



ESTUDO DOS EFEITOS DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA EM UM SOLO CONTAMINADO POR HIDROCARBONETOS

Autor (as): Juliana Peroba Ferreira
Renata de Lima Fernandes

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador (es): Maria Cláudia Barbosa

Márcio de S. Soares de Almeida

Rio de Janeiro
Novembro 2010

Fernandes, Renata de Lima e Ferreira, Juliana Peroba

Estudos dos efeitos da remediação eletrocinética em um solo contaminado por hidrocarbonetos / Juliana Peroba Ferreira e Renata de Lima Fernandes – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2010.

XXIII, 95 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcio de Souza Soares de Almeida

Maria Claudia Barbosa

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia ambiental, 2010.

Referências Bibliográficas: p.90-95.

1. Remediação eletrocinética 2. Contaminação por hidrocarbonetos 3. Formação de gases. I. Almeida, Márcio de Souza Soares *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Ambiental. III. Estudos dos efeitos da remediação eletrocinética em um solo contaminado por hidrocarbonetos.

AGRADECIMENTOS

Aos nossos orientadores Maria Cláudia Barbosa e Márcio de Souza Soares de Almeida pelos ensinamentos, disponibilidade, atenção e apoio. Com este TCC levamos um pouquinho da experiência de vocês na área geotécnica e deixamos nosso imenso respeito e admiração.

Ao engenheiro Ricardo Gil por ter sempre nos ajudado de uma forma muito solícita e amiga durante todas as etapas do desenvolvimento de nossos ensaios.

À química Maria da Glória Marcondes pela boa vontade ao nos ensinar a fazer as soluções, pelo constante empréstimo de material e pela prontidão na realização das análises químicas deste trabalho.

Ao biólogo Luizão por ter aberto as portas de seu laboratório para nós. Agradecemos não só ao auxílio profissional, como também as conversas, amizade e mimos.

Ao engenheiro Serginho que nos deixou à vontade em seu laboratório, nos ensinando a importância da autonomia no ambiente de trabalho.

Ao engenheiro Hélcio, por toda sua contribuição, participação e interesse no nosso trabalho, sempre nos apresentando soluções para nossos mais diversos problemas.

Às alunas de doutorado da área de geotecnia da UFRJ, Juliana, Danielle e Beatriz, por sempre estarem dispostas a nos oferecer ajuda ou palavras de experiência sobre esta etapa que estamos terminando.

Aos demais frequentadores da sala de estudos do laboratório de geotecnia, Bruno e Marcela, que não só dividiram este espaço conosco como todas as nossas aflições e realizações durante este TCC.

Às meninas da secretaria que foram sempre muito gentis e eficientes nas questões comerciais e práticas de nosso projeto.

Aos demais funcionários do laboratório de geotecnia, em especial, Carlinhos, Mayara, Salviano, Eduardo, Lilian e Evandro.

Aos nossos amigos do Lado B pelo companheirismo e incondicional amizade durante todos estes anos de faculdade. Registramos aqui o amor que sentimos por vocês. E gostaríamos de agradecer em especial à terceira aresta de nosso triângulo, a também engenheira ambiental, Izabel.

Gostaríamos de agradecer uma a outra. A nossa amizade começou quando entramos na faculdade, se fortaleceu ao longo dela e hoje se eterniza nesta etapa final do nosso curso de graduação.

Às nossas famílias em especial por sempre acreditarem em nós. Agradecemos por todos os momentos de alegria, apoio e união. Dividimos com vocês a nossa conquista, porque vocês foram a parte mais importante dela.

Às nossas mães: Deise de Lima Fernandes

Marcia Reis Peroba

Aos nossos Pais: José Luiz Fernandes Barroso

Luiz André Barbosa Ferreira (*“in memoriam”*)

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

ESTUDO DOS EFEITOS DA REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA EM UM SOLO CONTAMINADO POR HIDROCARBONETOS

Juliana Peroba Ferreira e Renata de Lima Fernandes

Novembro/2010

Orientadores: Márcio de Souza Soares de Almeida e Maria Claudia Barbosa

Curso: Engenharia Ambiental

Este trabalho apresenta a análise dos efeitos da aplicação da técnica de remediação eletrocinética em um solo argiloso contaminado por hidrocarbonetos de petróleo, principalmente no que diz respeito à produção de gases. A condutividade elétrica e o potencial redox no solo também receberam atenção, além da busca por subprodutos gerados a partir dos contaminantes presentes no solo, dos nutrientes inseridos e da corrosão dos eletrodos. O estudo se realizou em ambiente laboratorial, utilizando uma célula eletrocinética e um sistema de instrumentação e aquisição de dados desenvolvido pelo departamento de Geotecnia da COPPE/UFRJ. As reações químicas ocorridas durante a aplicação da técnica realmente causaram a produção de gases em função da dissociação, redução ou oxidação dos compostos químicos. Foi verificada ainda a formação de subprodutos tanto a partir dos elementos químicos contidos no solo como dos nutrientes inseridos e, ainda, a corrosão dos eletrodos. A umidade no corpo de prova apresentou diminuição em relação à condição inicial, mostrando a existência de um fluxo eletro-osmótico com sentido anodo – catodo.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

STUDY OF EFFECTS OF ELECTROKINETIC REMEDIATION IN SOIL CONTAMINATED WITH PETROLEUM HYDROCARBONS

Juliana Peroba Ferreira e Renata de Lima Fernandes

November/2010

Advisors: Márcio de Souza Soares de Almeida and Maria Claudia Barbosa

Course: Environmental engineering

This paper presents the analysis of the effects of applying the technique of electrokinetic remediation in a clay soil contaminated with petroleum hydrocarbons, especially regarding gases production. The electrical conductivity and redox potential in the soil also received attention, as well as the pursuit of by-products generated from contaminants in the soil itself, from inserted nutrients and the corrosion of the electrodes. The study was conducted in laboratory, using an electrokinetic cell and a system of instrumentation and data acquisition developed by the Department of Geotechnical Engineering of COPPE / UFRJ. The chemical reactions that occur during application of the technique really caused the production of gases as a function of dissociation, reduction or oxidation of chemical compounds. It was also observed the formation of by-products from both the chemical elements contained in the soil as nutrients inserted and the corrosion of electrodes. The moisture in the specimen decreased from the initial condition, showing the existence of an electro-osmotic flow in the direction anode-cathode.

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1 Relevância da Pesquisa.....	1
1.2 Objetivos.....	2
2. Revisão da Literatura.....	4
2.1 Fenômeno de transporte de poluentes no solo.....	4
2.2 Migração de Compostos Orgânicos no solo.....	5
2.3 Petróleo como contaminante.....	8
2.4 Remediação de áreas contaminadas.....	10
2.4.1 Técnicas de Remediação.....	11
2.4.2 Classificação das Técnicas de Remediação.....	12
2.5 Técnicas de Remediação <i>in situ</i>	14
2.5.1 Encapsulamento Geotécnico.....	14
2.5.2 Extração de Vapores.....	15
2.5.3 Barreiras Reativas.....	16
2.6 Técnicas de Remediação <i>ex situ</i>	17
2.6.1 Incineração.....	17
2.7 Técnicas de Remediação <i>in situ</i> e <i>ex situ</i>	17
2.7.1 Bombeamento e tratamento da água.....	17
2.7.2 Dessorção Térmica.....	18
2.7.3 Lavagem do Solo.....	19
2.7.4 Solidificação e Estabilização.....	20

2.6	Biorremediação	21
2.7	Fenômenos eletrocinéticos no solo	25
2.7.1	Eletro-migração	27
2.7.2	Eletro-osmose	28
2.7.3	Eletroforese	30
2.7.4	Potencial de fluxo	30
2.7.5	Eletrólise	31
3.	Metodologia da Pesquisa	35
3.1	Materiais.....	35
3.1.1	O solo.....	35
3.1.2	O óleo.....	37
3.2	Instrumentação e Aquisição de Dados	38
3.3	Metodologia do ensaio	46
3.3.1	Moldagem do solo	46
3.3.2	Procedimento de preparação do ensaio.....	49
3.3.3	Procedimento durante os ensaios.....	52
3.3.4	Programa Experimental	53
3.3.5	Procedimento após os ensaios.....	55
4.	Resultados e Discussões	58
4.1	Resultados	59
4.1.1	Variação do pH nos eletrólitos.....	59
4.1.2	Variação da tensão entre os pontos	60

4.1.3	Variação da corrente	63
4.1.4	Análise do pH e condutividade elétrica dos líquidos coletados.....	66
4.1.5	Análises químicas dos líquidos intersticiais	70
4.1.6	Análise da emissão de gases	77
4.2	Discussões	88
5.	Conclusões e sugestões para pesquisas futuras	92
5.1	Conclusões	92
5.2	Sugestões para pesquisas futuras	94
6.	Bibliografia	97

Lista de Símbolos

e	Índice de vazios
G_s	Densidade real dos grãos
H_i	Altura da amostra de solo
I_p	Índice de plasticidade
k_h	Condutividade hidráulica
M	Massa
M_s	Massa de solo
M_w	Massa de água
M_{wf}	Massa de água final
M_{wi}	Massa de água inicial
n	Porosidade
ρ_d	Densidade seca
ρ_n	Densidade natural do solo
ρ_s	Densidade real do solo
ρ_t	Densidade úmida
ρ_w	Densidade da água
V	Volume
w	Umidade natural do solo
w_L	Limite de liquidez
w_p	Limite de plasticidade

1. Introdução

1.1 Relevância da Pesquisa

Entre 1940 e 1990 a população mundial duplicou, passando de 2,3 para 5,3 bilhões de habitantes. Com isso cresceu numa escala ainda maior o impacto do ser humano no meio ambiente. A preocupação da comunidade internacional com os limites do desenvolvimento do planeta datam da década de 60, quando começaram as discussões sobre os riscos da degradação do meio ambiente. Tais discussões ganharam tanta intensidade que em 1972 a ONU promoveu a primeira conferência sobre o meio ambiente em Estocolmo.

