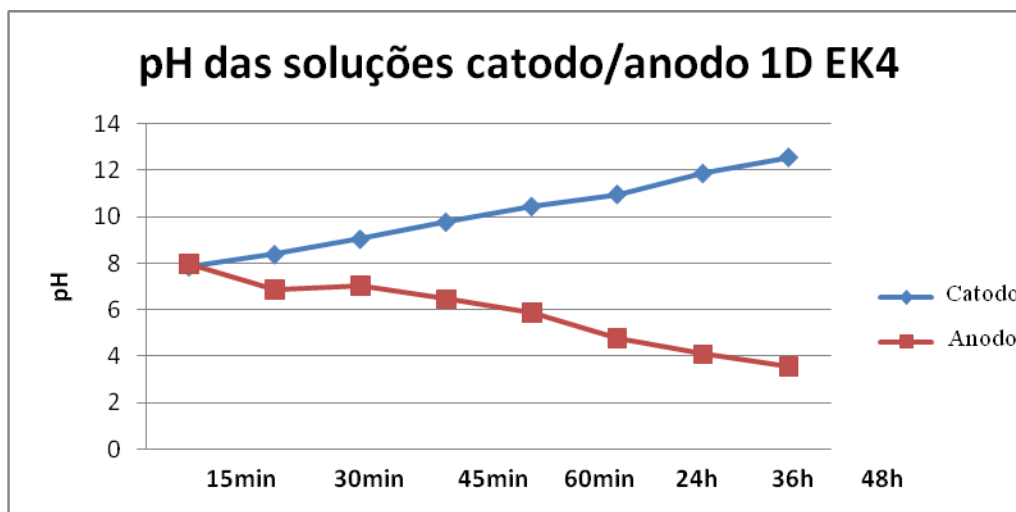


Figura 4.5. pH das soluções anodo/catodo EK4

O pH nas amostras de solo após o ensaios mantiveram valores próximos à neutralidade (Figura 4.6). Conforme já esperado, o pH sofreu mudanças nos eletrólitos devido às reações de eletrólise. Os valores variaram numa média entre 3,2 e 12.68 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.

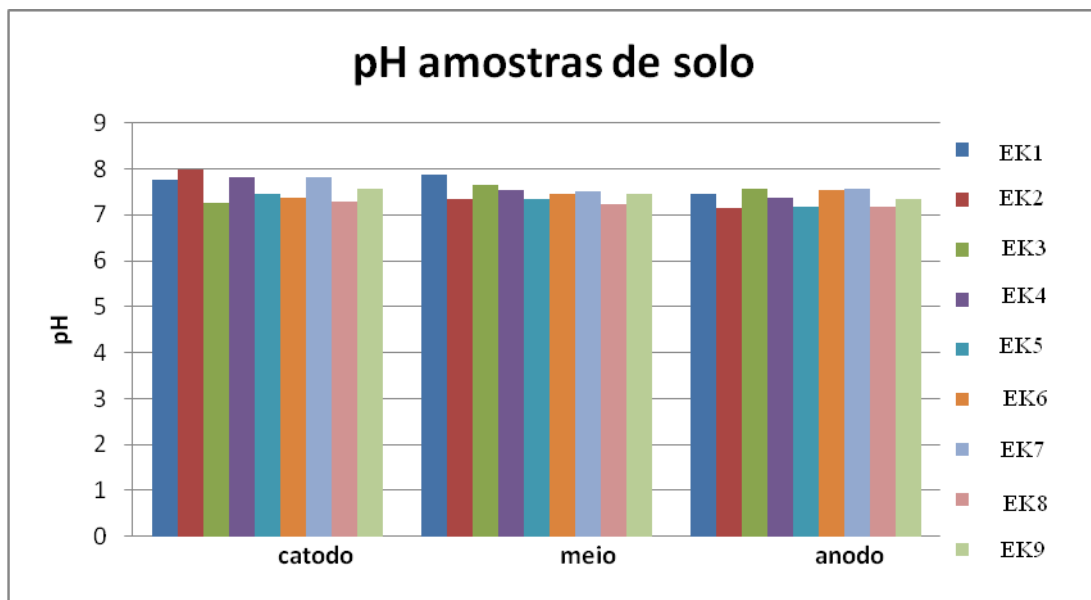


Figura 4.6. pH das amostras de solo 1 D

- Consumo energético:

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

$$P_u = I \cdot V / A \cdot L, \text{ onde}$$

$P_u$  = consumo de energia ( $W/m^3$ )

$I$  = intensidade da corrente (mA)

$V$  = potencial elétrico (V)

$A$  = área de seção transversal ao fluxo ( $m^2$ )



L = Comprimento da amostra (m)

O consumo energético está relacionado à corrente elétrica. Como não houve grandes diferenciações dos valores de corrente nos ensaios, o consumo de energia nos ensaios obteve a mesma média. Os resultados mostram que a energia consumida por unidade de volume de solo tratado com o tempo variou entre 9,87 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\$ 0,439 kWh. Portanto, o consumo de energia para os ensaios atingem em 48 horas um valor médio de R\$ 0,28 por kW/m<sup>3</sup>.

#### **4.1.1.2) Ensaios 3D**

Os ensaios eletrocinéticos realizados nos reservatórios 3D tiveram como principal objetivo a avaliação do transporte de hidrocarbonetos via eletrocinética e consequente remediação de solo contaminado por compostos orgânicos. Em resumo foram realizados seis experimentos, sendo 2 com aplicação da técnica eletrocinética sem utilização de surfactante, 2 com aplicação de 100 mg/kg de surfactante e outra com 500 mg/kg de surfactante, como já mencionado anteriormente.. Os dados referentes aos parâmetros eletrocinéticos estão apresentados a seguir:

- DDP:

Assim como nos ensaios 1D, a ddp foi monitorada durante todo o ensaio, através de pinos de voltagem. O gradiente da ddp não variou muito durante os ensaio na célula 3D, sendo praticamente constante do início ao fim do processo variando numa faixa de 0,16 a 0,54 V/cm. A figura 4.7 ilustra esse comportamento da voltagem aplicada. Não se observou mudanças significativas na voltagem quando foi inserida a solução de surfactantes tal como nos ensaios 1D, confirmando que este parâmetro não influencia na voltagem aplicada no corpo de prova.

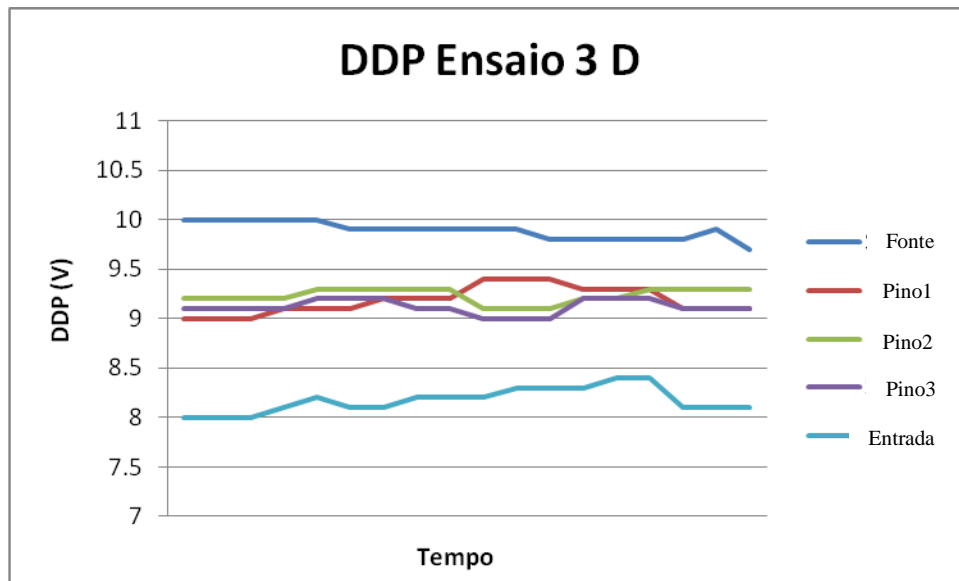


Figura 4.7. DDP aplicada nos ensaios 3D  
\*Tempo de 01s a 48 h

No primeiro ensaio realizado, utilizando apenas uma solução salina de NaCl 2g/l, observou-se uma queda da ddp aplicada devido à corrosão do eletrodo diretamente com contato com a solução ácida do anodo. Com aproximadamente 24 horas de ensaio o sistema de aquisição de dados parou de captar os dados da instrumentação. A garra de conexão do eletrodo foi

parcialmente corroída, e desmanchada parcialmente sobre a malha, o que causou um decréscimo na aplicação da corrente assim como a falha na captação dos dados.

A figura 4.8 mostra o detalhe da garra corroída.

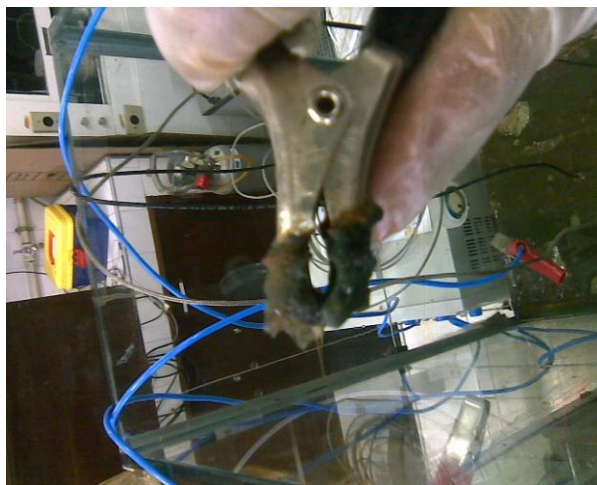


Figura 4.8. Detalhe da garra corroída após ensaio

- Corrente:

Os valores de corrente no ensaio 3D foram apenas monitorados com o objetivo de certificar-se que o processo eletrocinético transcorria sem interrupção, porém seus dados não foram arquivados como nos ensaios 1D. Um primeiro ensaio do processo 3D, apenas com uma solução salina de NaCl 2g/l foi realizado e o comportamento desse parâmetro foi analisado. Foi verificado que quando os conectores do anodo eram corroídos pela solução ácida a corrente tinha seu valor tendendo a zero. Então era verificada a possível fonte de erro e sanada, substituindo-se os conectores.

- Temperatura:

Assim como no ensaio 1D a temperatura ambiente foi mantida em 21 °C, mantendo-se o ar condicionado do laboratório permanentemente ligado durante todo o ensaio. Nos ensaios 3 D a temperatura da amostra foi monitorada através de um termoresistor inserido em um ponto central da amostra. Observou-se que a temperatura sofreu ligeira elevação (Figura 4.9) durante os ensaios e manteve-se um pouco acima da temperatura ambiente (média de 24,8°C). Os demais gráficos encontram-se no Anexo I.

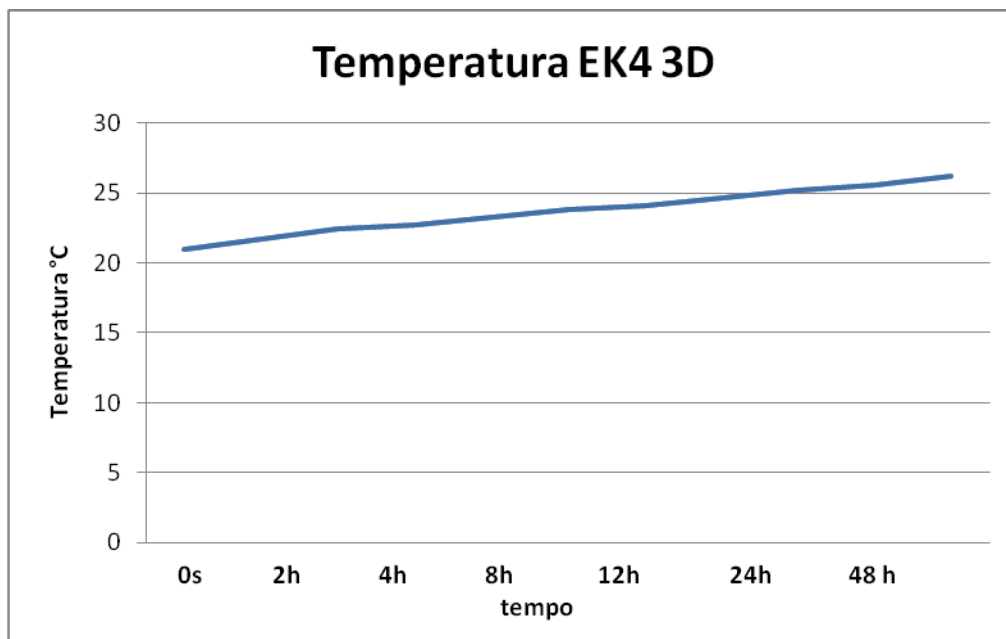


Figura 4.9. Monitoramento da temperatura ensaio EK4 3D

- Umidade:

Conforme observado no ensaio 1D, a umidade do corpo de prova tende a diminuir após o ensaio eletrocinético. O gráfico mostra a tendência apresentada pela amostra de perda de umidade.

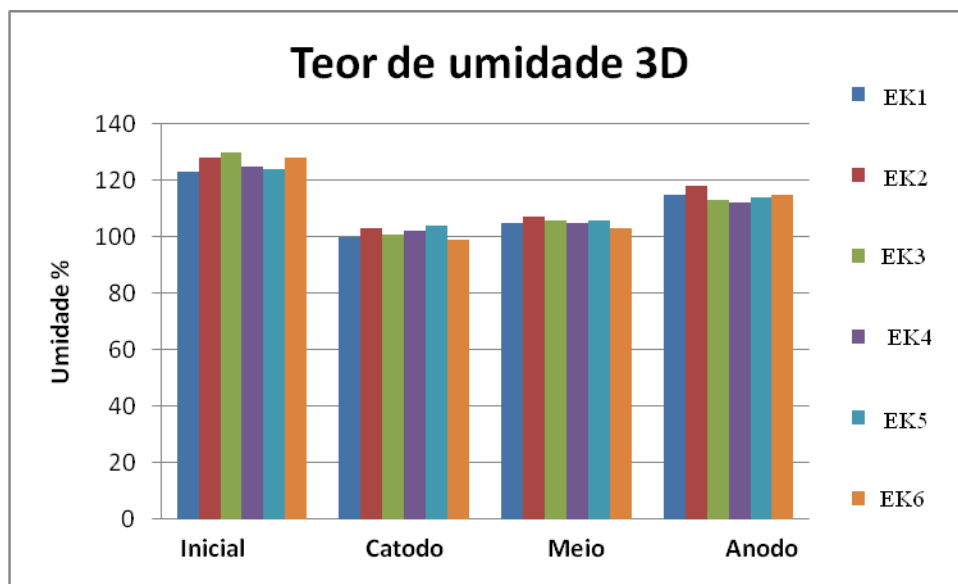


Figura 4.10. Teor de umidade das amostras antes e após o ensaio

- pH :

Os valores de pH na Tabela 4.5 para os reservatórios nos 6 ensaios apresentam comportamento conforme o esperado. O pH do católito apresentaram valores básicos e o do anólito ácidos.

Tabela 4.5. Valores de pH nos ensaios 3D

	Amostra líquida	pH					
	Sol inicial	8,01	8,04	8,1	8,04	8,05	8,03
Católito	Poço 1 10 min	10,48	9,87	10,41	10,65	10,71	9,92
	Poço 2 20 min	10,13	10,19	10,56	10,76	10,98	10,45
	Poço 3 30 min	9,97	10,16	10,67	10,43	10,19	10,62
	Poço 4 1 hora	11,28	11,78	11,45	11,25	11,73	11,49
	Poço 1 48 horas	11,34	11,49	11,56	11,76	11,31	11,27
	Poço 2 48 horas	11,23	11,34	11,36	11,89	11,34	12,04
	Poço 3 48 horas	11,45	11,45	11,34	11,67	11,33	11,9
	Poço 4 48 horas	11,29	11,34	11,5	11,09	11,77	11,45
Anólito	Água superf.inicial	7,02	7,14	7,34	7,23	7,12	7,31
	Água superf.final	4,19	4,08	4,23	3,98	4,05	3,9

- Consumo energético:

O consumo energético das células 3 D não foi calculado pois os valores de corrente não foram registrados. Acredita-se que o consumo seja um pouco maior do que o da célula 1D devido as proporções do modelo físico. Estudos como o de SILVEIRA(2009), indicam que o consumo pode variar de acordo com a concentração e com o tipo de íon disponível no meio

#### **4.2 Análises de HPA e TPH nos ensaios 1 D:**

Os ensaios realizados utilizando-se as células 1D tiveram como objetivo, além da extrapolação de dados para as células 3 D, uma avaliação inicial de como seria o transporte de compostos orgânicos no solo contaminado por óleo cru. Os estudos anteriores de SCHIMDT(2004), DEOTTI(2005), e SILVEIRA(2009), realizados no laboratório de geotecnia, avaliaram o transporte de nutrientes inorgânicos, que possuem maior carga iônica, mas já indicavam algum transporte de óleos presentes no solo porém ainda não tão eficiente, devido ao baixo potencial iônico desses compostos. A adição de surfactante promove um aumento na eficiência do processo. Esse tipo de composto orgânico possui baixa solubilidade em sistema aquoso e se encontra sorvido na matriz do solo. Os surfactantes aumentam a solubilidade e a superfície de contato dessas moléculas pela formação de uma emulsão estável. Cada molécula de hidrocarboneto se liga a um grande número de moléculas do detergente dodecil sulfato de sódio (SDS) carregado negativamente, que supera a carga intrínseca do orgânico e faz com que ele migre em direção ao eletrodo positivo (anodo), quando uma voltagem é aplicada. As moléculas do mesmo tamanho tendem a migrar através do fluido intersticial com velocidades similares, de maneira que elas se liguem a uma mesma quantidade de SDS tendo, portanto, a mesma quantidade de cargas negativas. As moléculas maiores, com mais carga, são submetidas a forças elétricas maiores e também a um retardamento maior.

Como o óleo cru possui uma série de compostos orgânicos, para esse estudo objetivou-se analisar o transporte dos 16 HPAs listados pela USEPA, que são hidrocarbonetos com dois ou mais anéis benzênicos em sua estrutura e que possuem diferentes pesos moleculares. Ao

final de cada ensaio analisava-se o teor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presente no anodo, catodo, e no meio do corpo de prova com a finalidade de identificar de que maneira esses compostos migravam na massa de solo, através do fluido. Teores de TPH também foram analisados no final de cada ensaio. Como a USEPA determina o conceito de TPH como sendo todos os hidrocarbonetos extraídos de uma amostra e detectados por uma técnica particular, amostras com as mesmas concentrações de TPH podem representar composições muito diferentes. Portanto, dependendo da finalidade e da composição do meio, esse parâmetro pode não ser muito conclusivo. Nesse estudo em especial existiam interferentes como o próprio surfactante adicionado ao solo com o objetivo de melhorar a eficácia do transporte. Algumas técnicas podem eliminar esse fator, como a análise de TPH fracionado, que dentre outras vantagens, elimina fontes de contaminação não derivadas do petróleo e apresenta um perfil de contaminação mais completo podendo inclusive ser usado como dados de entrada em modelos de avaliação de riscos. Porém, essas vantagens aumentam bastante o custo das análises e, portanto nesse estudo buscou-se um maior enfoque nas análises de HPA para conclusão da eficácia da técnica.

Os primeiros ensaios, sem a utilização de surfactantes, foram realizados em triplicata, para o isolamento do fator surfactante, objetivando-se apenas avaliar o processo eletrocínético no transporte de HPA. Uma amostra de solo inicial era retirada, e o solo submetido ao processo por 48 horas como descrito anteriormente. Após esse tempo, o solo era fatiado em três partes, uma próxima ao anodo, outra ao catodo e uma fatia do meio. As análises de HPA e TPH são realizadas no fluido intersticial, já que o transporte se dá através desse meio. Para isso era extraído o líquido e esse por sua vez submetido à análise. Nos outros



ensaios foram injetadas soluções de surfactante nas concentrações de 100mg/kg de solo e 500 mg/kg de solo ambos em triplicatas, porém algumas amostras do último ensaio nessa concentração foram perdidas por falha no sistema de refrigeração no armazenamento das amostras e as amostras ficaram comprometidas e foram inutilizadas.

Os gráficos a seguir apresentam as concentrações de HPA após os ensaios no catodo, anodo e meio do corpo de prova. Uma amostra do óleo foi submetida à análise inicial para caracterização como dito anteriormente (3.1.2). Além dessa caracterização teores de HPA também foram analisados no óleo antes da contaminação, os HPAs presentes em maior concentração foram o naftaleno (2 anéis) e o fenantreno (3 anéis) (Tabela no anexo II). Alguns dos 16 HPAs listados (Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3,cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)perileno) encontravam-se em concentrações abaixo do limite de detecção do método utilizado. Logo os resultados estão apresentados somente com os HPAs em concentração acima desse limite e identificados pelo método de análise.

A Figura 4.11 apresenta os níveis de HPA no líquido intersticial das amostras recolhidas próximo ao catodo nos ensaios 1D. Nos ensaios EK1, EK2 e EK3 onde não foi utilizado o surfactante SDS, percebe-se uma maior concentração dos 10 HPAs listados. Nos ensaios EK4, EK5 e EK6 onde utilizou-se solução de surfactante de 100mg/kg de solo observou-se uma diminuição bastante significativa na concentração desses mesmos HPAs no catodo. Os ensaios EK7 e EK8 com concentração de surfactante 500mg/kg de solo, apresentam a mesma tendência de diminuição da concentração de HPA no pólo negativo (catodo) dos que os apresentados nos ensaios com a concentração de 100mg/kg de solo

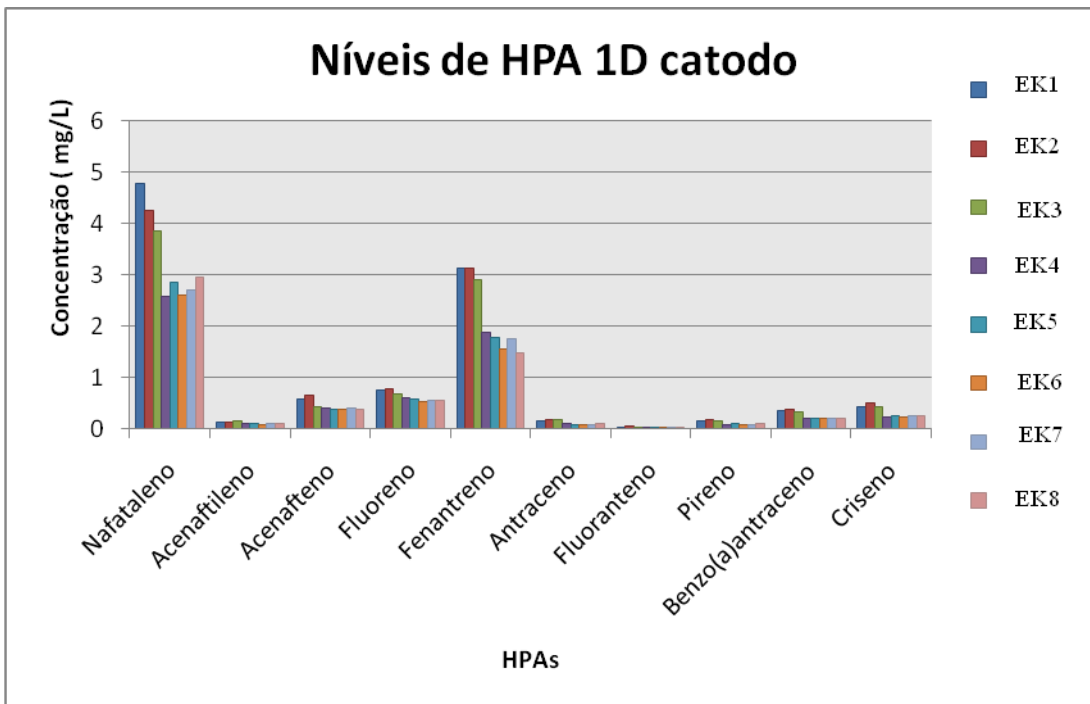


Figura 4.11. Níveis de HPA nos ensaios 1D (catodo)

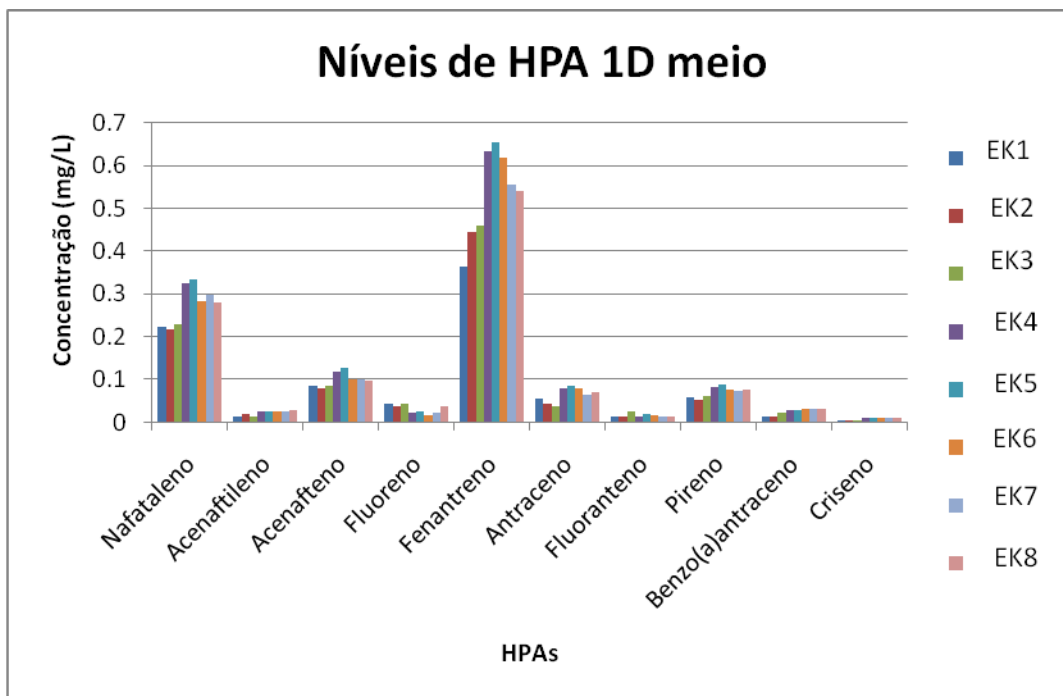


Figura 4.12. Níveis de HPA nos ensaios 1D (meio)

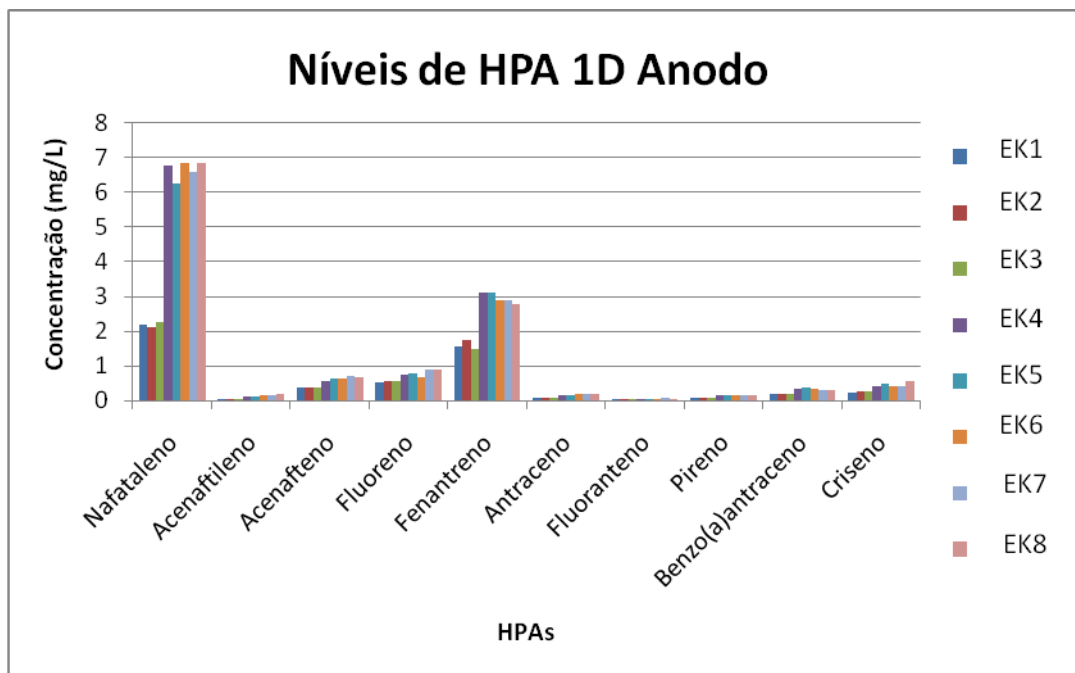


Figura 4.13. Níveis de HPA nos ensaios 1D (anodo)

A Figura 4.11 apresenta os níveis de HPA no líquido intersticial das amostras recolhidas próximo ao catodo nos ensaios 1D. Nos ensaios EK1, EK2 e EK3 onde não foi utilizado o surfactante SDS, percebe-se uma maior concentração dos 10 HPAs listados. Nos ensaios EK4, EK5 e EK6 onde utilizou-se solução de surfactante de 100mg/kg de solo observou-se uma diminuição bastante significativa na concentração desses mesmos HPAs no catodo. Os ensaios EK7 e EK8 com concentração de surfactante 500mg/kg de solo, apresentam a mesma tendência de diminuição da concentração de HPA no pólo negativo (catodo) dos que os apresentados nos ensaios com a concentração de 100mg/kg de solo. Não foram observadas diferenças muito significativas quando comparados os valores de HPA nessas diferentes concentrações. No caso do Naftaleno, por exemplo, existe uma média de diferença de 62,5% na concentração, quando comparados os ensaios sem surfactante (EK1,

EK2 e EK3) com os de surfactante 100 mg/kg de solo(EK4, EK5 e EK6). Analisando-se todos os ensaios foi possível constatar uma média acima de 50% a menos de HPAs nos catodos quando aplicados surfactante nos ensaios, ou seja um deslocamento em direção ao anodo. A Figura 4.12 apresenta os dados obtidos nas fatias médias dos ensaios. Nas amostras retiradas do meio dos corpos de prova, observou-se uma tendência ligeiramente inversa ao catodo. Nos ensaios com utilização dos surfactantes, observou-se um aumento nos valores de HPAs encontrados na amostra sugerindo um possível movimento das micelas formadas pela reação entre o surfactante e o óleo cru utilizado na contaminação do solo, em direção ao polo positivo (anodo). Utilizando novamente como parâmetro de avaliação o Naftaleno, constatamos uma diferença de 37% na concentração de surfactantes encontrada na amostra com surfactante e sem surfactante nas fatias médias.