Foi também na década de 60 que houveram os primeiros casos reportados em publicações técnicas sobre casos de contaminação de aquíferos. Mas a escassez da água potável e sua relação com a poluição dos solos ainda não eram assuntos amplamente discutidos na época. Já em 1980 o assunto passou a ganhar maior importância no meio técnico e científico com a divulgação do relatório “Nosso futuro comum” editado pela ONU. Em 1992 houve a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, realizada no Rio de Janeiro, tornando esse assunto uma das grandes preocupações dos profissionais envolvidos com os problemas relacionados ao meio ambiente.

A agricultura, a indústria, a produção de energia, os esgotos e geração de resíduos compreendem as atividades humanas que possuem potencial de contaminar o subsolo. Com o aumento destas há conseqüentemente um crescimento na procura por técnicas de remediação de solo, visando à recuperação da área degradada.

Freqüentes derramamentos de petróleo quem vêm ocorrendo em uma escala global, estão motivando o desenvolvimento de novas técnicas para o tratamento de descontaminação destes. Entre elas, destaca-se a biorremediação como uma das mais promissoras, sendo a mesma baseada na degradação bioquímica dos contaminantes através da atividade de microrganismos presentes no solo contaminado (Bernoth et al., 2000 apud BATISTA 2005). Solos contaminados por petróleo, particularmente os solos argilosos, possuem algumas características que podem limitar a eficácia do processo de biodegradação.

Dentro de um contexto econômico as tecnologias *in situ* são as mais procuradas, devido ao seu baixo custo e maior simplicidade operacional. Segundo, SCHMIDT (2004), as técnicas eletrocinéticas mostram grande eficiência em solos de baixa permeabilidade e em meios heterogêneos. Elas também podem ser utilizadas para melhoria das condições da técnica de biorremediação, promovendo o transporte de nutrientes necessários para a biodegradação até a população de microorganismos do solo contaminado, ou ainda, o transporte das próprias bactérias até o local contaminado. Logo, a associação entre as técnicas de eletrocinese e biorremediação, além de apresentar todas as vantagens de uma técnica *in situ*, também possui todos os benefícios apontados acima, tornando possível a remediação onde outras técnicas não se mostram eficientes.

1.2 Objetivos

Como objetivo geral este trabalho visa contribuir no desenvolvimento dos métodos eletrocinéticos aplicados através de ensaios de laboratório. Ele foi elaborado para dar continuidade aos estudos sobre remediação de solos contaminados que vêm sendo desenvolvidos no laboratório da Geotecnia da Universidade Federal do Rio de

Janeiro desde 2004 (e.g., SCHMIDT, 2004; DEOTTI, 2005, SILVEIRA, 2009 e CASTRO, 2010).

Como objetivo específico, este estudo teve como ponto principal o monitoramento, a identificação e a quantificação dos gases formados no decorrer da aplicação desta técnica de remediação, que surgem como resultado de reações químicas oriundas da oxidação dos eletrodos (eletrólise) ou da mobilização de espécies disponíveis no conjunto solo, hidrocarbonetos e fluido intersticial.

Tendo como ponto de partida os estudos realizados anteriormente, escolhemos utilizar soluções eletrolíticas contendo NaCl e também NH_4NO_3 , uma vez que o nitrogênio é o principal componente para o crescimento dos microorganismos presentes no estudo e que muitas vezes ele se apresenta como fator limitante das atividades microbiológicas fundamentais para a eficiência da técnica.

Este TCC apresenta, então, o desenvolvimento do programa de ensaios e análises de laboratório, incluindo a formação dos gases Cloro, Monóxido de Carbono, Ácido Sulfídrico, Oxigênio e LELs. Objetivou-se, enfim, a comprovação de que a qualidade do ar no entorno dos locais onde a técnica for aplicada será mantida em níveis seguros tanto para a sociedade como para o meio ambiente.

2. Revisão da Literatura

2.1 Fenômeno de transporte de poluentes no solo

O solo é composto por um sistema de partículas sólidas, que é diretamente dependente da composição química da rocha de origem, e seus poros são preenchidos por microorganismos, ar e/ou água (com ou sem dissolução de matéria), sendo assim caracterizado como um sistema multifásico (LAMBE e WHITMAN, 1969). O transporte dos poluentes no solo ocorre através dos meios fluidos (ar e água) e se trata de um processo de alta complexidade, pois engloba vários fenômenos, sendo os principais deles: a advecção, a dispersão hidrodinâmica, a difusão, as reações químicas (do próprio soluto e entre o soluto e os sólidos). Maiores detalhes sobre estes fenômenos podem ser encontrados em FETTER (1993). Todos esses fatores merecem sua devida atenção, tendo em vista que sua aplicação em problemas ambientais pode requerer o emprego de técnicas numéricas especialmente desenvolvidas.

A advecção consiste no transporte do soluto através de um fluido em movimento onde estes elementos se movem na direção das linhas de fluxo com velocidade igual à velocidade média do fluido, mantendo-se constante a concentração da solução.

A dispersão mecânica consiste no espalhamento do soluto através de um fluido em movimento dentro de um meio poroso, podendo ser dividida em uma componente longitudinal e outra transversal à direção do fluxo.

A difusão causada por uma diferença de potencial químico, que resulta na migração do soluto de regiões de maior concentração para as de menor concentração, ocorre mesmo na ausência de qualquer movimento hidráulico da solução. Esta

uniformização é muito lenta e até meados da década de 80 era considerada desprezível em problemas ambientais (QUEIROZ, 2002).

O transporte dispersivo hidrodinâmico é a união dos mecanismos citados acima que espalham o contaminante: a difusão e a dispersão mecânica, estes fenômenos uniformizam as concentrações dos solutos.

2.2 Migração de Compostos Orgânicos no solo

Os compostos líquidos podem ser divididos em duas categorias quanto à sua interação com a água: líquidos miscíveis e líquidos imiscíveis (LNAPLs – *non-aqueous phase liquids*) de comportamentos distintos quanto ao seu transporte através do solo. Os líquidos imiscíveis por sua vez ainda são ainda divididos em LNAPLs (*light non-aqueous phase liquid*) e DNAPLs (*dense non-aqueous phase liquid*).

Os LNAPLs recebem esta denominação por possuírem uma densidade menor do que a da água, por exemplo, os hidrocarbonetos aromáticos, que são típicos da atividade de refino de combustíveis fósseis. Já os DNAPLs são os líquidos cuja densidade é maior do que a da água, tendo como exemplo neste caso as bifelinas poli-cloradas (PCBs), que por serem organoclorados, de grande preocupação por seu potencial poluidor.

Uma relação apresentada pela Groundwater Technology Inc. (WILSON E BROWN, 1989, apud FERREIRA, 2003), quando ocorre um vazamento de gasolina a partir de um tanque de armazenamento subterrâneo, 62% do volume total de 21 contaminantes corresponde à fase livre imiscível, 33% corresponde à fase residual e apenas 5% corresponde à fase dissolvida. Entretanto, a distribuição em termos de volume contaminado apresenta apenas 1% à fase livre imiscível, 20% à fase residual e 79% à fase dissolvida.

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, 1993, *apud* RIBEIRO, 2008).

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, *apud* RIBEIRO, 2008).

Os LNAPLs acumulam-se no topo da franja capilar, não conseguindo penetrar na zona saturada, formando uma “toalha” móvel à superfície do nível freático. Simultaneamente, alguns compostos solúveis podem dissolver-se na água, movendo com ela sob a forma de uma pluma de contaminação, enquanto os componentes voláteis ascendem em direção à superfície do solo (NEWELL *et al*, 1995, *apud* RIBEIRO, 2008). Devido às suas características tóxicas e à sua persistência, estes produtos, quando existentes no solo, devem ser removidos (MARSILY, 1986, *apud* RIBEIRO, 2008).

A Figura 2.1 ilustra o comportamento de um vazamento de LNAPL típico.