De acordo com as concentrações apresentadas no gráfico 4.13, podemos observar que os valores de HPA nos ensaios que receberam a solução de surfactante apresentam valores de HPA superiores ao ensaios que não recebeu esse tipo de tratamento. O Fenantreno apresenta uma diferença de aproximadamente 67,6% na concentração, quando comparado os ensaios sem surfactante(EK1, EK2, EK3), com os ensaios com concentração de 100mg/kg (EK4, EK5, EK6). Alguns desses valores encontram-se no ANEXO II.

Podemos concluir, de acordo com os dados apresentados acima, que os compostos policíclicos aromáticos são transportados pela frente aquosa quando submetidos à aplicação de corrente. Porém esse transporte não é muito eficiente devido à pouca carga iônica desses compostos. Quando um agente facilitador desse mecanismo, no caso o surfactante SDS, é adicionado ao meio, essas moléculas ganham maior mobilidade, pois formam micelas

carregadas negativamente, migrando então na direção do polo positivo (anodo), aumentando a eficiência do processo em uma média de 60%. Com isso a remoção é bastante facilitada pois é possível concentrar em uma pequena parte a maioria do agente contaminante presente em toda uma área. Os valores de TPH apresentam uma certa coerência com esses dados, porém sem grande precisão de afirmação devido aos fatores interferentes na análise como o surfactante utilizado. A tabela 4.6 apresenta esses valores e os perfis cromatográficos são apresentados a seguir:

Tabela 4.6. Teores de TPH nos ensaios 1D

<b>Ensaio</b>	<b>Concentração de TPH 1D (ppm)</b>		
	<b>Anodo</b>	<b>Meio</b>	<b>Catodo</b>
<b>EK1</b>	2345,44	1456,78	4567,56
<b>EK2</b>	2561,90	1456,70	4350,89
<b>EK3</b>	2345,88	1543,78	4876,00
<b>EK4</b>	4876,33	1987,55	1992,22
<b>EK5</b>	4956,65	2034,32	2002,42
<b>EK6</b>	5034,76	1987,32	2256,80
<b>EK7</b>	5023,43	1976,43	2012,34
<b>EK8</b>	6067,67	1985,89	2345,90

A Figura 4.14 abaixo representa o cromatograma da amostra do anodo do ensaio EK4 como exemplificação. Os demais gráficos se encontram no ANEXO II.

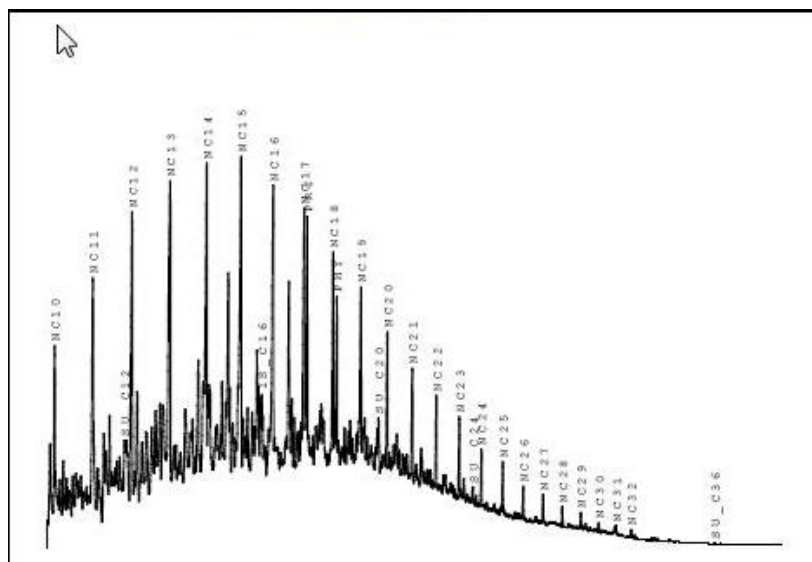


Figura 4.14. Cromatograma EK4 1D anodo

Quando comparamos os perfis cromatográficos dos ensaios realizados, com surfactante e sem surfactante não foram observadas diferenças significativas entre os perfis. Isso sugere que não ocorreram muitas reações químicas, como quebra dos compostos, oxidação entre outros fatores que poderiam gerar perfis cromatográficos distintos, com compostos com diferentes números de carbono do material de partida. Isso sugere que todo o processo de transporte envolveu a formação das micelas, e não a quebra dos compostos gerando possíveis compostos iônicos que seriam mais facilmente “arrastados” para o pólo de carga contrária.

### **4.3) Análises de HPA e TPH nos ensaios 3D.**

Os ensaios nas células 3D seguiram o mesmo padrão dos ensaios em uma dimensão. Ensaios iniciais sem a adição de surfactante, em duplicata, foram realizados com o objetivo de verificar apenas o processo de transporte eletrocinético isoladamente. Em seguida realizaram-se dois ensaios com concentração de surfactante de 100mg/kg de solo e mais uma duplicata com a concentração de 500mg/kg de surfactante no solo. Foram avaliados igualmente os teores dos 16 HPAs listados e os teores de TPH. Nos ensaios em 3D, as amostras eram retiradas dos poços eletrolíticos (catodo), e do anodo, não sendo avaliadas amostras intermediárias. A Figura 4.15 apresenta os resultados dos teores de HPA nas amostras do catodo. O ensaio 3D apresentou a mesma tendência dos ensaios 1D de concentrar maiores teores de HPA no catodo quando o ensaio não utilizava surfactante.

Os ensaios sem surfactante (EK1 e EK2) apresentavam maiores teores de HPA, apresentando uma diferença de 75% em média quando analisado o naftaleno por exemplo. Os demais HPAs seguem a mesma tendência, sempre apresentando valores mais altos de HPA no catodo quando não utilizado o surfactante.

Quando comparamos os valores de HPA dos diferentes tratamentos com surfactante (100 mg/kg e 500mg/kg) percebemos que não há diferenças muito significativas entre esses tratamentos, assim como nos ensaios 1D.

Ao analisarmos os dados referentes ao anodo, confirmamos a tendência dos compostos em migrarem para esse pólo quando submetidos ao procedimento eletrocinético, com efetivo aumento. A figura 4.16 apresenta os teores de HPA referentes ao anodo.

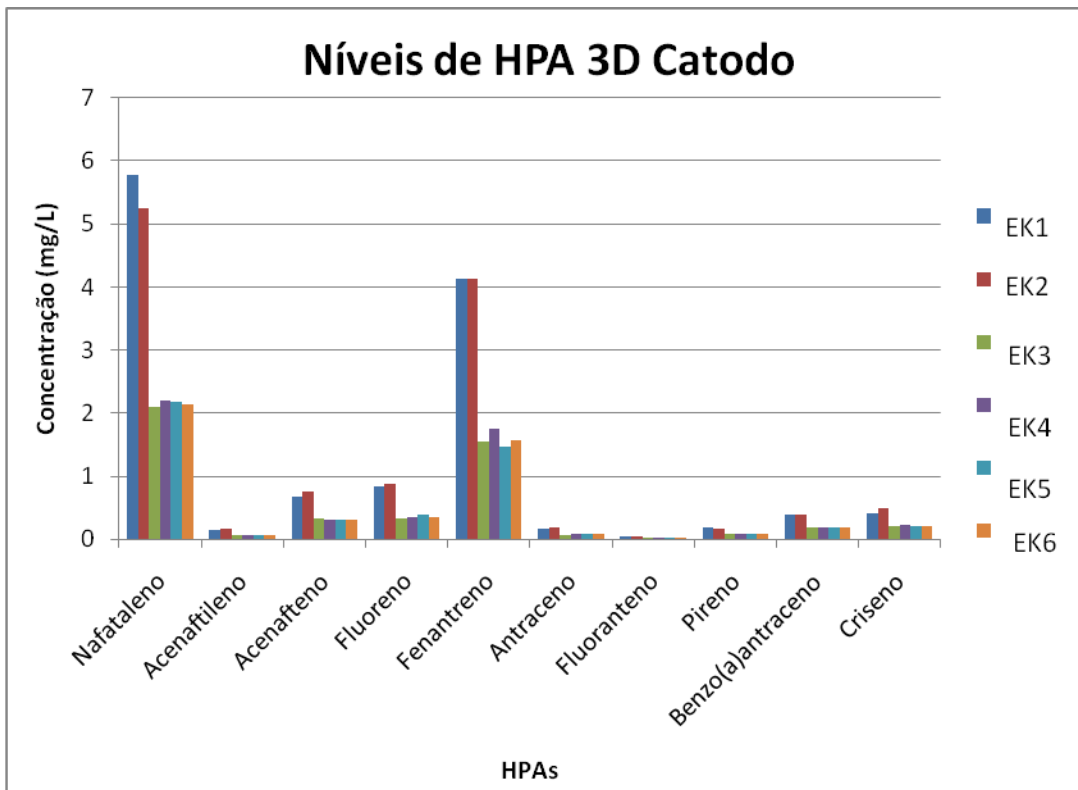


Figura 4.15. Teor de HPA catodo 3D

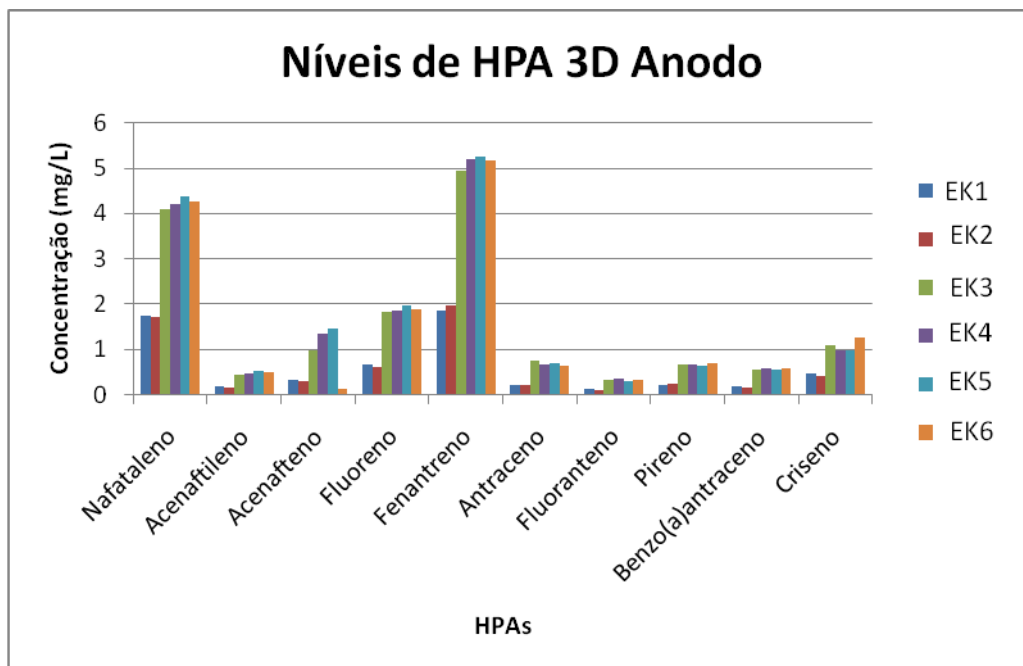


Figura 4.16. Teor de HPA anodo 3D



A Figura 4.15 apresenta resultados similares aos encontrados nos ensaios 1D. Os ensaios sem a aplicação de surfactante (EK1 e EK2) apresentaram um teor de surfactante menor do que no catodo, demonstrando que o processo eletrocinético apresenta uma taxa de transporte de orgânicos. Quando adicionadas concentrações de surfactante, essa taxa de transporte é significativamente elevada, o que se dá pelo fato da formação de micelas carregadas negativamente e que envolvem as moléculas de hidrocarbonetos carregando essas moléculas até o polo positivo(anodo). Quando se consegue concentrar a contaminação em porções menores do solo é mais fácil um tratamento da área e a eliminação do contaminante em questão. A tabela 4.7 abaixo mostra os valores de TPH para a amostras do ensaio 3D e seguem também a mesma tendência de valores dos ensaios 1D.

Tabela 4.7. Concentração de TPH amostras 3D

<b>Ensaio</b>	<b>Concentração de TPH 3D(ppm)</b>	
	<b>Anodo</b>	<b>Catodo</b>
<b>EK1</b>	1645,44	5745,56
<b>EK2</b>	2161,90	6790,12
<b>EK3</b>	5980,45	5633,98
<b>EK4</b>	5703,15	1769,12
<b>EK5</b>	4956,43	1939,18
<b>EK6</b>	5120,76	2345,98

A Figura 4.17 apresenta o perfil cromatográfico do anodo do ensaio EK4, os demais encontram-se no Anexo II. Os perfis dos ensaios em 3D corroboram a idéia de que os

compostos não sofrem quebras de cadeia, apenas a formação das micelas que irão atribuir carga as compostos orgânicos.

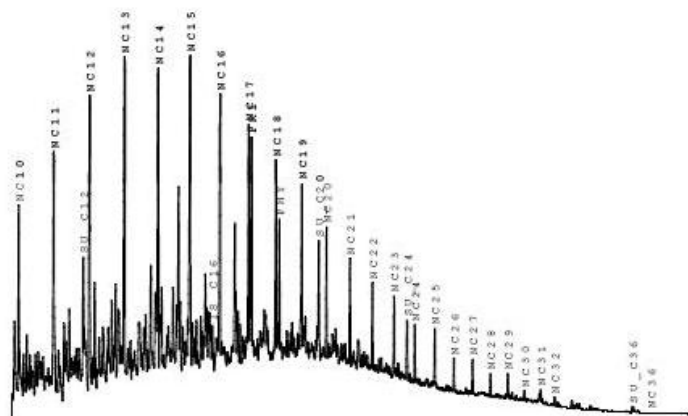


Figura 4.17. Perfil cromatográfico da amostra do ensaio EK4(anodo)

Durante os ensaios 3D, foram observados alguns fatores físicos visuais que podem indicar um possível transporte de contaminantes em direção ao anodo. No início do ensaio o líquido observado na superfície do ensaio apresentava um aspecto incolor. No final do ensaio a superfície estava recoberta por uma camada oleosa, de coloração escura e apresentando aspecto mais denso do que o líquido inicial. As figuras 4.18 e 4.19 abaixo ilustram esse fato.



Figura 4.18. Detalhe do líquido superficial inicial ensaio 2D



Figura 4.19. Detalhe do líquido superficial após o ensaio 3D

Em alguns ensaios a amostra apresentou uma coloração laranja provavelmente proveniente da oxidação dos eletrodos. As figuras 4.20 e 4.21 ilustram um ensaio com essa característica.

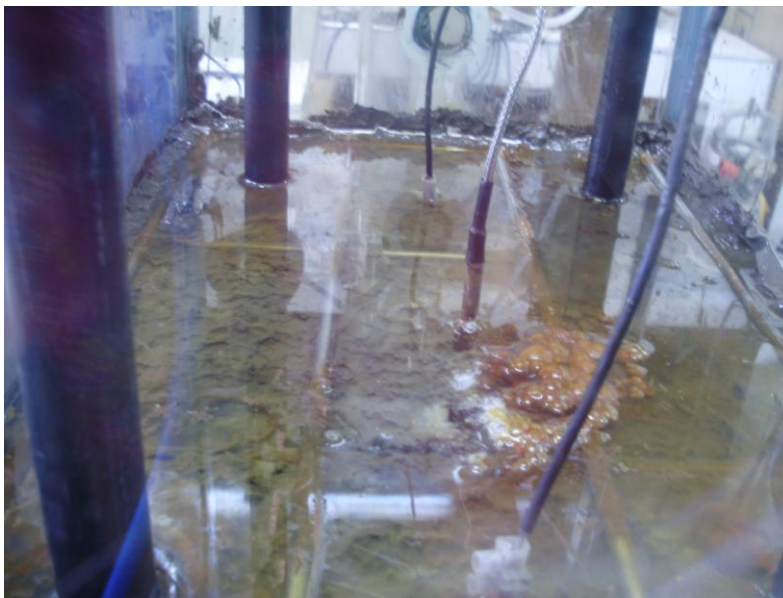


Figura 4.20. Detalhe da coloração laranja no final do ensaio(EK5)

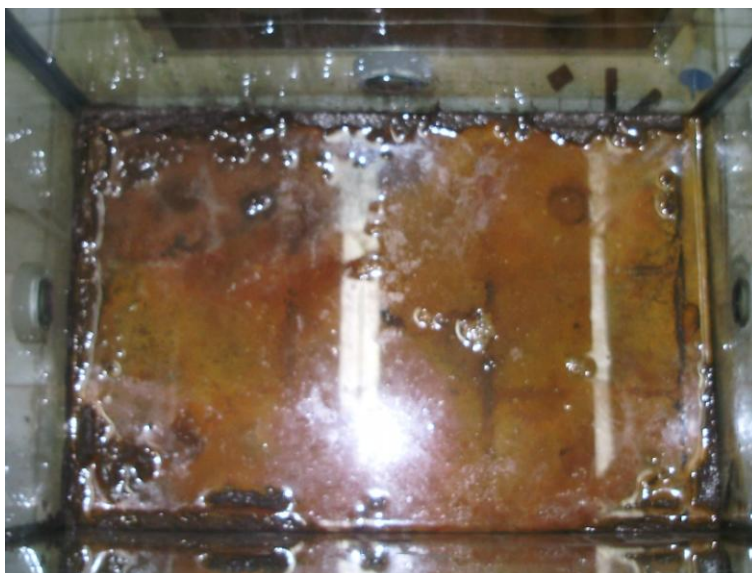


Figura 4.21. Detalhe da coloração laranja após 24 do término do ensaio(EK5)

Amostras da superfície do solo e do líquido foram submetidas a análises dos metais ferro, níquel e cromo para avaliação do desgaste do anodo. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Análises de metais Fe, Ni, Cr

<b>Amostra</b>	<b>Fe(mg/L)</b>	<b>Ni(mg/L)</b>	<b>Cr(mg/L)</b>
<b>Sólido/Anodo EK1, EK2</b>	0,09	< LD*	< LD*
<b>Sólido/Anodo EK3, EK4</b>	2,4	1,4	0,05
<b>Sólido/Anodo EK5, EK6</b>	52,1	36,0	0,05
<b>Líquido /Catodo EK1, EK2</b>	0,03	<LD*	<LD*
<b>Líquido/Catodo EK3, EK4</b>	0,70	0,28	0,03
<b>Líquido/Catodo EK5, EK6</b>	3,5	1,4	0,03

\*abaixo do limite de detecção do método

De acordo com a tabela acima, o teor de metais liberados na amostra está dentro do esperado, com pequena liberação de metais provenientes do desgaste do anodo. Observa-se um teor um pouco maior nos ensaios com presença de surfactante. Um valor atípico foi apresentado na amostra sólida do ensaio com a concentração de surfactante referente à 500mg/kg. Nesse ensaio observou-se um pico de corrente bastante alto, que pode ter ocasionado um maior desgaste do anodo.

## **CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES**

O presente estudo buscou avaliar o transporte de compostos orgânicos em solo contaminado por óleo cru, via técnica eletrocinética em laboratório com utilização de surfactante.

Os ensaios realizados na célula 1D verificaram a viabilidade da injeção de surfactante, da avaliação do teor a ser utilizado e da avaliação dos parâmetros eletrocinéticos que melhor se encaixam no objetivo da pesquisa. Esses ensaios serviram também de base para um melhor entendimento do processo eletrocinético e dos parâmetros de interesse para a extrapolação para o reservatório 3D.

Foi verificado que a intensidade de corrente não foi influenciada pela adição de surfactante em ambos os modelos físicos (1D e 3D), apresentando valores constantes durante todos os ensaios.

A umidade no corpo de prova apresentou uma diminuição em relação à condição inicial mostrando que houve fluxo eletro-osmótico com sentido do catodo ao anodo.

Os valores de pH apresentaram valores ácidos no anodo e básicos no catodo. Para as amostras do líquido intersticial final, o pH se mantém próximo aos valores iniciais. 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. Os resultados mostraram que a tecnologia estudada apresenta-se viável e de baixo custo com a baixa energia consumida por unidade de volume de solo tratado. O surfactante utilizado também possui um preço bastante acessível.

Os eletrodos utilizados nos ensaios apresentaram pequeno desgaste, mas que não comprometeram a eficácia do processo eletrocinético

A adição de surfactante proporcionou um significativo aumento na eficiência do processo eletrocinético. A avaliação de HPA mostrou-se bastante pertinente para avaliação dos resultados, pois mostrou-se sensível ao método de detecção disponível e apresentou valores distintos e de fácil interpretação.

As concentrações de surfactante escolhidas para o estudo também apresentaram resultados satisfatórios, embora houvesse pouca diferenciação entre o teor de 100mg/kg e 500 mg/kg. Com isso não se mostra necessário a aplicação de um teor mais alto de surfactante para o aumento da eficiência do processo.

A avaliação da contaminação através do parâmetro de TPH mostrou-se não tão satisfatória, apesar dos resultados apresentarem uma tendência a remoção semelhante ao parâmetro HPA.

## CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES

Sugere-se para pesquisa futuras o uso de outro surfactante, trocando-se a carga e o tipo, sendo bastante interessante a escolha de um surfactante biológico por exemplo.

Um tratamento de biorremediação associado ao uso dessa técnica e com a aplicação do surfactante seria outra boa alternativa de otimização.

Além do uso de outro surfactante, poderia ser avaliada outra variável, como o tempo dos ensaios eletrocinético.

Uma maior exploração dos parâmetros físicos, também seria interessante e poderia gerar algumas correlações entre os processos eletrocinéticos e as condições de contorno escolhidas.

Uma análise de TPH fracionado, no lugar do TPH tradicional, eliminaria as possíveis interferências, utilizando-os como dados de entrada em modelos de avaliação de risco.

Outra sugestão seria a utilização do modelo matemático apresentado como base para a modelagem do fenômeno eletrocinético visto que os avanços dos estudos nessa área mostram a importância dessa ferramenta na extrapolação dos dados experimentais de laboratório para aplicações *in situ*.



## CAPÍTULO 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÁNTARA, M.A.; GÓMEZ, J.; SANROMÁN M.A. *“PHAs Soi Decontamination in two steps: Desorption and electrochemical treatment”*. 2008. Journal of Hazardous Materials. Vol.166 N° 1, pp. 462-468.

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. N. and ACAR, Y. B. (1996) *“Electrokinetic Remediation: II. Theoretical Model”*, ASCE, Journal of Geotechnical Engineering, Vol. 122, no 3, 186-196pp.

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., BRICKA, R.M., 2000. *“Basics and Applications of Electrokinetics Remediation”*. *Remediation Engineering of Contaminated Soils*, pp.95-101.

*ASTM Standard Guide for Conducting a laboratory soil toxicity test with lubricit petroleum*, 1994.

BECKER, K.H.; HERSON, D.S.; *“Bioremediation of surfactant and subsurface soils. In Biorremediation.”* McGraw Hill. Inc.USA, pp.203-259.1999

BHAIRI, S.M. *“Detergente: A Guide Of Properties And Uses Of Detergents In Biology And Biochemistry”*.Ed. Calbiochem Novabiochem Corporation, 2001.

BJERRUM,L., MOUM, J. e EIDE, O. (1967) *“Application of electro-osmosis to a foundation problem in a Norwegian quick clay”*, Géotechnique, Vol.17, nº.3, 214- 235pp

CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). *“Valores Orientadores Para Solos E Aguas Subterrâneas No Estado De São Paulo”*, 2005. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/solos/relatórios.2005>>Acesso 8 de janeiro de 2010.

CHANG, B.V.; SHIUNG, S.Y.; YUAN, S.Y. (2002) *“Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil.”* *Chemosphere*. 48: 717-724.

COOPER, D.G.; GOLDENBERG, B.G. *“Surface-Active Agents From Two Bacillus Species Appl Environ Microbial”*. February; Vol 53, n° 2, pp. 224-229 1987.

CRAVO Jr,W.B. *“Biodegradação de querosene de aviação(QVA) por culturas mistas e por pseudomas aeruginosas.”* Orientador: Francisca Pessoa de França. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 1998.68 p.Dissertação

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

DESCHÊNES, L.; LAFRANCE, P.; VILLENEUVE, J.P.; SAMSOM, R. *“Adding Sodium Dodecyl Sulfate And Pseudomonas Aeruginosas UG2 Biosurfactantsinhibts Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Biodegradation In A Weatrered Creosote Contamineted Soil”*. Applied Microbiology and Biotechnology, vol 46. N° 5-6,PP.638-646.1996

DUA, M.; SINGH, A.; SETHUNATHAN, N.; JOHRI, A. K. *“Biotechnology And Bioremediation: Successes And Limitations”*. Apply Microbiology Biotechnology. vol. 59, pp.143-152. 2002

FARIAS, K. v.; AMORIN, L.V; FERREIRA H.C, FERREIRAS, E. PEREIRA, E. *“Estudo Da Reologia E Espessura Do Reboco De Fuidos De Perfuração:Influencia De Dispersantes E Umectantes Aniônicos Cerâmica”* Vol 52, pp . 307-314. 2006

FATORELI, L. *“Proposta de Avaliação de Risco Ecológico para Contaminações de Petróleo e Derivados - Estudo de Caso”* , 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERREIRA, S. M. *“Relação entre a Espessura Real e Aparente da Gasolina com Etanol e da Gasolina Pura em Colunas de Laboratório”*. 2004. 119 p. Tese (Progama de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004

GIBOTTI, M., J. *“Subsídios Geológico-Geotécnicos Para A Implantação De Tanques De Armazenagem Subterrânea De Combustíveis: Estudo De Caso Em Um Solo Da Formação Rio Claro”*. Dissertação de Mestrado. Rio Claro (SP) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Unesp, 2006.

HAIG,S.D. *“A Review Of The Interaction Of Surfactants With Organic Contaminants In Soil”*. The science of the total environment.vol.185.pp.161-170.1996

HARITASH, A.K, And KAUSHIK, C. P. *“ Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs): A review”* 2009. Jornal of Hazardous Materials pp. 678-689.

JANUZZI, G.M.F., “*Caracterização do Depósito de Solo Mole de Sarapuí II Através de Ensaio de Campo*” Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil – Rio de Janeiro, 195 pp., 2009

KARAGUNDUZ, A. “*Surfactant enhanced eletrokinetic remediation of DDT from soils*”. ”. The science of the total environment.2007 .Vol.385.Nº1-3.pp.1-11.

KINGSLEY, U.; PEKDEMIR, T. MEHMET, Ç. “*Surfactant treatment of crude oil contaminated soil*”. Journal of colloid and interface science. Vol.276, pp.456-464. 2004

KISSA, E. “*Wetting And Detergency-Pure & Appl. Chem*”; VOL.53,pp.2255,1981

MANIASSO, N. “*Ambientes Micelares Em Química Analítica*”. Química Nova, Vol 24, Nº1., pp87-93.2001

MAIER, R.M.; SOBERON-CHAVEZ,G. “*Pseudomonas Aeruginosas Rhamnolipids:Biosynthesis And Potential Application*”. Applied Microbiology and Biotechnology, Vol 54. Pp.625-633.2000

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

MILIOLLI, V.S.(2008) “*Avaliação Da Potenciabilidade Da Utilização De Surfactantes Na Biorremediação De Solo Contaminado Com Hidrocarbonetos De Petróleo*”. Tese de doutorado. Engenharia Química-UFRJ, Rio de Janeiro, 193p.

MINDRISZ, A. C. “*Avaliação da Contaminação da Água Subterrânea de Poços Tubulares, por Combustíveis Fósseis, no Município de Santo André, São Paulo: uma contribuição à gestão ambiental*”. 2006. 231 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006

MITCHELL, J.K. (1993) “*Fundamentals of Soil Behavior*”, John Wiley & Sons, Inc., New York: 2a Ed.

MULLIGAN, C.N. “*Environmental Applications For Biosurfactants*”. Environmental pollution.vol133 pp183-198.2005

MULLIGAN, C.N; YONG, R.N; GIBBS,B.F. “*On The Use Of Biosurfactants For The Removal Of Heavy Metals From Oil-Contend Soil*”. Environmental progress.vol.18,pp.50-54. 1999

MULLIGAN, C.N; YONG, R.N; GIBBS,B.F “*Surfactant-Enhanced Remediation Of Contaminated Soil: A Review*” .Engineering Geology, vol60, pp 271-380.2001

NASCENTES, C.C; ARRUDA, A.Z; MANIASSO, N. “*Experimentos Didáticos Em Química Analítica Envolvendo Separação De Fases E Pré-Concentração*”. Química Nova, vol 25 N°3. PP.483-489.2002

OBERBREMER, A.; MULLER-HURTIG,R.;WAGNER,F. “*Effect Of Adittion Of Microbial Surfactant On Hydrocarbon Degradation In Soil Population In A Stirred Reactor*”. Applied Microbiology and Biotechnology, Vol 32, pp. 485-489. 1990.

OU, Z.Q (2000). “ *Separate And Combinat Environmental Behavior Of Surfactants And Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs)*” In: <http://tumb1.biblio.tumuenchen.de/publ/diss/ww/2000/ou.pdf> Acesso em 10 de dezembro de 2009.

PAMUKCU, S., WITTLE, J. K. (1992). “*Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil*” Envir. Progress, AIChE, 11(4), n° 241–250pp

PARK, J. Y; LEE HH; KIM S.J, LEE,; YANG J.W(2007) “*Surfactante enhanced eletrokinetic removal Of phenantrene from kaolinite.*” Journal of Harzardous Materials. Vol.140.N° 1-2 pp 230-236

PASTORE,G.M. “*Biossurfactantes:propriedades e aplicações*”.Química Nova, vol 25, N° 5 pp. 772-776.2002

PEZESHKI, S.R., HESYER, M.W.; LIN, Q.; NYMAN, J.A. “*The Effects Of Oil Spill And Clean Up O Dominant US Gulf Coast Marsh Marophytes: A Review*”. Environmental Pollution. 108. pp 129–139. 2000.

PORTER,M.R.; “*Handbook of surfactants*”. Blackie Academic & Professional. Second edition.324p.1994

RIBEIRO, M. T. L. “*Solução Analítica em Regime Permanente para o Fluxo da Água Subterrânea e de um Fluido Não Aquoso Leve – LNAPL*”. Artigo Técnico. Faculdade de Ciência e Tecnologia. Disponível no site

<<https://bdigital.ufp.pt/dspace/bitstream/10284/205/1/artigo4.pdf> >. Acesso 19 de Dezembro de 2009.

RIVERA, B. M.; LABASTIDA, I.; BARRÓN, J.; CONZÁLES, I.; TEUTTI-LEON, M.M.M. **“Influence of anolyte and catholyte composition on TPHs removal from low permeability soil by eletrokinetic reclamation”** 2008. *Electrochimica Acta*, Vol 54, nº7. PP. 2119-2124.

SANCHES, L. E. **“A Desativação De Empreendimentos Industriais: Um Estudo Sobre O Passivo Ambiental”**. São Paulo: USP, 1998. 178 p. Tese –Escola Politécnica - São Paulo.

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

SHAPIRO, A. P. e PROBSTEIN, R. F. (1993) **“Removal of Contaminants from Saturated Clay by Electroosmosis”**, *Environmental Science e Technology*, Vol. 27, nº 2, 283-291pp.