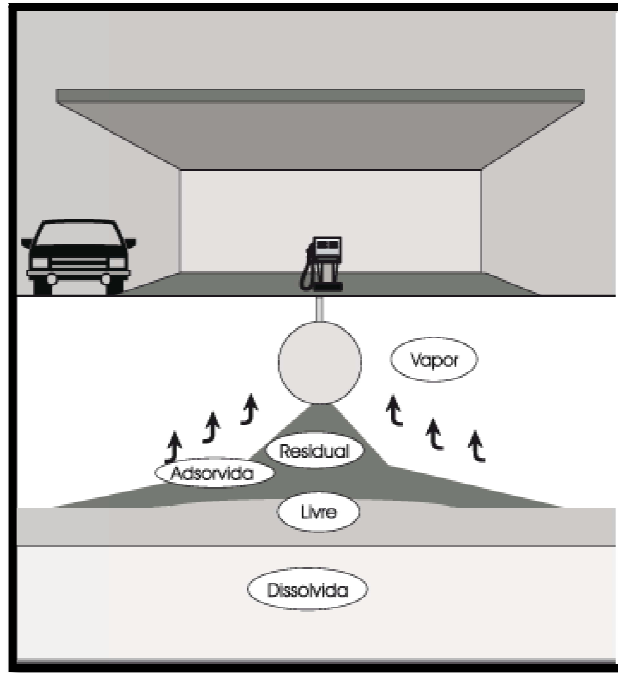


Figura 2.1: Fases distintas de LNAPL após o vazamento em um aquífero
(Ferreira, 2004)

Já os DNAPLs migram verticalmente pelo solo devido às pressões hidrostáticas. Por possuírem uma baixa solubilidade em água e alta densidade, eles alcançam profundidades ainda maiores que os LNAPLs. Para os DNAPLs existem duas possibilidades: que eles se alojem sob a forma de *pools* quando ultrapassam a zona saturada migrando até uma camada de permeabilidade muito baixa, ou se houver uma ruptura desta camada de baixa permeabilidade esse contaminante pode penetrar através de fissuras.

A Figura 2.2 ilustra o comportamento de um vazamento de DNAPL típico.

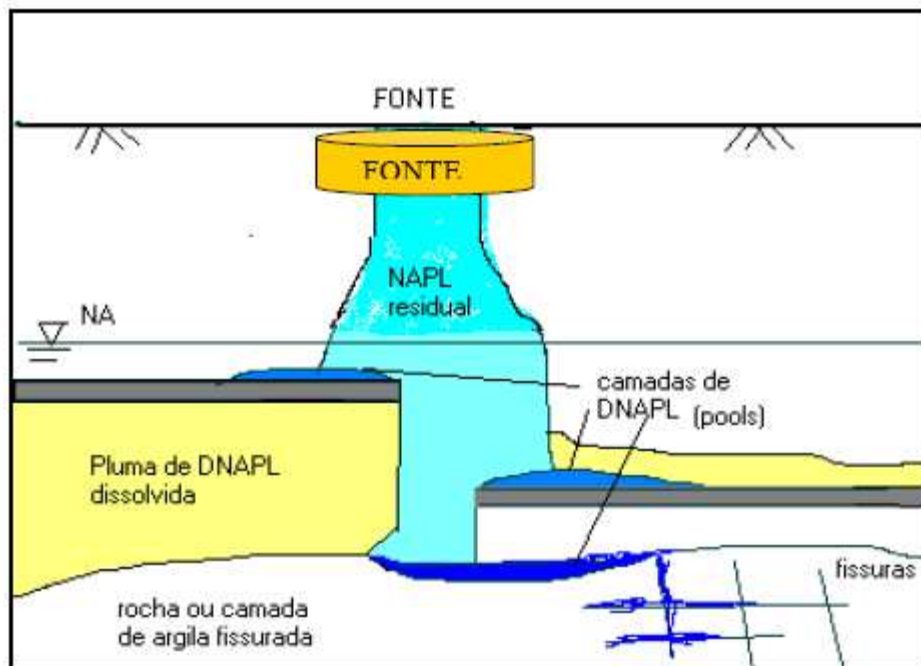


Figura 2.2: Distribuição de DNAPL no subsolo

(GRUBB, 1998 *apud* Schmidt, 2004)

Ao se avaliar um composto orgânico no solo, as principais características que devem ser levadas em consideração são: solubilidade em água, volatilidade, densidade relativa à água e viscosidade relativa. Estas propriedades irão diferenciar o comportamento do avanço deste composto no solo.

2.3 Petróleo como contaminante

O petróleo é um combustível fóssil resultante da transformação e decomposição de matéria orgânica de plantas aquáticas e animais pré-históricos, acumulado ao longo de milhões de anos (de 15 a 500 milhões de anos) no fundo dos mares, lagos e pântanos (UNICAMP, 2001 *apud* FAVERA 2008). Quimicamente, ele é constituído por uma complexa mistura de diferentes substâncias, no mínimo de 200 a 300 compostos, dentre estes, nitrogênio (0% a 0,5%), enxofre (0% a 6%), oxigênio (0% a 3,5%), alguns metais em concentrações traço (principalmente níquel e vanádio) e os hidrocarbonetos (50% a

98%), sendo os hidrocarbonetos, o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio os principais componentes (API, 1999 *apud* SILVA, 2005). Percebe-se assim os hidrocarbonetos como o principal componente do petróleo, e é por esta razão que eles são utilizados como indicadores de poluição para este contaminante.

Já os derivados do petróleo são compostos de hidrogênio e carbono com adição e mistura de agentes (como, por exemplo, os antidetonantes, os antioxidantes e os detergentes).

Segundo GUIMARÃES (2003), as características físicas do petróleo e de seus derivados exercem importante influência em situações de contaminação, porque elas irão determinar o movimento de misturas de hidrocarbonetos. Entre estas características podemos destacar: a densidade influenciando na posição relativa do contaminante em relação à água; a solubilidade em água influenciando no transporte no lençol freático; a volatilidade que corresponde ao movimento com o ar ou outros gases; a afinidade de um composto à presença de carbono orgânico no meio afetado, sendo que quanto mais alto seu valor, mais baixa a mobilidade e solubilidade e mais alto seu potencial de adsorção; e a viscosidade que é a medida de resistência interna do fluido ao fluxo.

As contaminações por hidrocarbonetos derivados de petróleo em subsuperfície têm sido alvo de inúmeras pesquisas e constituem um desafio para os profissionais que atuam na geotecnia, em função da complexidade dos fenômenos geoquímicos e bioquímicos que são catalisados a partir de sua inserção no subsolo (AZAMBUJA, 2000).

2.4 Remediação de áreas contaminadas

Apesar de considerados sinônimos, o conceito de poluição e contaminação são diferentes. De acordo com explicações feitas por NASS (2002), poluição é um tipo de alteração ecológica, ou seja, uma alteração na relação entre os seres vivos, provocada pelo ser humano que prejudique, direta ou indiretamente, nossa vida ou nosso bem-estar, como danos aos recursos naturais e impedimentos a atividades econômicas. Já a contaminação é, segundo o artigo 6º da legislação CONAMA - Resolução 420-2009, a presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico. Resumidamente, poluição é um fenômeno que diz respeito às alterações negativas em um ecossistema, enquanto a contaminação diz respeito apenas a efeitos adversos na saúde do homem.

Uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente, como por exemplo, no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções. Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios,

propagando-se por diferentes vias, como o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais de qualidade e determinando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores. (CETESB 2010).

A remediação de áreas contaminadas é a aplicação de técnica ou conjunto de técnicas em uma área contaminada, visando à remoção ou contenção dos contaminantes presentes, de modo a possibilitar a sua reutilização, com limites aceitáveis de riscos ao meio ambiente e à saúde humana.

Um processo ideal de remediação de um determinado subsolo contaminado deve: retirar todos os contaminantes do solo, evitar a migração de contaminantes, levar a percentagem de contaminação do ambiente a índices aceitáveis e produzir um efluente limpo.

2.4.1 Técnicas de Remediação

Estas técnicas devem ser realizadas na fonte poluidora ou na pluma de contaminação. Quando há um caso de poluição intensa, quase nunca é possível a recuperação total do solo. Nestes casos tenta-se efetuar uma combinação de técnicas, mas quando isto não é possível por uma questão orçamentária ou legal, apresenta-se como último recurso o confinamento da área, ou mesmo, a remoção do solo contaminado.

A remoção do solo contaminado é feita em três etapas: escavação, transporte e disposição. Mas esta medida só é possível se existir pleno acesso aos contaminantes. Se não for o caso, realiza-se o confinamento da área impedindo que haja liberação do

material tóxico para o meio ambiente e também se intercepta o material tóxico já liberado antes que ele atinja o corpo receptor.

2.4.2 Classificação das Técnicas de Remediação

As técnicas de remediação podem ser classificadas em *ex situ* e *in situ*. O primeiro tratamento é a remoção do material contaminado, ou seja, escavação do solo e bombeamento de água subterrânea para uma ETA (Estação de tratamento de água) ou ETE (estação de tratamento de esgoto). O segundo corresponde ao tratamento do contaminante no próprio solo, sendo estas técnicas preferíveis por não envolverem deslocamento (redução do custo) e exposição de material contaminado.

Além desta classificação os tratamentos podem ainda ser classificados de acordo com o processo constituído em físicos, químicos, biológicos e térmicos.

Os processos físicos são os processos que incluem reações e processos de transferência de massa. No caso de tratamentos *ex situ* tem-se a lavagem de solo, estabilização e a solidificação. Para *in situ* tem-se a lavagem, a estabilização/solidificação, *air sparging* (aspersão de ar abaixo do nível freático), extração de vapor e eletrocinese.

Os processos químicos são aqueles que envolvem reações químicas. Como técnicas *ex situ* há a neutralização e a extração por solvente. Como *in situ* a oxidação e a redução.

Os processos térmicos são aqueles que envolvem o aquecimento do contaminante, induzindo a sua volatilização e remoção ou a fundição e solidificação da massa de solo contaminado. Como exemplos de processos *ex situ* térmicos temos a

incineração e a dessorção térmica e *in situ* a injeção de vapor, o aquecimento por radiofrequência e a vitrificação. Uma ressalva para o caso de incineração é que ela não é considerada por todos como uma técnica de remediação de resíduos, tendo em vista que ela gera cinzas, logo seu objetivo é tornar o resíduo menos volumoso, menos tóxico ou não tóxico.