SILVA, A.L.C.; PONSENTO, E.; ROSA, F. **“Tensoativos: Conceitos Gerais E Aplicações Em Tintas”**. ART TV007-08/03. Oxileno S/A Indústrias e Comércio. 2003 Disponível em <http://www.oxileno.com.br/aplicacoes/mercadorias/doc/> Acesso em 22 de novembro de 2009.

SILVERA, A.J.P.P.M. (2009); **“Estudo em Modelo Físico 2D de Biorremediação Eletrocinética de Solo Argiloso Contaminado com Óleo de Produção”**, Tese de doutorado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 232p

STOKSTAD, E. **“Factory Study Shows Low Levels Of Benzene Reduce Blood Cell Counts”**, *Science*, v.306, p.1665, 2004

TRAN, L.; DROUGI, P.; BLAIS, J.F.; **“Coupling extraction flotation with surfactant and electrochemical degradation for the treatment of PAH contaminated hazardous wastes”** 2009 *Journal of Hazardous Materials*. pp. 432-448

USEPA **“Monitored Natural Attenuation Of Petroleum Hydrocarbons”**, EPA 600-F 98 021. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 2000.

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.

YEUNG. A., CHUNG, M., CORAPCIOGLU, Y., 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.

YUAN, S.; “*Eletrokinetic movement of multiple chlorobenzenes in contaminated soils in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin*” Journal of Environmental Sciences 2007. Vol 137 N° 12.pp. 1218-1225.

YUAN, C.; “*Remediating Ethylbenzene Contaminated Clayey Soil By A Surfactant Aided Eletrokinetic(SAEK) Process*” Chemosphere. 2004.Vol 57. N.° 3 pp. 225-232

WANG, G.; LEE, AS.; LEWIS, M.;KAMATH, B.;ARCHER, R.K.; “*Accelerated Solvent Extraction And Gas Chromatography/Mass Spectrometry For Determinationb Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Smoked Food Samples*”. J Agric Food Chem 2004; 47:1062-66.

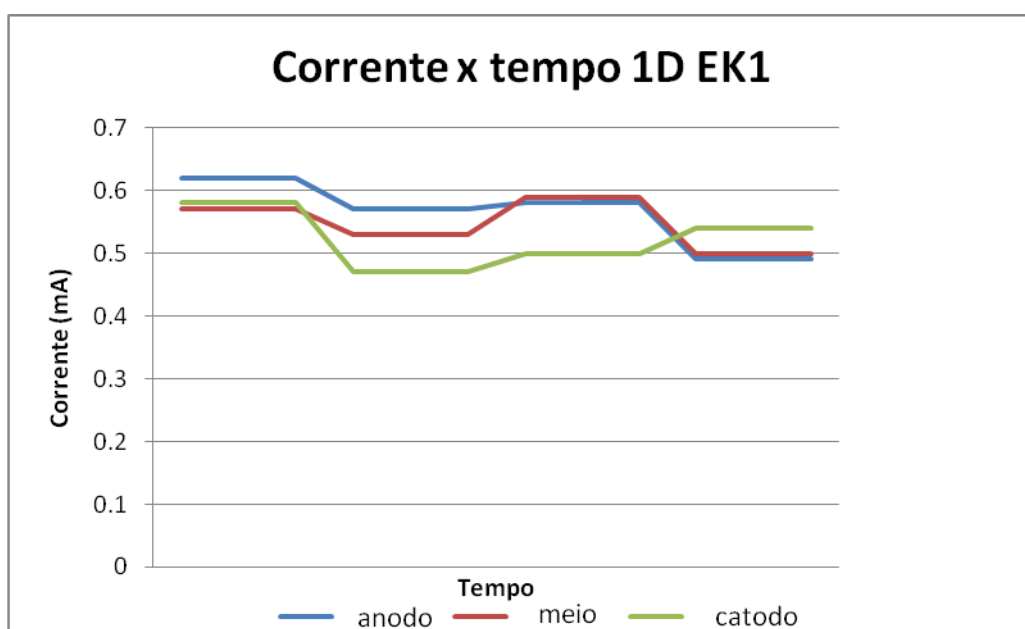
WICK.L.Y.; SHIL.; HARMS.H. “ Eletro-bioremediation of Hydrophobic Organic Soil-contaminants: A review of Fundamental Interaction.”2006. Eletrochimica Acta Vol.52 N°10. Pp. 3441-3448.

# **ANEXO I**

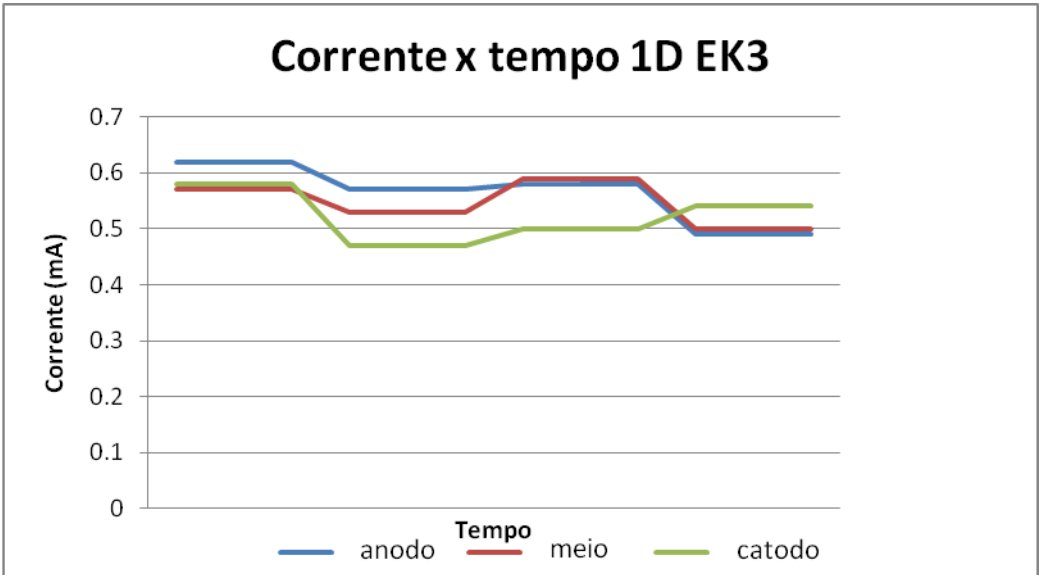
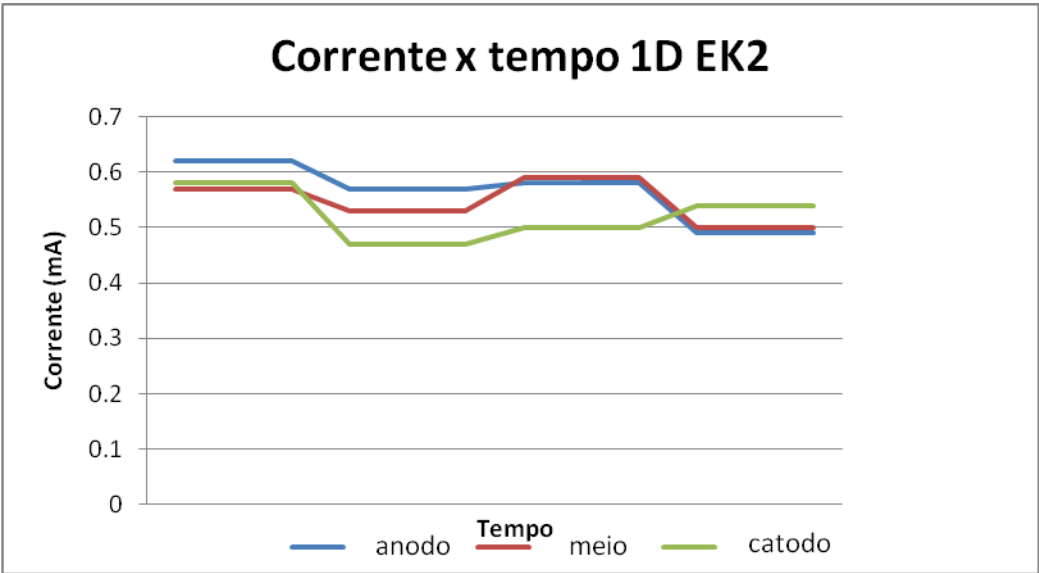
## **1 Parâmetros físicos medidos durante a eletrocinese**

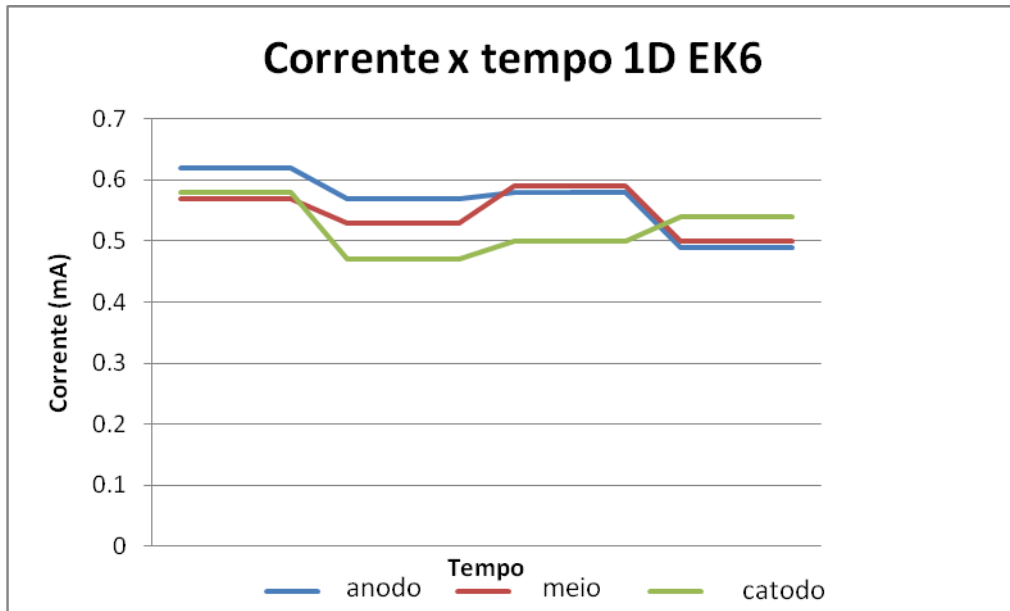
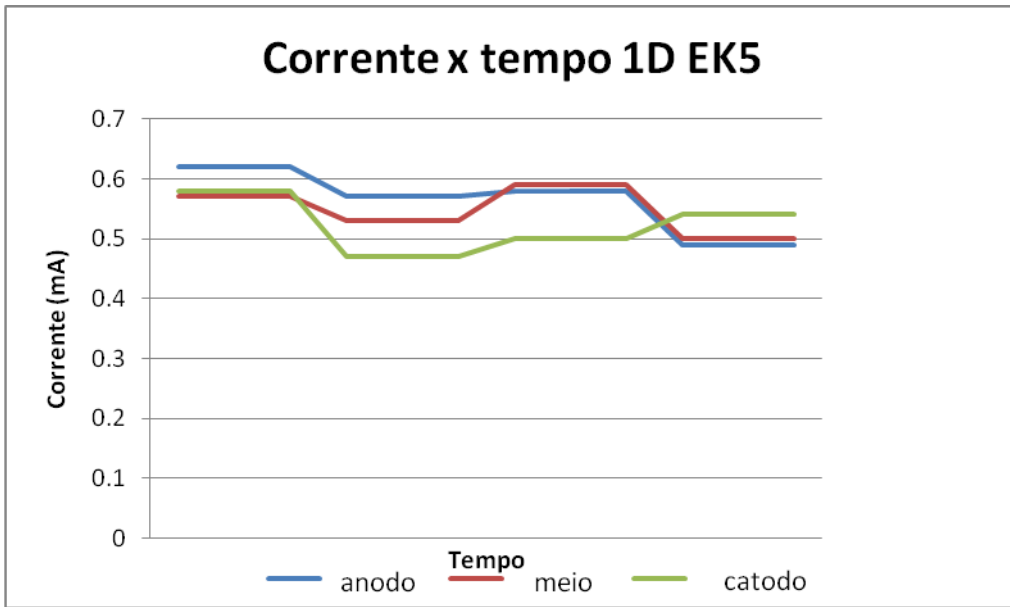
## 1.1 Corrente:

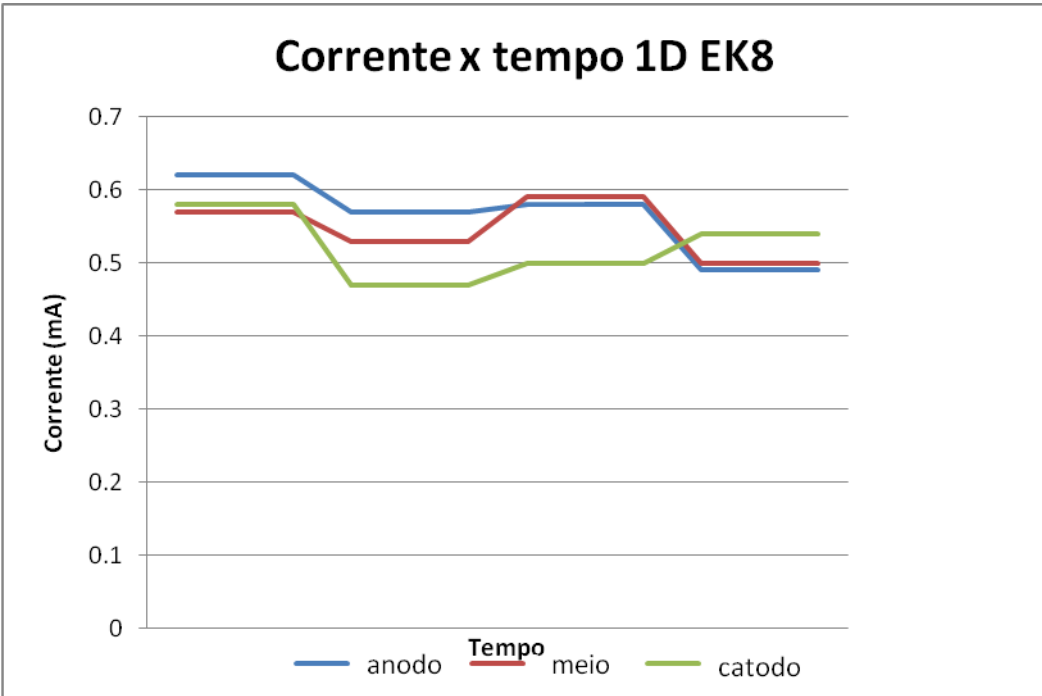
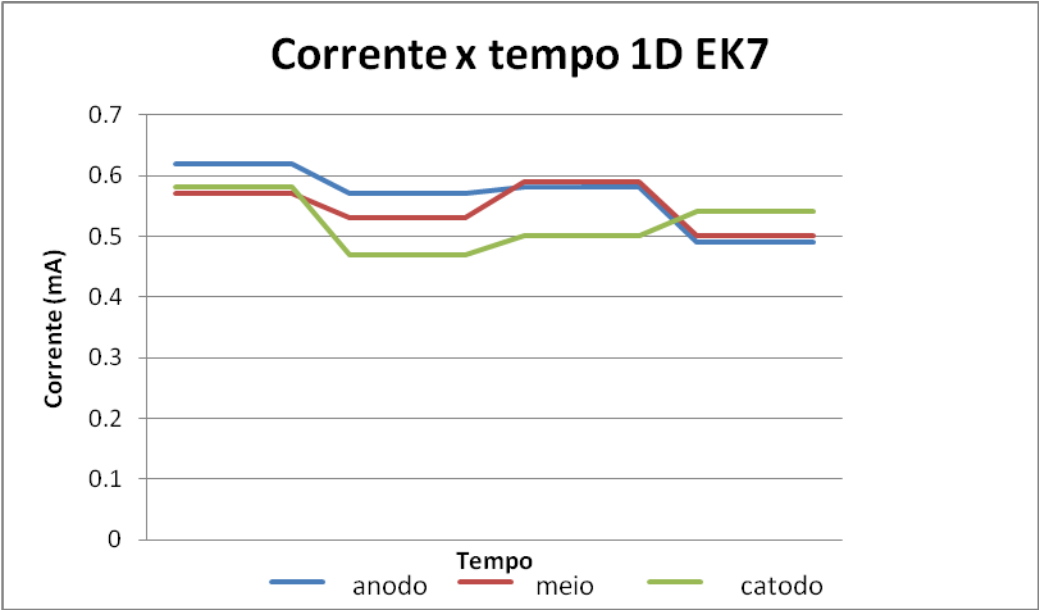
Devido a elevado número de dados do sistema de aquisição, as tabelas referentes a esses parâmetros se encontram em meio digital, sendo os gráficos apresentados neste anexo.

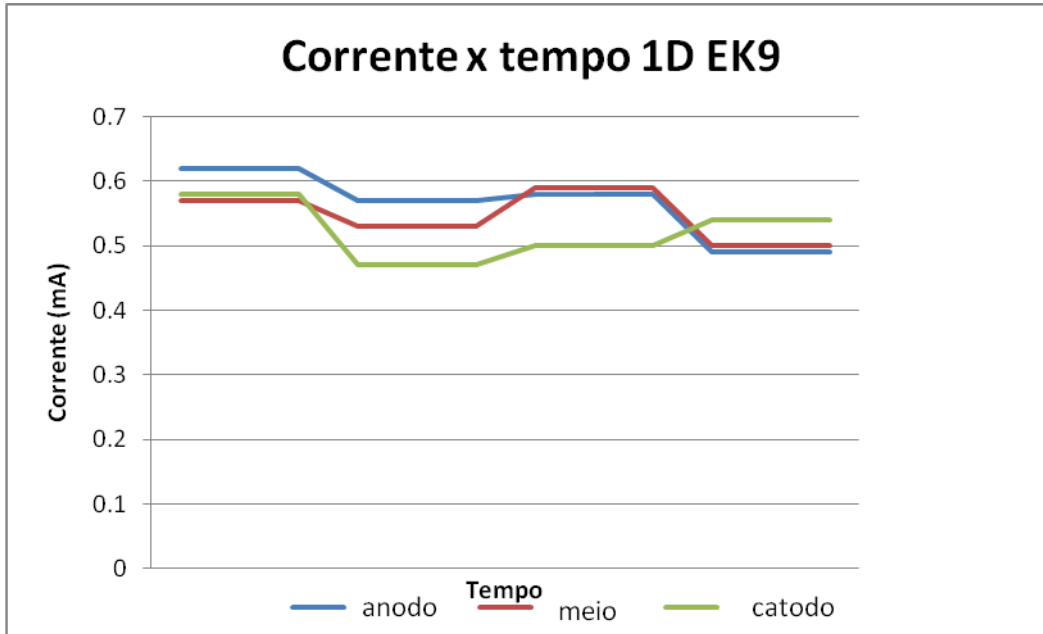




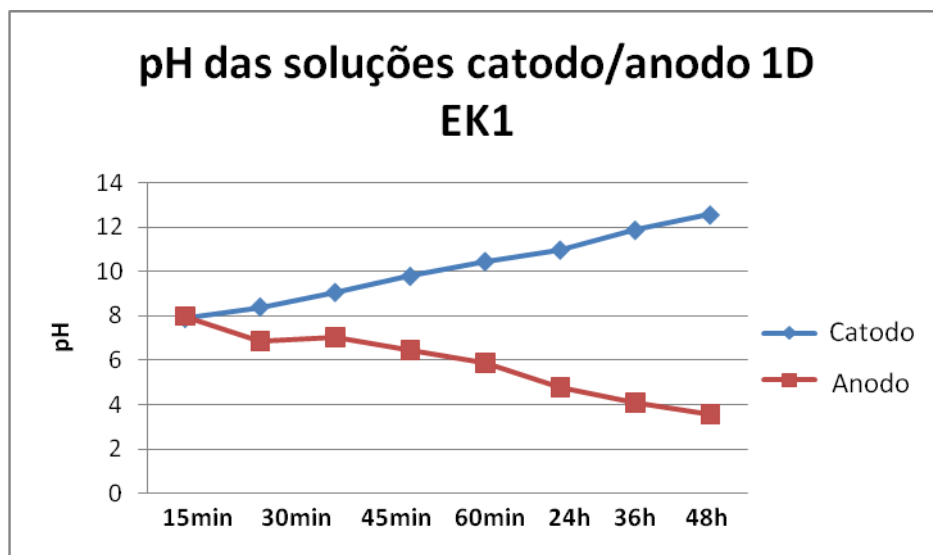


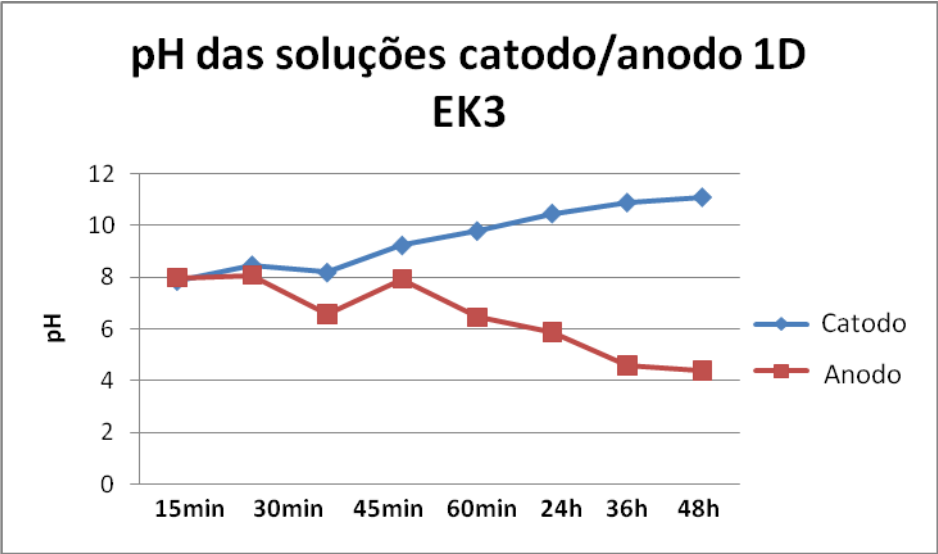
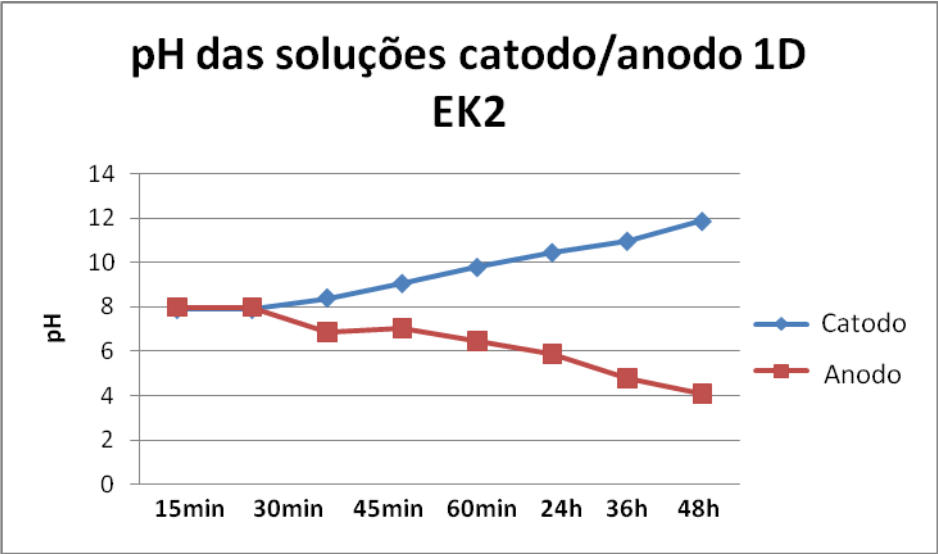


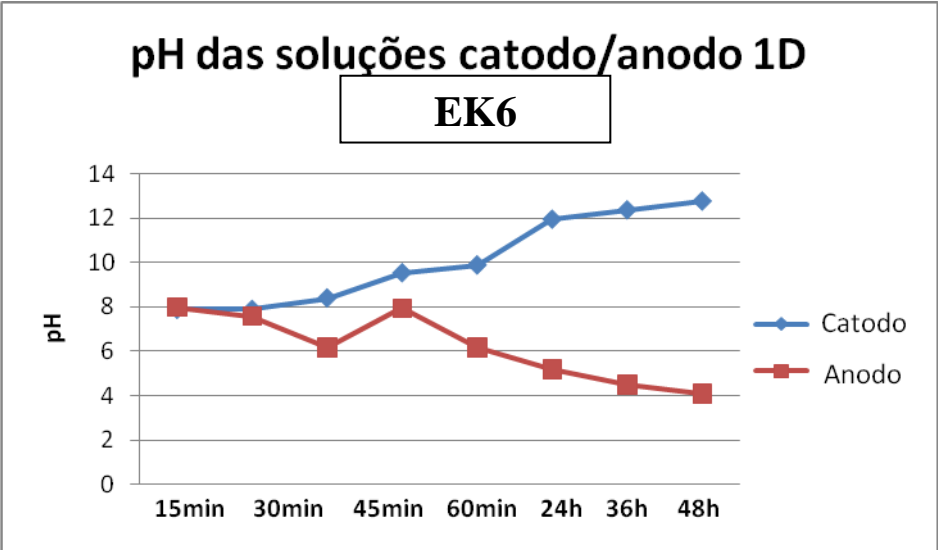
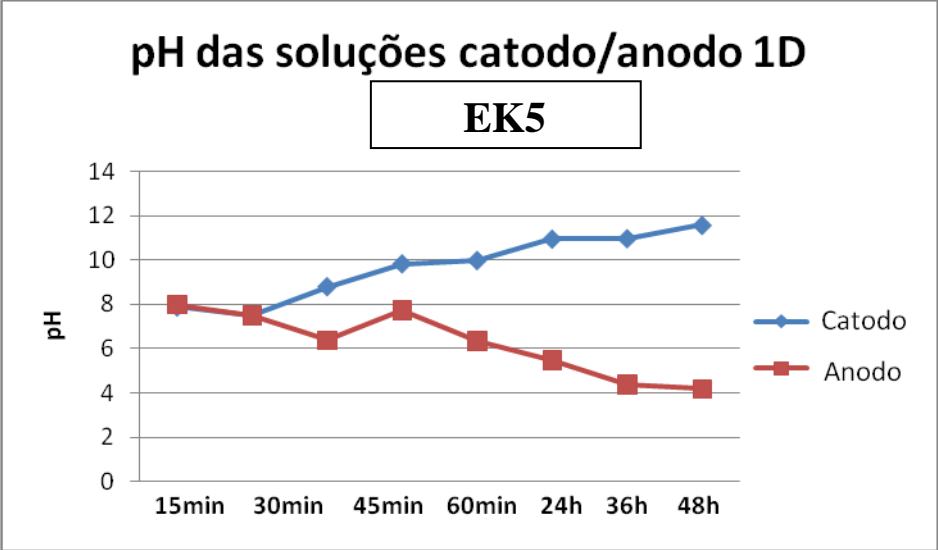


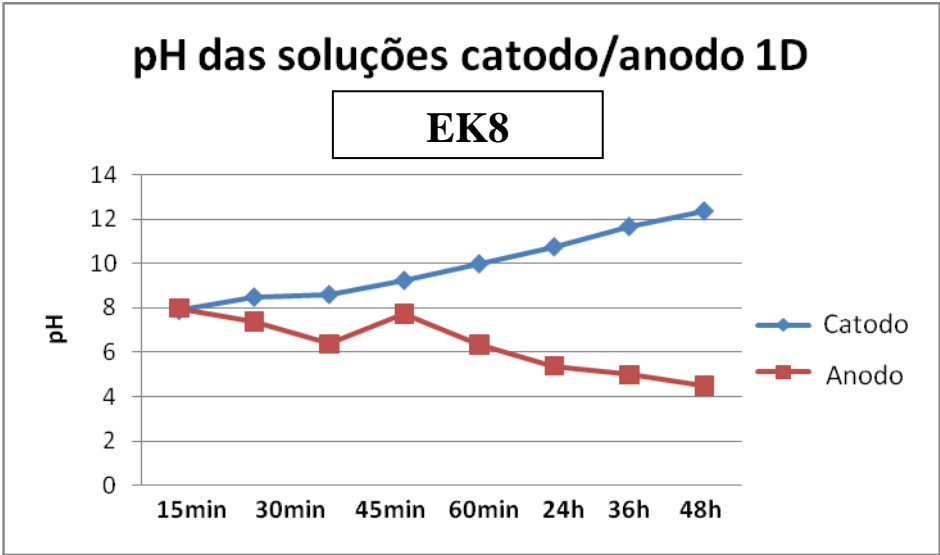
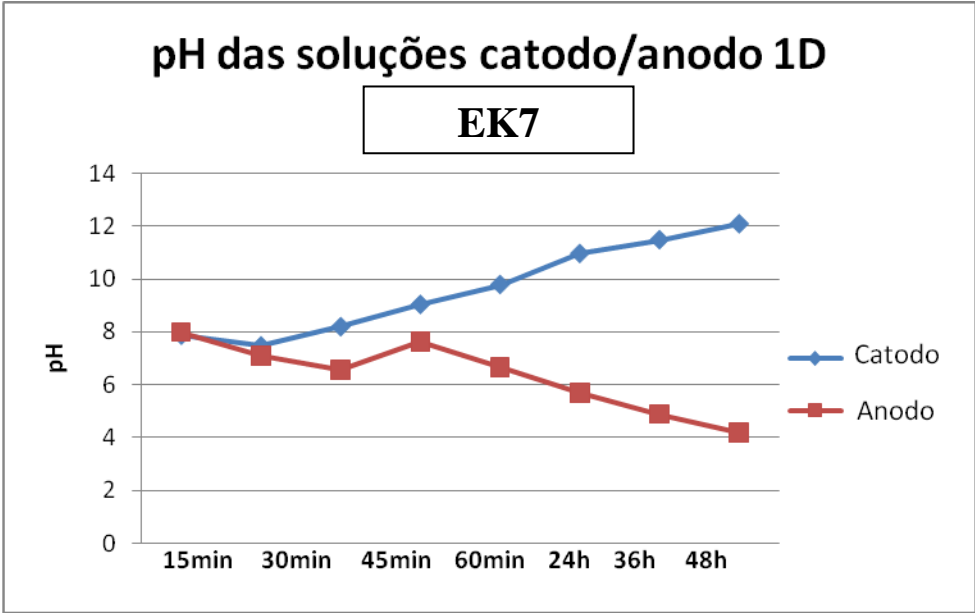