Os processos biológicos segundo DEOTTI (2005) podem ser utilizados na remediação de hidrocarbonetos (entre outros casos), que são utilizados como fonte de carbono e energia para microorganismos através de biorremediação. Outra tecnologia que hoje vem se mostrando cada vez mais aplicável é a fitorremediação que consiste na utilização de vegetais para a descontaminação de solos e sedimentos contaminados por compostos orgânicos e metais pesados.

Há ainda uma terceira classificação que divide as técnicas entre ativas e passivas. Quando a descontaminação do meio é realizada sem o uso de energia se trata de uma técnica passiva. Já quando há uma demanda de energia para o processo de remediação é uma técnica ativa, que conseqüentemente tende a ser mais cara do que as técnicas passivas.

Cabe ressaltar que a escolha por cada uma dessas técnicas será feita de acordo com a situação (tipo de contaminante, extensão da área contaminada, tipo de solo, etc) assim como de acordo com o orçamento disponível para o tratamento. Normalmente as técnicas *in situ* são menos custosas, mas nem sempre são indicadas para o caso. Na tabela 2.1 se encontra um resumo com exemplos de técnicas disponíveis no mercado com suas devidas classificações.

Tabela 2.1: Exemplos de tecnologias para tratamentos de compostos orgânicos por processos físico, químicos e térmicos

Tecnologia	Aplicação	Processo
Encapsulamento Geotécnico	<i>in situ</i>	Físico (contenção)
Bombeamento e tratamento da água	<i>in situ e ex situ</i>	Físico – Químico
Dessorção Térmica	<i>ex situ e in situ</i>	Térmico
Incineração	<i>ex situ</i>	Térmico
Lavagem do solo	<i>ex situ e</i>	Físico
Estabilização	<i>in situ</i>	Físico – Químico
Solidificação	<i>ex situ</i>	
Extração de Vapores	<i>in situ</i>	Físico
Barreiras reativas	<i>in situ</i>	Físico - Químico

2.5 Técnicas de Remediação *in situ*

2.5.1 Encapsulamento Geotécnico

Também conhecido como imobilização *in situ*. Esta medida é indicada quando se trata de uma situação de custos restritos e baixa eficácia das alternativas. Isto pode ocorrer quando há um volume de solo contaminado muito grande ou quando há muitos contaminantes diferentes no solo, o que exige uma combinação de diferentes técnicas.

O encapsulamento consiste em um confinamento do local contaminado por meio de barreiras de baixa permeabilidade (utilização conjunta de coberturas, barreiras verticais, horizontais e de fundo). Desta forma o local é isolado e a massa contaminada fica fora do alcance da fauna, águas superficiais e subterrâneas e há o impedimento do escape de vapores para a atmosfera. Em geral o encapsulamento é associado a outras técnicas para a contenção da pluma de contaminação.

2.5.2 Extração de Vapores

Este método é utilizado para retirar os compostos orgânicos voláteis (VOC – *volatile organic compound*) da zona insaturada do subsolo. Esta remoção é realizada através da aplicação de pressão a vácuo em poços próximos à contaminação. Este sistema se torna inviável para os casos de compostos orgânicos de maior massa molar que os VOCs, porque há uma demanda energética muito alta elevando o custo do processo.

Na figura 2.3 encontra-se um esquema do princípio de funcionamento de um sistema de extração de vapores.

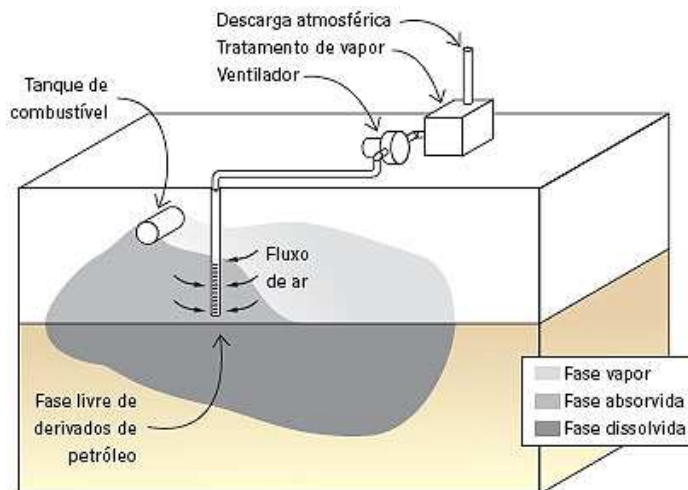


Figura 2.3: Princípio do sistema de extração de vapores
(EGLE, 2010)

2.5.3 Barreiras Reativas

Trata-se de um tratamento passivo *in situ* dos contaminantes, que é muito promissor especialmente para o caso de aquíferos contendo solventes clorados.

Nas barreiras reativas, o material reativo permeável é colocado dentro do aquífero sendo atravessado pela pluma de contaminação. Os processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem no interior da barreira promovem a degradação, a imobilização ou a adsorção do contaminante.

A figura 2.4 mostra o princípio de funcionamento de uma barreira reativa.

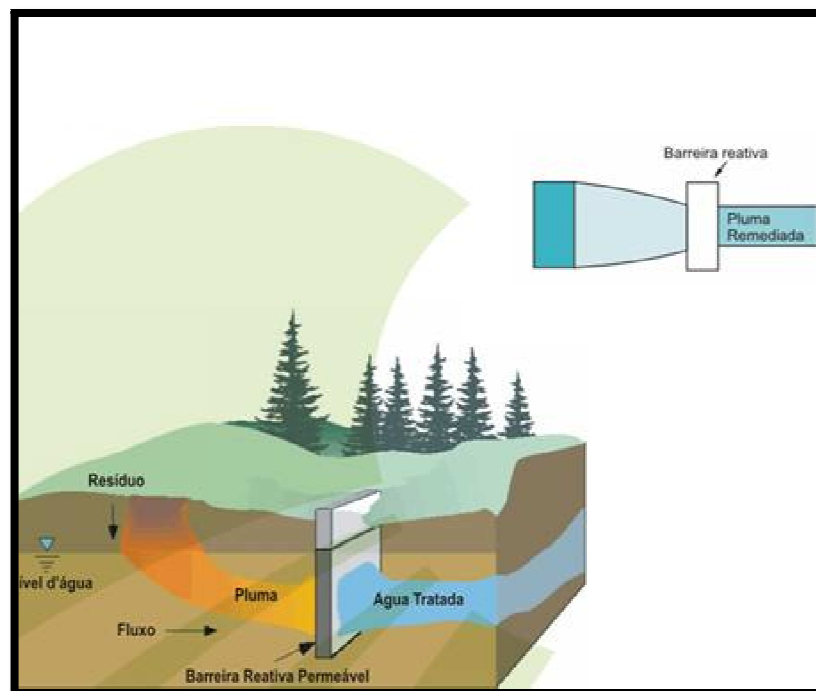


Figura 2.4: Princípio do funcionamento de uma barreira reativa
(www.gtiambiental.com.br/profissionais.html)

2.6 Técnicas de Remediação *ex situ*

2.6.1 Incineração

A incineração consiste na oxidação de materiais através da combustão controlada até produtos mais simples como CO₂ e água. Esta técnica é utilizada para o tratamento de resíduos de alta periculosidade, ou que necessitam de destruição completa e segura. Mas nos casos em que esta combustão não é efetiva pode ocorrer a liberação de produtos indesejáveis causando uma poluição secundária.

Segundo DUARTE (2004) a diferença entre a incineração e o tratamento citado anteriormente, a dessorção térmica, é que a segunda utiliza do aquecimento para se separar fisicamente o contaminante do solo, sendo o ar contaminado extraído do maciço e tratado posteriormente. A incineração envolve a destruição total da parcela orgânica dos resíduos, as emissões atmosféricas totalmente controladas e a flexibilidade na forma de recebimento dos resíduos (Ex: em tambores ou bombonas). As vantagens da dessorção térmica em relação ao método tradicional de incineração abrangem três fatores importantes: custo competitivo, reutilização do solo (podendo ser recolocado no local de origem ou em uma nova utilização) e gasto energético.

2.7 Técnicas de Remediação *in situ* e *ex situ*

2.7.1 Bombeamento e tratamento da água

Também chamado de *pump-and-treat* é uma técnica *in situ* cujo objetivo é capturar a pluma de contaminação, tratando as águas subterrâneas para depois introduzi-las novamente no aquífero ou descartá-las.

A figura 2.5 apresenta um arranjo típico de um poço de bombeamento e tratamento de águas contaminadas.

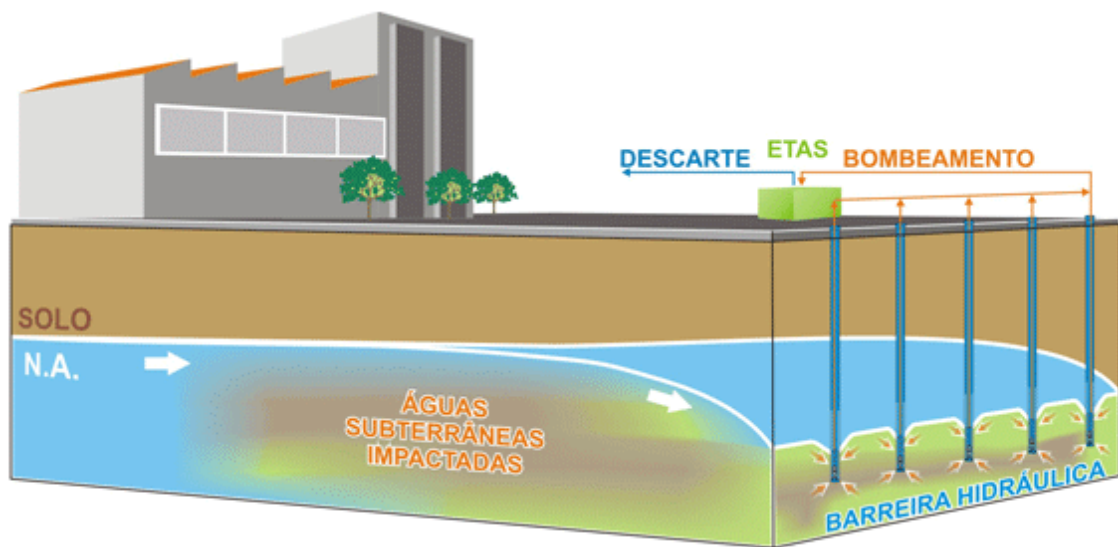


Figura 2.5: Arranjo do sistema pump-and-treat

(www.bisol.com.br)

Cabe ressaltar que o bombeamento dificilmente consegue realizar a limpeza total do aquífero, neste caso a remediação é dita finalizada quando as concentrações dos contaminantes atingem níveis aceitáveis pela legislação.

2.7.2 Dessorção Térmica

A dessorção térmica é uma tecnologia de tratamento inovadora para solos, lamas ou sedimentos contaminados com resíduos tóxicos, baseando-se no aquecimento direto do solo (tratamento térmico), sendo utilizada para separar contaminantes de acordo com

seu ponto de ebulição. Dentre estes se encontram os contaminantes orgânicos, tais como PCBs (bifenil poli-clorados), PAHs (hidrocarbonetos poliaromáticos), dioxinas, pesticidas, produtos derivados do petróleo, cianetos e metais pesados tais como o mercúrio. A função desta tecnologia é aquecer o solo contaminado por um determinado período de tempo, até uma temperatura suficiente para volatilizar a água e os contaminantes, para posterior tratamento dos gases. (USEPA, 2001)

De acordo com DUARTE (2004) os sistemas de dessorção térmica tratados *in situ* e *ex situ* são geralmente classificados em dois grupos, com unidades de aquecimento direto e indireto. Nas unidades de aquecimento direto transfere-se calor através da radiação e convecção de gás para o sólido. O aquecimento indireto transfere calor através da técnica por condução ou promove aquecimento através de bastonetes de resistência elétrica colocados no solo, sendo então os contaminantes volatilizados e expelidos para os sistemas de controle de emissão. Podem existir processos de pré-tratamento, tais como: secagem e ajuste de pH. Os processos pós-tratamento são: o tratamento dos sólidos (resfriamento), e o tratamento de gases (separadores ciclones, resfriadores evaporativos, condensadores, sistema de carvão ativado, etc). A escavação de solos é uma tecnologia que torna apenas os processos *in situ* mais caros.

2.7.3 Lavagem do Solo

A lavagem do solo *in situ* é realizada por injeção de fluidos (água, solução aquosa ácida ou básica ou solvente) através poços ou trincheiras, sendo estes fluidos coletados em outros poços a jusante. Em certos casos, como por exemplo, no caso de solos que contêm ácidos húmicos, um pré-tratamento pode ser necessário para que haja a maior adsorção de compostos orgânicos no solo. Nestes casos a água de lavagem deverá ser

tratada, porque os compostos orgânicos adsorvidos em argilas são de difícil remoção, por causa da baixa permeabilidade destas.

2.7.4 Solidificação e Estabilização

A estabilização *ex situ* do solo consiste na adição de compostos químicos ao solo e água subterrânea que, por meio de reações químicas, estabilizam ou modificam quimicamente os contaminantes com o objetivo principal de promover a remoção destes. Dentre os contaminantes que podem ser estabilizados podemos citar os metais pesados como chumbo, cádmio, mercúrio, arsênio entre outros;

Já o encapsulamento é a união da técnica de estabilização com a técnica de solidificação, ou seja, primeiramente ocorre a adição de um agente cimentante ao solo contaminado, promovendo uma solidificação do solo e uma posterior estabilização química do contaminante, propiciando ao contaminante uma forma menos tóxica.

De acordo com (WILES, 1987 *apud* ROJAS, 2008) a técnica de encapsulamento de contaminantes tem por objetivo produzir um estrato solidificado, diminuindo a área superficial e limitando a solubilidade e a transferência do contaminante quando exposto a um fluido lixiviante.

A principal vantagem desta técnica é a transformação de um solo contaminado num novo material com elevada resistência, possibilitando sua reutilização em obras de engenharia.

Segundo USACE, 1995 *apud* ROJAS, 2008 os processos utilizados na técnica de encapsulamento podem ser *in situ*, ou com retirada do material contaminado sendo o

mesmo escavado e tratado em uma unidade de mistura (*ex situ*). Segundo ROJAS (2008) o processo *ex situ* envolve os seguintes passos: (i) escavação do solo, (ii) mistura do reagente com o solo, (iii) cura do solo, (iv) aterro ou reaterro do solo tratado.

OLIVEIRA *et al* (2003) destacam que a tecnologia de encapsulamento é considerada uma forma segura de tratamento para uma variedade de contaminantes, incluindo os resíduos oriundos do petróleo.

2.6 Biorremediação

A Biorremediação é uma técnica que utiliza organismos vivos, sobretudo microorganismos, para degradar resíduos. Esta técnica pode ser usada para tratamento de resíduos sólidos urbanos e remediação de solos contaminados com compostos orgânicos. Essa técnica se utiliza da capacidade dos microorganismos, em especial fungos e bactérias, de degradar muitos tipos de compostos. Durante muitos anos achava-se que qualquer composto orgânico deveria ser biodegradável. Foi somente após a descoberta dos organoclorados, que são resistentes à degradação, que esse conceito foi mudado, adotando-se o termo de substâncias recalcitrantes para aquelas substâncias que são mais dificilmente degradadas via microorganismos (LIMA, 1994 *apud* DEOTTI, 2005).

A Figura 2.6 esquematiza a ação da Biorremediação. Dentre os compostos biodegradáveis incluem-se os hidrocarbonetos derivados do petróleo. A biodegradação do petróleo por populações nativas de microorganismos representa um dos mecanismos primários pelo quais os compostos poluentes são eliminados do meio ambiente. Alguns compostos do petróleo são facilmente evaporados ou biodegradados, enquanto outros persistem recalcitrantes na natureza (SILVEIRA, 2009). Os contaminantes funcionam

como fonte de carbono para os microrganismos, sendo necessário o fornecimento de nutrientes como nitrogênio e fósforo, bem como um agente oxidante, que funcione como receptor de elétrons, além de outros nutrientes específicos para cada contaminante (EPA, 2001).

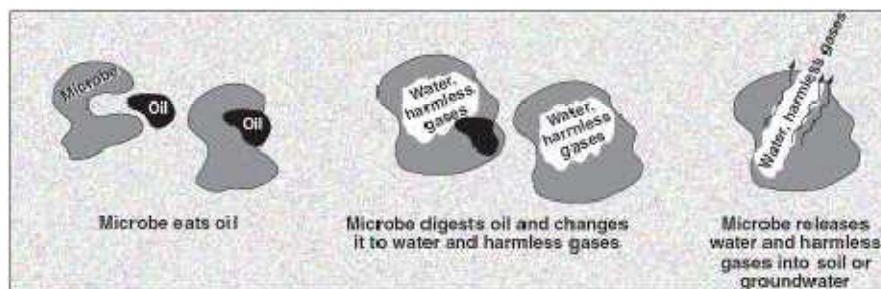


Figura 2.6: Desenho Esquemático da Ação da Biorremediação

(EPA, 2001)

Para que as técnicas de biorremediação sejam eficientes, é necessário haver crescimento da população de microorganismos, o que pode ser obtido criando-se condições ambientais adequadas (a temperatura certa, nutrientes e uma quantidade de oxigênio). Se as condições não são boas, deve-se melhorá-las através de bombeamento de ar, nutrientes e outras substâncias. Quando as condições não são boas, os microorganismos crescem muito devagar ou ficam em estado latente. Além disso, podem criar compostos mais nocivos. Os microorganismos podem ser nativos aplicados ao solo por inoculação.

Segundo a EPA (2001) o tempo que pode demorar um processo de biorremediação depende de quatro principais fatores: Tipo e quantidade de compostos químicos presentes; Tamanho e profundidade da área contaminada; tipo do solo e das condições iniciais e Se a remediação ocorre na superfície ou no subsolo. Estes fatores variam de local a local, podendo levar de meses até anos para que esses

microorganismos degradem suficientemente os compostos nocivos para remediar o local.