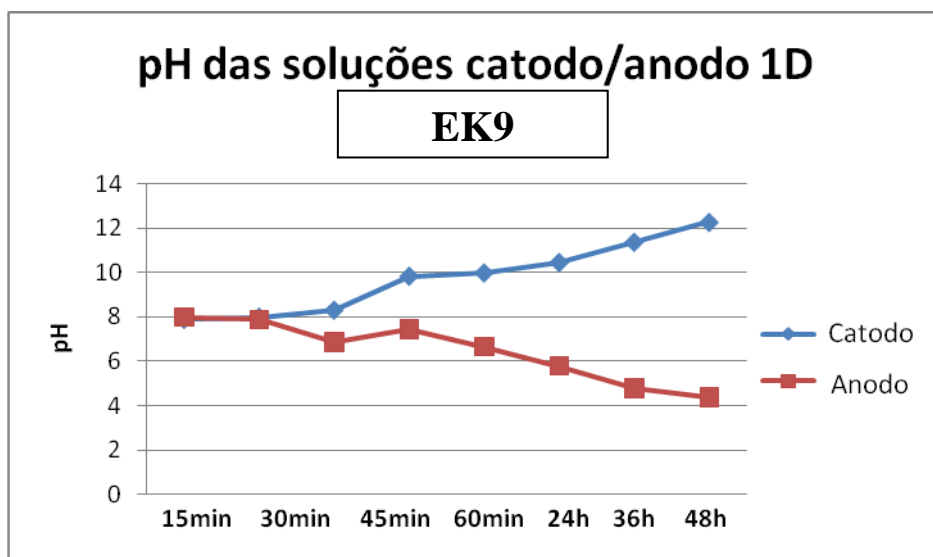
1.2 pH :



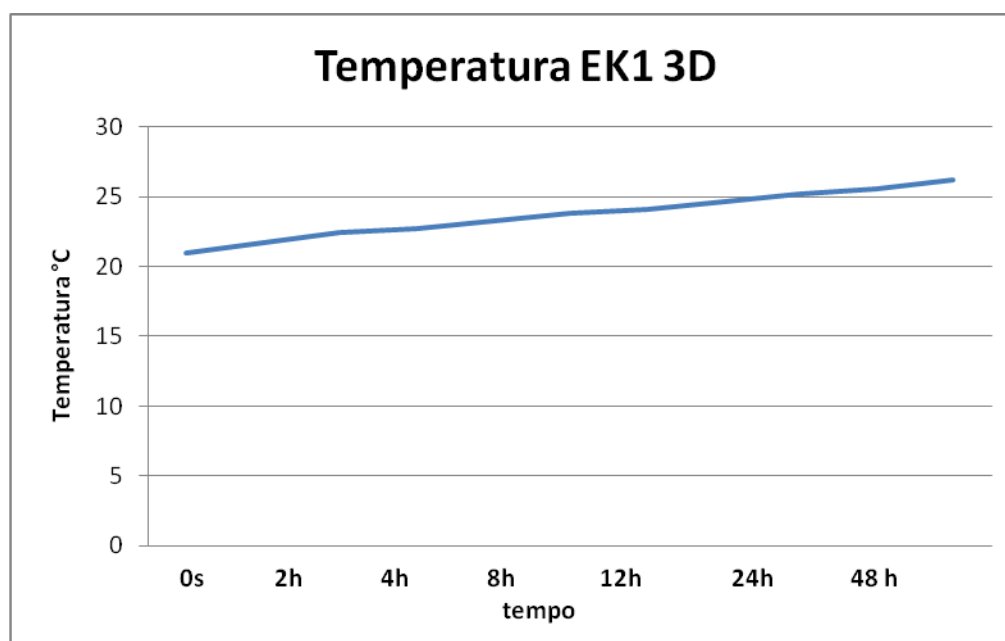




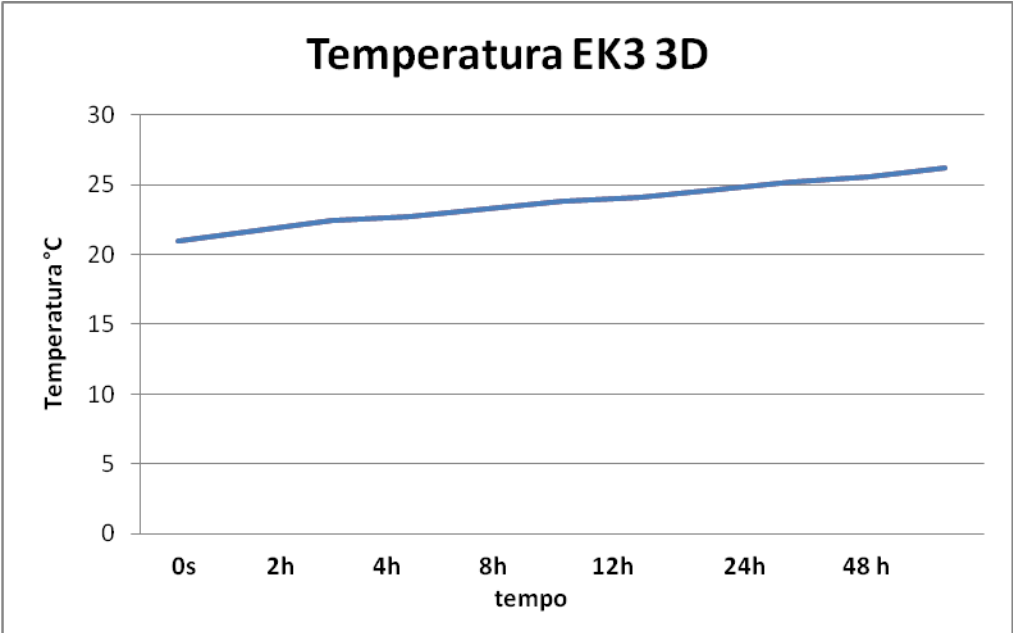
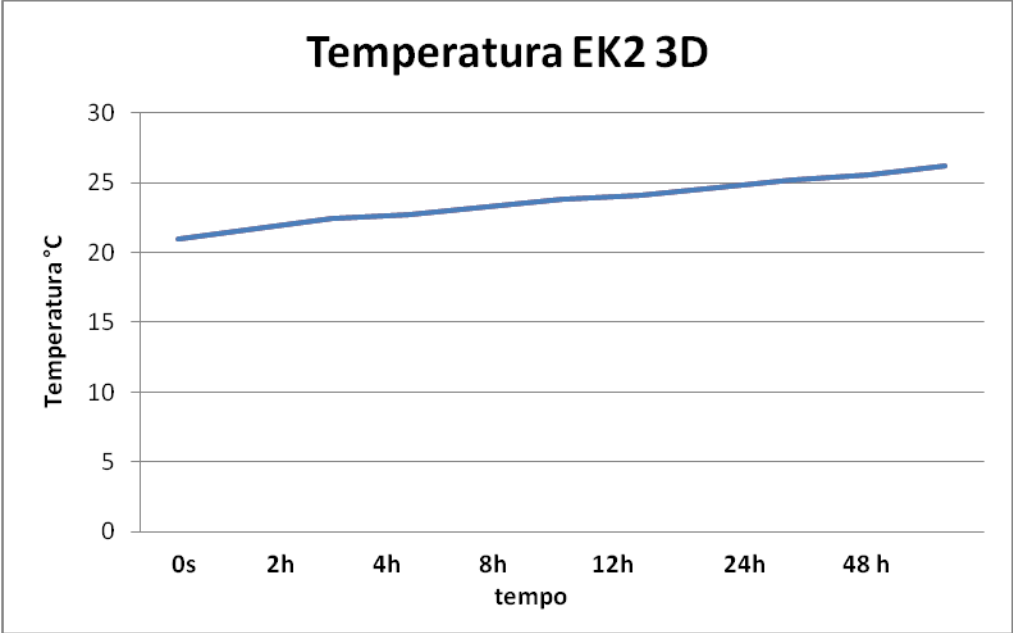


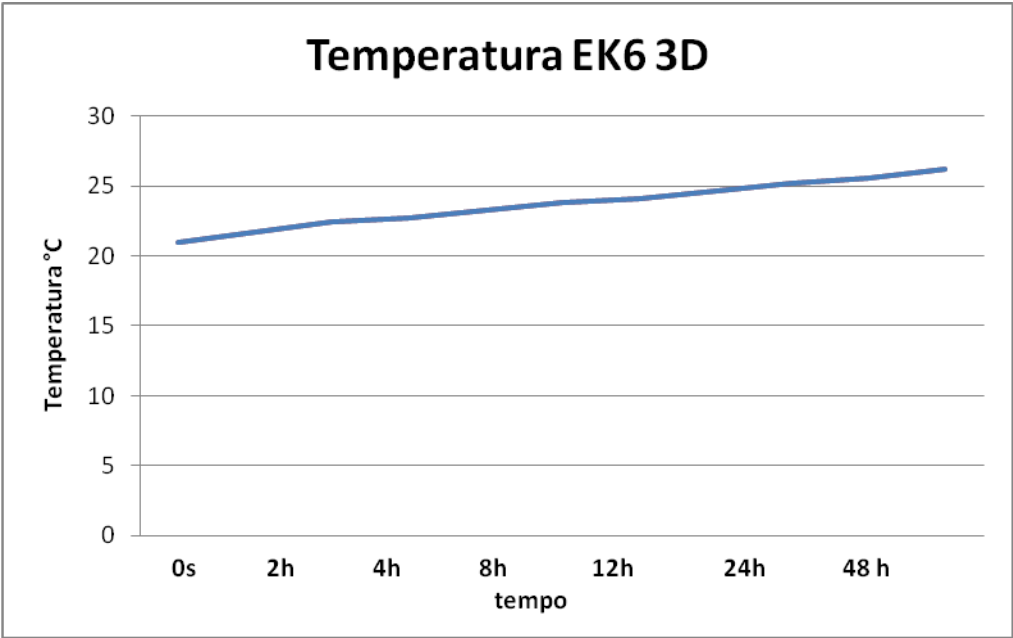
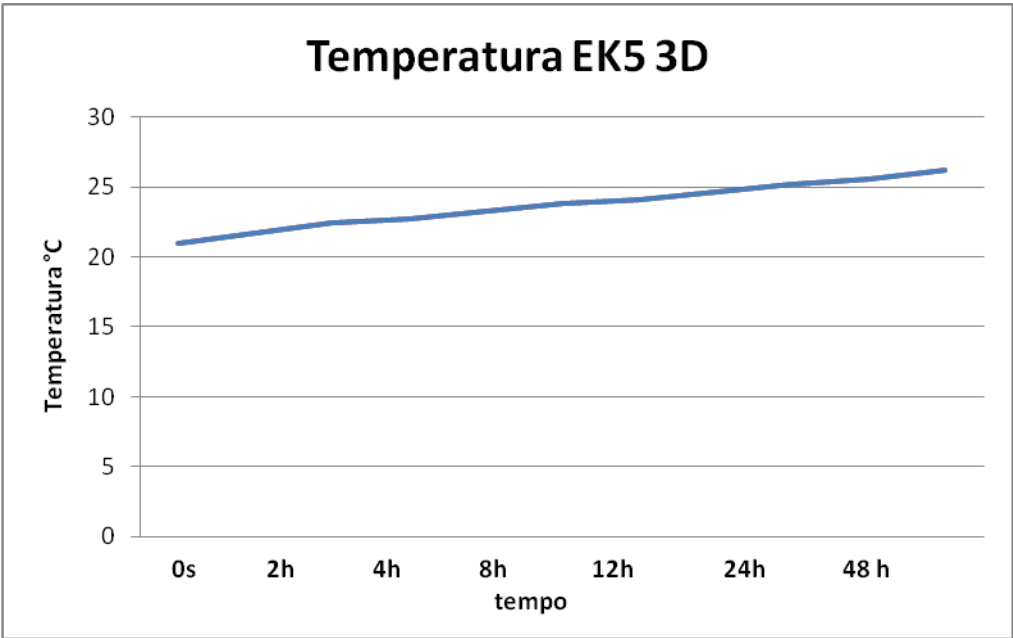