O maior projeto de biorremediação ocorreu no derramamento de petróleo pela navio tanque Exxon Valdez no Alasca no ano de 1998. Neste caso foi efetuado a adição de fertilizantes ao longo de 100 Km de litoral contaminado, estimulando dessa maneira o crescimento de microorganismos nativos, incluindo os que podiam degradar hidrocarbonetos. Nesta operação tanto o petróleo da superfície como o das camadas adjacentes foram biodegradados. (BAIRD, 2002)

A biodegradação pode ocorrer sob condições aeróbias ou anaeróbias, ou seja, com ou sem a presença de oxigênio. As transformações biológicas que podem ocorrer em compostos orgânicos por intermédio de microorganismos são: a mineralização, a detoxificação e a ativação (ALEXANDER, 1994 *apud* SCHMIDT, 2004). A mineralização é um processo de reação bioquímica que promove a completa transformação de um composto orgânico em um composto inorgânico. A detoxificação refere-se a processos onde o composto orgânico tóxico se transforma em outro composto orgânico não tóxico ou menos tóxico que o original. Nos processos de ativação formam-se produtos tóxicos em um efeito contrário ao desejado. As conseqüências da ativação incluem biossíntese de carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, neurotoxinas e fitotoxinas.

A biorremediação *in situ* compreende o estímulo e o aumento da atividade de microorganismos indígenas, podendo-se estimular seu crescimento pela adição de nutrientes (fósforo e nitrogênio), introdução de oxigênio e adequação da temperatura. Sendo assim, as tecnologias de biorremediação *in situ* encontradas são:

Bioventilação (*bioventing*), que consiste na injeção de ar na zona não saturada, suprimindo a necessidade de oxigênio requerida pelos processos microbianos aeróbios. É utilizada particularmente na remediação de hidrocarbonetos.

Aspersão subaquática (*air sparging*) é uma tecnologia semelhante à anterior, diferindo apenas no local do suprimento de ar, que neste caso é na zona saturada (abaixo do nível freático). Esta tecnologia tem como intenção tanto o fornecimento de oxigênio quanto promover a transferência de voláteis para a zona vadosa, disponibilizando os mesmos à ação dos microorganismos aeróbicos.

Fitorremediação é a tecnologia que utiliza plantas para degradar ou indisponibilizar contaminantes. Tais efeitos podem ser obtidos pela ação direta das raízes ou metabolismo das próprias plantas, ou pela população de microorganismos presentes nas raízes ou no solo nas proximidades das mesmas. A maior vantagem desta técnica é o seu baixo custo quando comparada às outras técnicas biológicas. Esta é uma das técnicas mais promissoras para contaminações superficiais (até 2m de profundidade) (ALEXANDER, 1999).

Biorremediação intrínseca é o processo de atenuação de um poluente orgânico do solo, sem acréscimo de nutrientes ou adequação de qualquer condição ambiental. A EPA a define como a confiança nos processos de atenuação natural (dentro do contexto de controle e monitoramento cuidadosos) para atingir objetivos de remediação específicos para cada local dentro de um tempo que é razoável comparado com o oferecido por outros métodos mais ativos. (USEPA, 2007)

Biorremediação eletrocinética é uma alternativa atrativa para sítios contaminados por compostos orgânicos. Para que o processo seja efetivo é essencial que

as condições do meio sejam favoráveis. Para tanto, a presença ou a efetiva injeção de nutrientes e aceptores de elétrons, no meio poroso torna-se essencial. Para solos permeáveis essa injeção pode ser feita através de técnicas hidráulicas, entretanto para solos de baixa permeabilidade ($k < 10^{-5}$ cm/s) os processos hidráulicos se tornam ineficientes. Surge então a possibilidade de utilização das técnicas eletrocinéticas para injeção de nutrientes e aceptores de elétrons, além de também podem ser usadas para extração de compostos orgânicos do solo (ACAR et. al., 1992, *apud* DEOTTI, 2005).

Na biorremediação *ex situ* o solo é escavado, transportado e tratado por técnicas de biorremediação, com posterior disposição do material tratado. Dependendo da extensão e profundidade da contaminação torna-se inviável a aplicação de técnicas *ex situ* por motivos técnicos e/ou econômicos. As técnicas de biorremediação *ex situ* podem ser mais rápidas e fáceis de controlar, porém são de mais alto custo, impacto e dificuldades operacionais que as técnicas *in situ*. As tecnologias de biorremediação *in situ* não requerem escavação do solo contaminado e, portanto, são, em princípio, mais baratas e causam menos perturbações e liberação do contaminante para o ambiente externo que a biorremediação *ex situ*. Possibilitam também o tratamento de uma maior quantidade de solo (SCHMIDT, 2004).

2.7 Fenômenos eletrocinéticos no solo

A eletrocinese é definida como o transporte físico-químico de cargas, partículas carregadas e efeito da aplicação de um potencial elétrico na formação e transporte de fluido em meio poroso (ALSHAWABKEH e BRICKA, 2000 *apud* DEOTTI, 2005). Os mecanismos de transporte de espécies em campos elétricos vêm sendo empregados na remediação de solos contaminados funcionando como meio para a injeção de microrganismos e nutrientes na biorremediação e extração de contaminantes.

Inicialmente a utilização desta técnica estava relacionada apenas à extração de metais pesados do solo. Atualmente estudos em laboratórios comprovam a aplicabilidade desta também para a remoção de compostos orgânicos, ou como técnica auxiliar na otimização da biodegradação destes compostos. (SCHMIDT, 2004)

SCHMIDT (2004) explica que as técnicas eletrocinéticas baseiam-se na aplicação *in situ* de um gradiente elétrico entre eletrodos para extração e migração dos contaminantes por mecanismos de transporte eletrocinético. Esse campo elétrico gera processos de transporte de íons, fluido dos poros e 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. Os fenômenos eletrocinéticos ocorrem nos solos porque os fluidos intersticiais são capazes de conduzir corrente elétrica.

Segundo SILVEIRA (2009) as partículas de argila possuem em sua superfície carga elétrica negativa, a qual a influencia e a controla. O sistema partícula de *argila* – *água* – *eletrólito* é constituído por três diferentes zonas: a partícula de argila com carregamento negativo em sua superfície, a água intersticial com presença de íons com carga positiva e a água livre com carga neutra. A carga negativa da superfície da partícula de argila requer uma carga positiva (ou cátions trocáveis) distribuídos na zona adjacente da superfície da argila, formando então a dupla camada difusa (DCD).

A Figura 2.7 representa a distribuição de íons adjacentes à superfície da argila de acordo com a teoria da Dupla Camada Difusa adaptada por SILVEIRA (2009) de Gouy-Chapman.

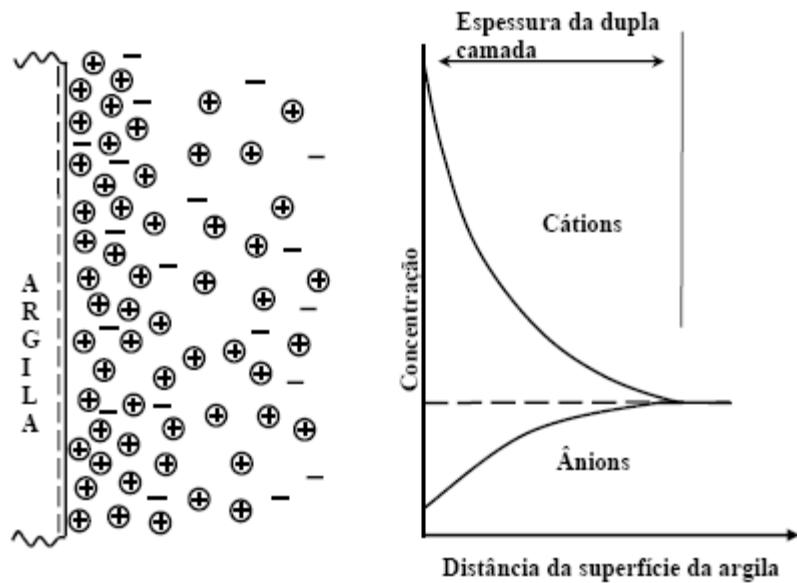


Figura 2.7: Distribuição de íons adjacentes

(MITCHEL, 1993 apud GOUY – CHAPMAN adaptado por SILVEIRA, 2009)

Em solos finos a presença da dupla camada difusa promove o surgimento de diversos fenômenos eletrocinéticos no solo devido à aplicação do campo elétrico no mesmo. Segundo MITCHELL (1993) existem quatro fenômenos eletrocinéticos relacionados ao solo: eletrosmose, potencial de fluxo, eletroforese e migração iônica (sendo a eletro-osmose e a eletro-migração os fenômenos mais relevantes para o processo de migração 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.

2.7.1 Eletro-migração

De acordo com SILVEIRA (2009) este fenômeno corresponde à migração de íons, ou seja, o transporte iônico no fluido intersticial é responsável pelas correntes elétricas e esse transporte ocorre em direção ao eletrodo oposto da polaridade do íon.

Assim sendo, 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. Como consequência deste movimento o fluxo eletro-osmótico, gerado pela eletro-osmose, aumenta a migração de certos íons retardando a de outros (com carga oposta).

A Figura 2.8 é a representação esquemática do fenômeno de eletro-migração.

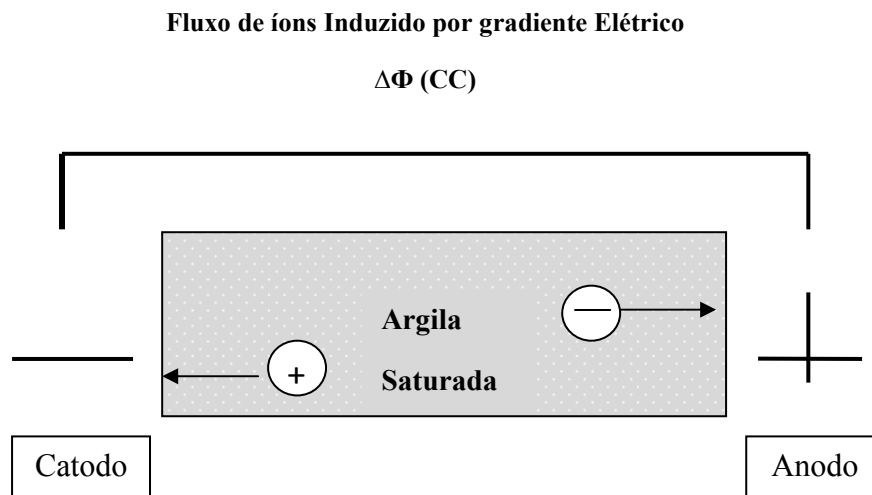


Figura 2.8: Representação esquemática de eletro-migração
(adaptada de Mitchell, 1993 *apud* SILVEIRA, 2009)

2.7.2 Eletro-osmose

SILVEIRA (2009) explica que a eletro-osmose é o fenômeno de fluxo hidráulico (advectivo) provocado por um gradiente elétrico. Ao se aplicar um potencial elétrico a uma massa de solo saturado ou parcialmente saturado, um sistema de forças elétricas opostas é simultaneamente criado. Os ânions na camada tendem a se movimentar em direção ao anodo e os cátions são atraídos para o catodo. Com a migração dos íons é carregada também a sua 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 pra 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 nas proximidades das partículas do solo, esse fluxo tende a ocorrer no sentido anodo-catodo.

A Figura 2.9 mostra um esquema do processo de eletro-osmose.

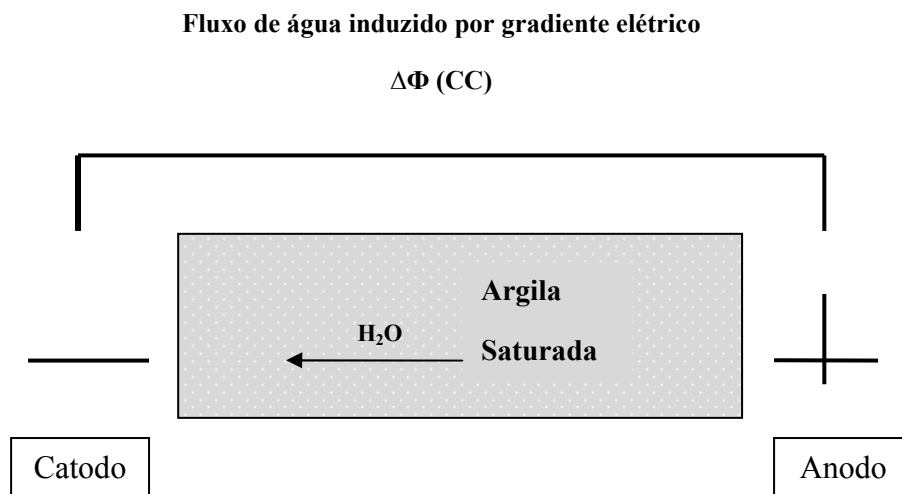


Figura 2.9: Representação esquemática da eletro-osmose
 (adaptada de Mitchell, 1993 apud SILVEIRA, 2009)

Como resultado do transporte de substâncias químicas através da eletro-osmose 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.

2.7.3 Eletroforese

Quando é aplicado um gradiente de potencial elétrico no solo, há uma movimentação das partículas carregadas, caracterizando o fenômeno da eletroforese. Neste a partícula carregada negativamente migra em direção ao eletrodo positivo (transporte de partículas através da água). A Figura 2.10, adaptada de Mitchell (1993) apud Silveira (2009) mostra uma representação esquemática do processo de eletroforese.

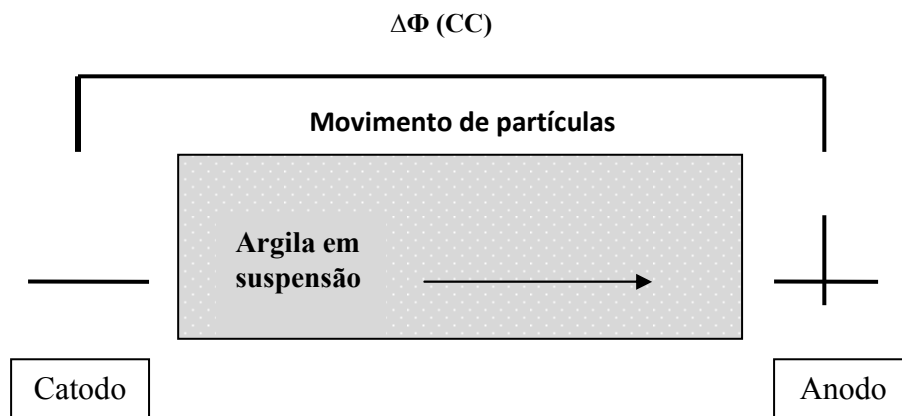


Figura 2.10: Representação esquemática da eletroforese
(adaptada de Mitchell, 1993 apud SILVEIRA, 2009)

2.7.4 Potencial de fluxo

O movimento das cargas dá origem a um potencial inverso ao potencial aplicado, gerando um componente contrário ao fluxo de cargas predominante bem como uma corrente elétrica inversa.

2.7.5 Eletrólise

Segundo DEOTTI (2005) é o fenômeno que ocorre quando se aplica um potencial elétrico em uma massa de solo saturado, gerando uma corrente contínua que induz reações de eletrólise nos eletrodos. Nos eletrólitos posicionados no anodo, ocorrem reações de oxidação, gerando a chamada frente ácida, enquanto nos eletrólitos localizados no catodo há reações de redução produzindo uma frente básica, ambas sendo representadas esquematicamente na Figura 2.11.

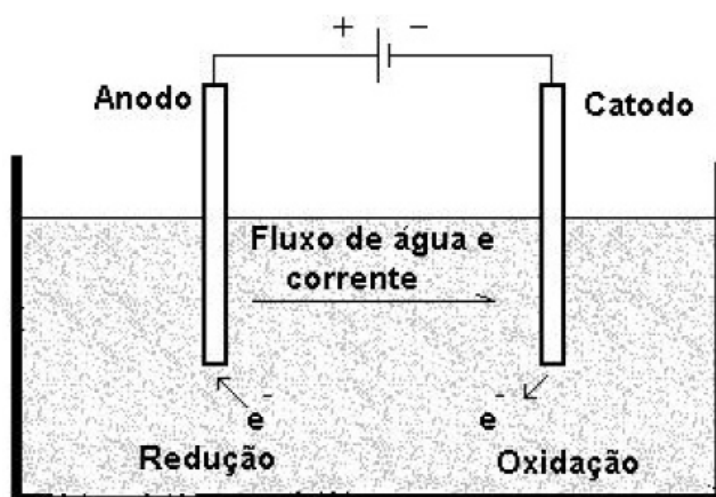


Figura 2.11: Reações de oxidação e redução na superfície da partícula.

(Fonte: DEOTTI, 2005)

O entendimento deste fenômeno é de fundamental importância na previsão dos efeitos negativos da técnica de remediação eletrocinética. O detalhamento das reações de oxi-redução resultantes desse processo pode auxiliar inclusive na escolha dos materiais a serem utilizados como eletrodo e eletrólitos.

A aplicação da técnica eletrocinética *in situ* pode variar entre a determinação de dois tipos de aplicação: ou a corrente elétrica contínua de baixa amperagem ou a diferença de potencial (ddp) de baixa voltagem. Estes parâmetros podem ser fixados a

partir da instalação de eletrodos em poços no solo da região contaminada. Quando este sistema é acionado os contaminantes migram e se acumulam em torno dos eletrodos de carga oposta. Ao final da remediação os elementos são retirados dos poços para seu posterior tratamento. Na figura 2.12 se encontra um esquema da configuração da técnica eletrocinética.

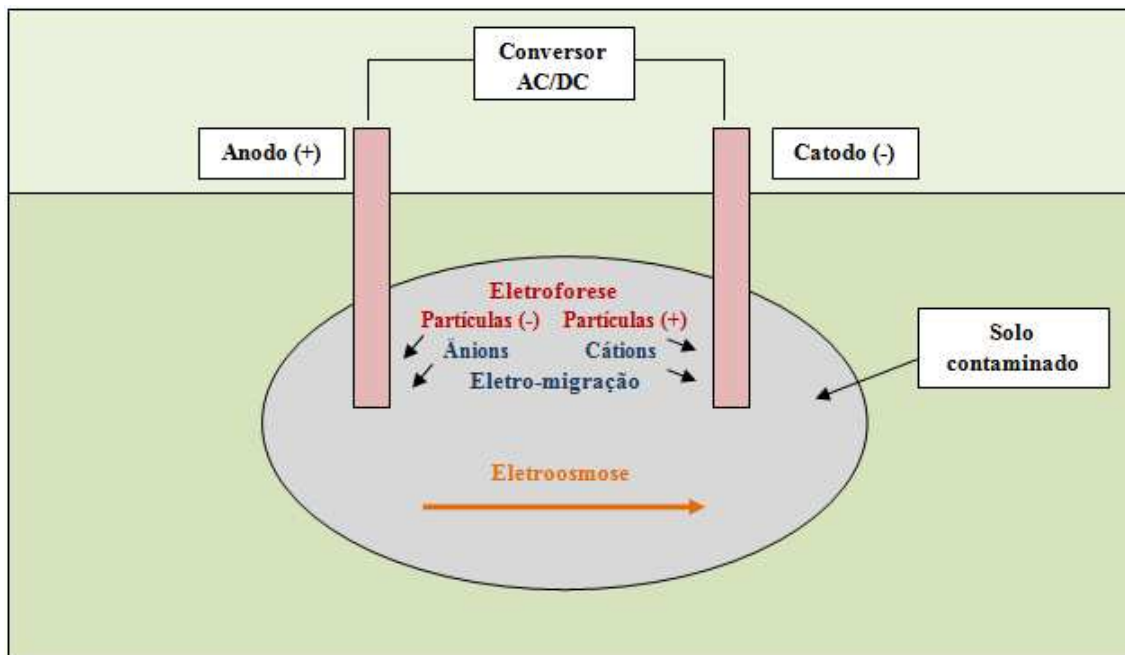


Figura 2.12: Configuração básica esquemática da remediação eletrocinética nos solos.