### 1.3 Temperatura:







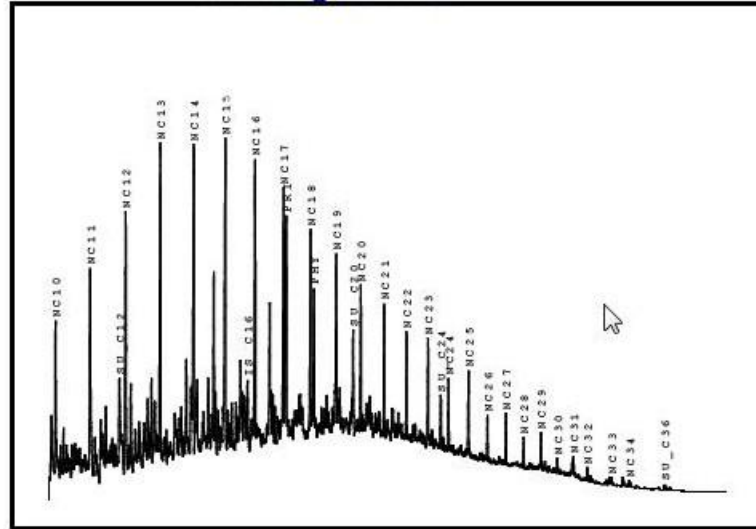


# **ANEXO II**

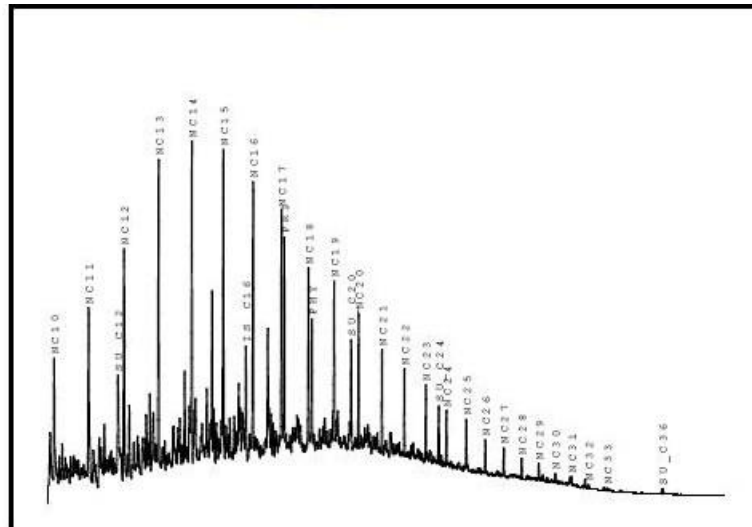
## 2.1. Perfis cromatográficos 1 D e 3D

### Catodo

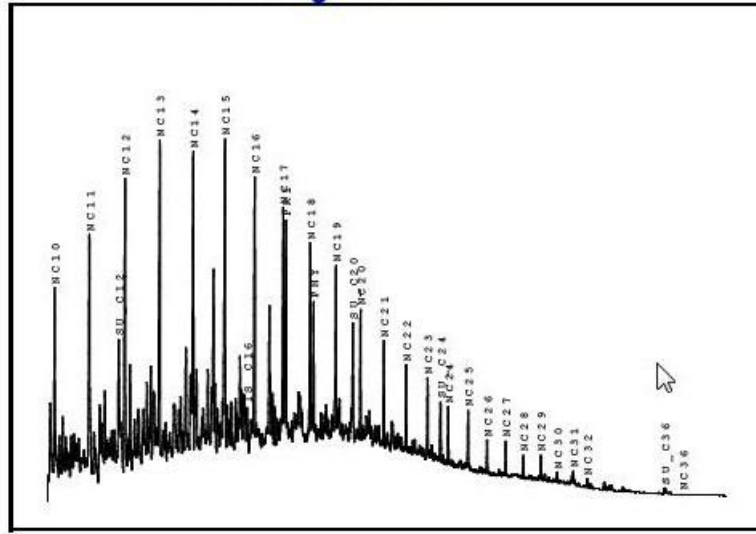
#### EK1/EK2/EK3 1D



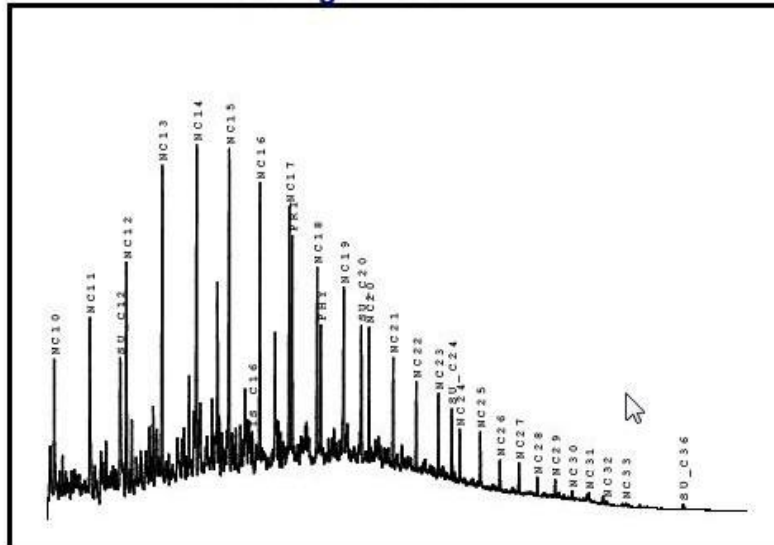
#### EK4/EK5/EK6 1D



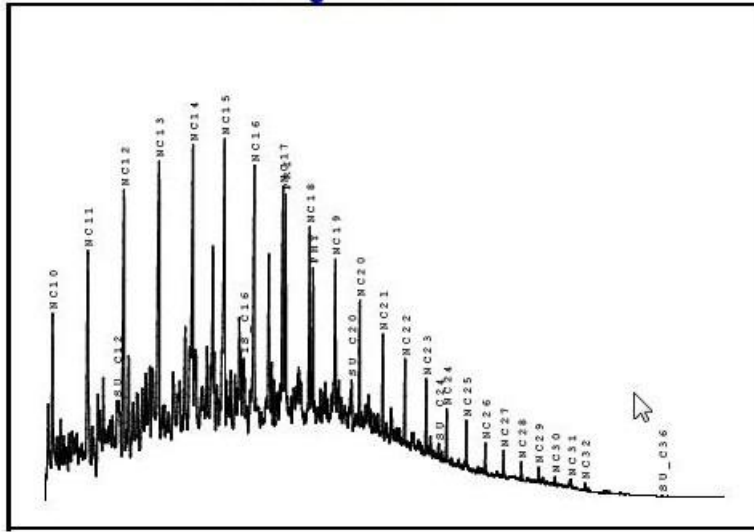
### EK7/EK8/EK9 1D



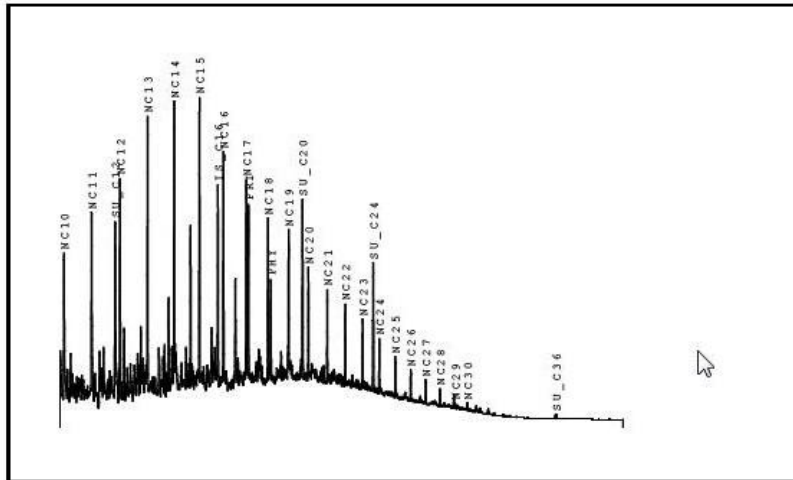
### EK1/EK2 3D



### EK3/EK4 3D

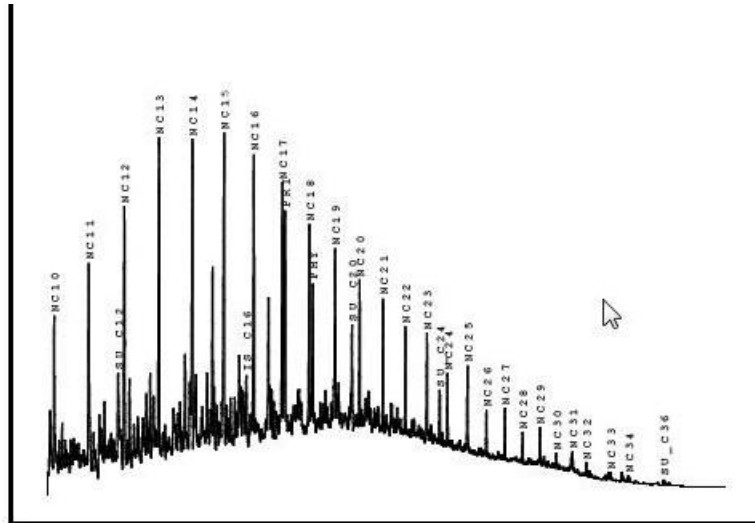


### EK5/EK6 3D

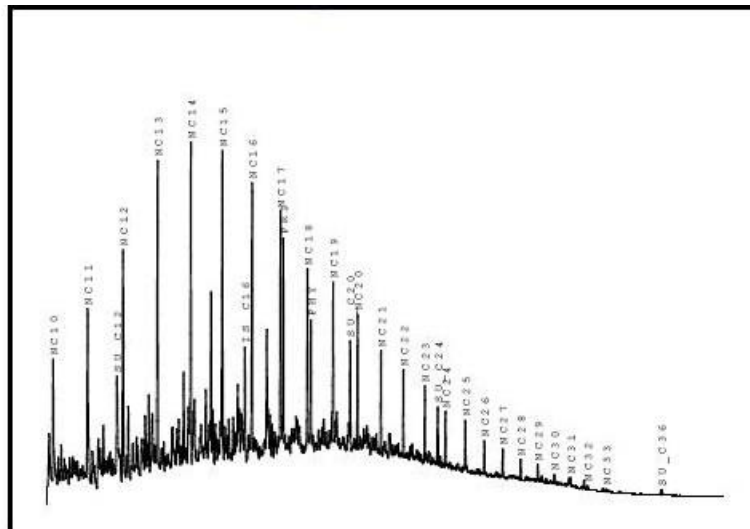


Anodo

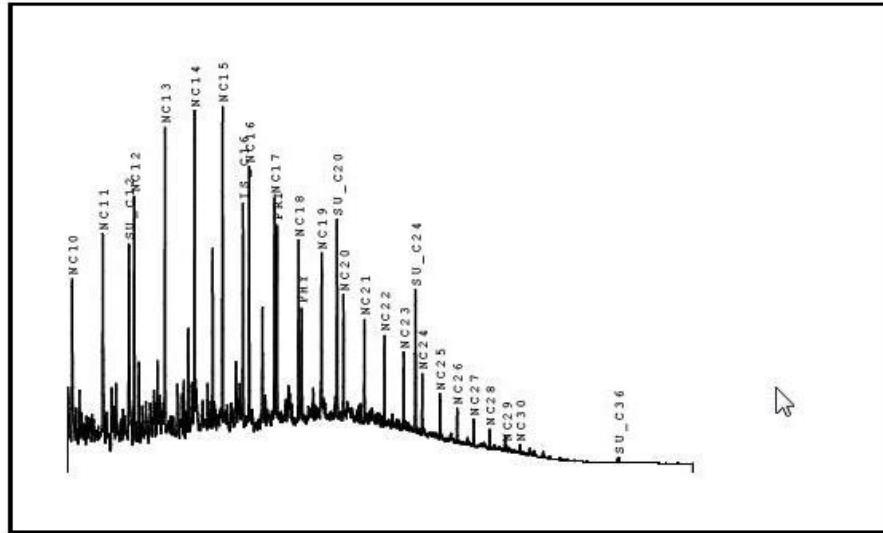
### EK1/EK2/EK3 1D



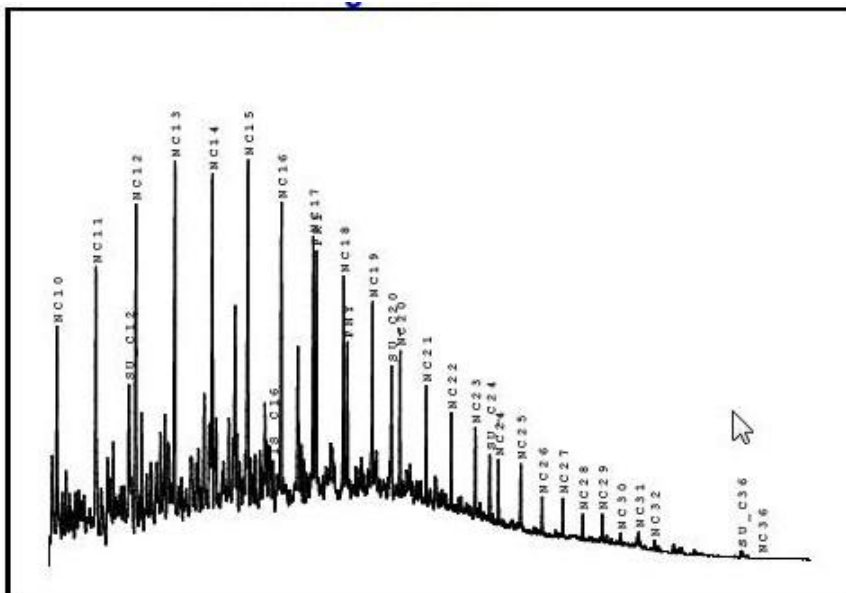
### EK4/EK5/EK6 1D



### EK7/EK8/EK9 1D

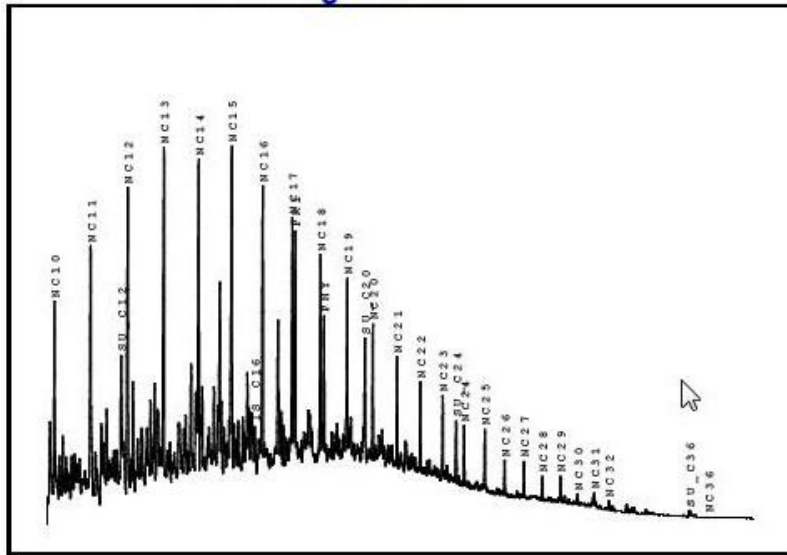


### EK1/EK2 3D

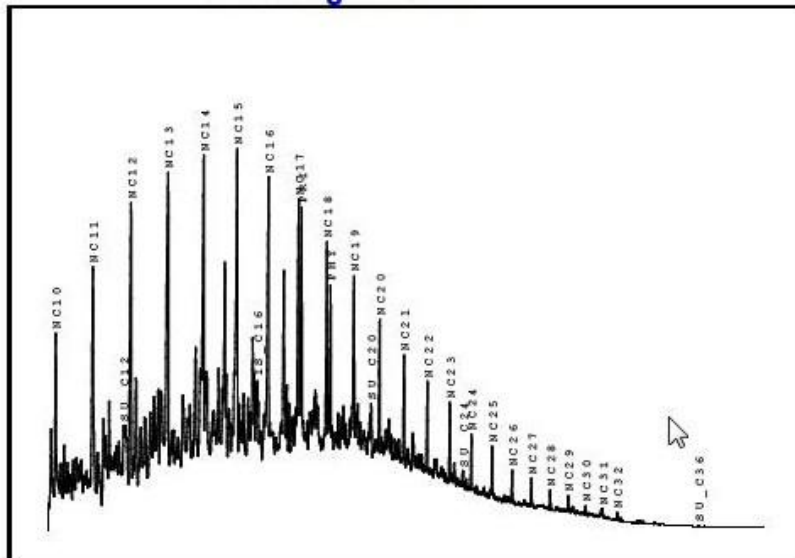




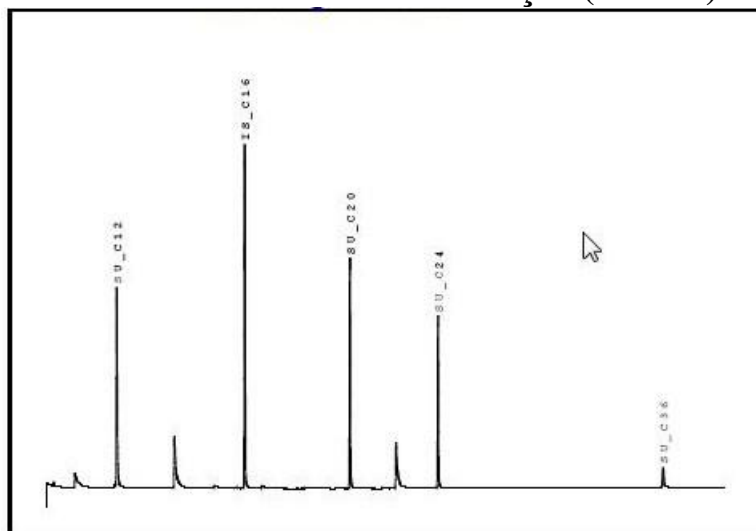
### EK3/EK4 3D



### EK5/EK6 3D



### Amostra antes da contaminação (branco)



## 2.2. Teores de HPA no óleo cru

HPA	Concentração mg/L
Nafataleno	13,87
Acenaftileno	0,35
Acenafteno	1,57
Fluoreno	2,19
Fenantreno	9,78
Antraceno	0,32
Fluoranteno	0,38
Pireno	0,41
Benzo(a)antraceno	1,45
Criseno	1,4
Benzo(b)fluoranteno	ND
Benzo(k)fluoranteno	ND
Benzo(a)pireno	ND
Indeno(1,2,3,cd)pireno	ND
Dibenzo(a,h)antraceno	ND
Benzo(g,h,i)perileno	ND

### 2.3.Taxas de transporte catodo/anodo

HPA	Taxa de transporte catodo/anodo 1D %	Taxa de transporte catodo/anodo 3D %
Nafataleno	62,5	74,7
Acenaftileno	56,7	60,7
Acenafteno	59,6	64,1
Fluoreno	58,6	61,3
Fenantreno	67,6	73,9
Antraceno	60,2	64,9
Fluoranteno	51,7	55,6
Pireno	53,6	58,9
Benzo(a)antraceno	56,7	60,5
Criseno	53,4	59,9
Benzo(b)fluoranteno	ND	ND
Benzo(k)fluoranteno	ND	ND
Benzo(a)pireno	ND	ND
Indeno(1,2,3,cd)pireno	ND	ND
Dibenzo(a,h)antraceno	ND	ND
Benzo(g,h,i)perileno	ND	ND

# 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](#)