(Adaptada de SCHMIDT, 2004)

Outro fator determinante para o funcionamento da técnica eletrocinética é a condutividade elétrica tanto da água quanto do solo. Na literatura já foi comprovado que o fluxo eletrosmótico pode ser reduzido e até mesmo zerado quando a condutividade elétrica possui um valor muito alto, havendo então, uma condutividade máxima acima da qual esta técnica não funciona. Entretanto, condutividades muito baixas também podem inviabilizar a técnica quando atingem seu limite inferior.

O método funciona para a zona saturada e não saturada do solo, porém existe uma umidade mínima para a qual o método não funciona. A condutividade elétrica é função da umidade, sendo que quanto maior a umidade melhor é o resultado, até que se atinja uma umidade para a qual se tem a eficiência máxima, ou umidade ótima. Essa umidade ideal é menor que a umidade de saturação para o solo estudado por SCHMIDT (2004).

SCHMIDT(2004), DEOTTI(2005), e SILVEIRA(2009), realizaram estudos que avaliaram o transporte de nutrientes , que possuem maior carga iônica, e já indicavam algum transporte de óleos presentes no solo. CASTRO (2010) adicionou surfactantes ao solo contaminado para promover um aumento na eficiência do processo, tendo em vista que os estudos anteriores apontaram um transporte pouco eficiente de óleo, devido ao baixo potencial iônico dos compostos.

Como o óleo cru possui uma série de compostos orgânicos, CASTRO (2010) objetivou analisar o transporte de 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 foi analisado o teor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes 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.

Segundo CASTRO (2010), a adição de surfactante proporcionou um significativo aumento na eficiência do processo eletrocinético. A avaliação de HPA mostrou-se bastante pertinente, pois foi bastante sensível a técnica apresentando valores

distintos e de fácil interpretação. Já a avaliação da contaminação através do parâmetro de TPH mostrou-se não tão satisfatória

3. Metodologia da Pesquisa

Neste capítulo será apresentada a caracterização do solo utilizado na pesquisa, o óleo utilizado na contaminação, as características da célula eletrocinética 1D, a metodologia do ensaio, o sistema de aquisição de dados e as metodologias e análises das amostras após os ensaios.

3.1 Materiais

3.1.1 O solo

O solo utilizado nessa pesquisa foi o mesmo utilizado por CASTRO (2010). Ele foi retirado da Estação Rádio da Marinha no Rio de Janeiro, conhecida como Sarapuí II. O campo situa-se na margem esquerda do rio Sarapuí. O material foi coletado nos meses de agosto e setembro de 2009. As amostras eram coletadas a aproximadamente 1,20 metros de profundidade, sendo imediatamente colocadas em sacos, identificados e transportados para o laboratório de Geotecnia-UFRJ. Neste local o solo era retirado dos sacos, passado em peneira 10, homogeneizado e posteriormente colocado em bombonas para armazenamento em câmara úmida.

As análises físicas do solo foram realizadas no Laboratório de Geotecnia da COPPE de acordo com as normas vigentes, e são apresentados em CASTRO (2010).

Para os parâmetros físicos do solo foram encontrados os seguintes resultados:

- Limite de liquidez (W_L) = 135%
- Limite de plasticidade (W_p) = 41%
- Índice de plasticidade (I_p) = 94%

- Densidade real dos grãos (G_s) = 2,01 g/cm³
- Umidade natural do solo (w) = 133,8%
- Condutividade hidráulica (k_h) = 10⁻⁷ cm/s

Os resultados da caracterização física são apresentados na Figura 3.1 abaixo:

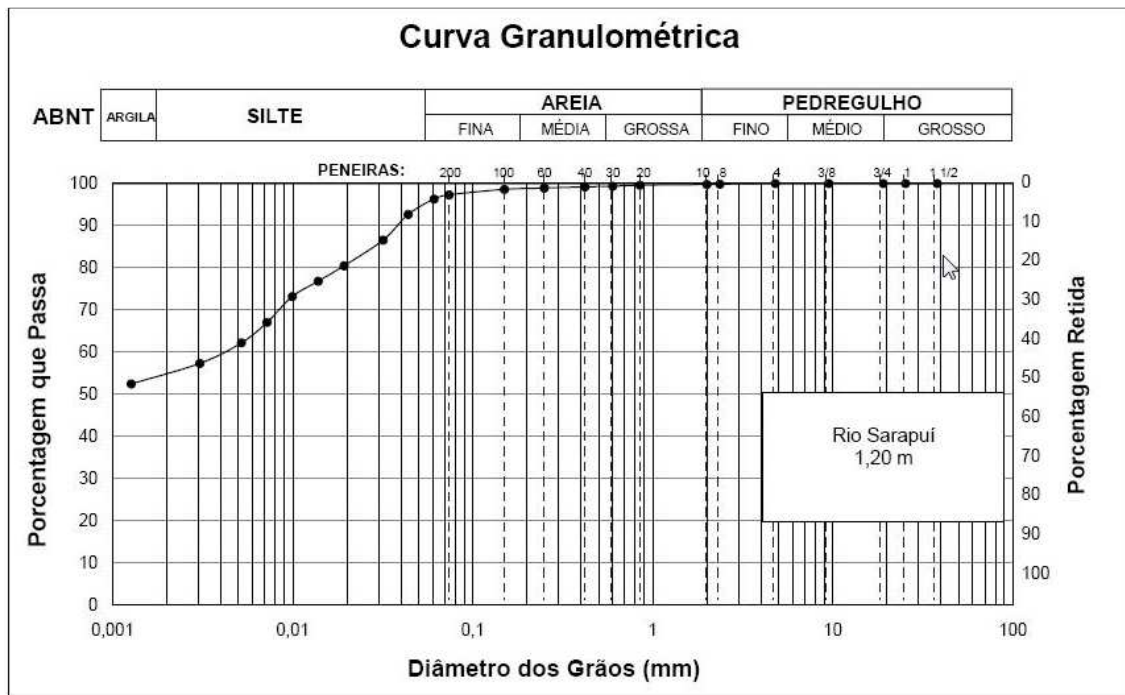


Figura 3.1: Curva granulométrica do solo utilizado (CASTRO, 2010)

CASTRO (2010) realizou análises do solo, de líquidos coletados e da água intersticial extraída do solo para: pH, condutividade elétrica específica (CEE), potencial redox(Eh), hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), carbono (Corgânico), 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 as análises de TPH, realizadas em um laboratório externo. A tabela 3.1 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 3.1: Análises químicas das amostras de Sarapuí (CASTRO, 2010)

Amostra	pH		C _{orgânico} (g/Kg)/MO	Cátions Trocáveis (cmol _c /Kg)							
	H ₂ O	KCL(1M)		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Valor S	Al ³⁺	H ⁺	Valor T
Argila	4,43	3,97	47,90/ 82,79	3,3	4,0	10,87	1,59	19,76	1,02	11,36	32,38

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

*Valor T: é o valor do CTC a pH 7

* Valor S: é a soma dos teores de Ca, Mg e K

Para o ensaio de capacidade de troca catiônica, CASTRO (2010) extraía a água intersticial deste solo, e a amostra era posteriormente lavada 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 resultado para a capacidade de troca catiônica do solo se encontra na tabela 3.2

Tabela 3.2: Capacidade de troca catiônica (CASTRO, 2010)

CTC (cmol _c /Kg)					
Ca	Mg	H	Al	Na	K
23,4	5,1	11,9	0,38	2,72	0,30

3.1.2 O 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 cedidas suas propriedades. CASTRO (2010) submeteu o óleo à caracterização e este foi considerado como parafínico, possuindo teor de enxofre e nitrogênio como é mostrado na tabela 3.3. Um óleo do tipo parafínico é aquele que contém em sua composição química uma maior proporção de hidrocarbonetos de parafina sendo de alta densidade e, conseqüentemente, são resistentes às alterações de viscosidade e temperatura.

Tabela 3.3: Caracterização do óleo parafínico (CASTRO, 2010)

Componente	Teor (%)
Enxofre	0,44
Carbono	88,1
Hidrogênio	11,9
Nitrogênio	<0,3

O solo cru descrito neste item foi utilizado como contaminante porque a área de onde foi extraído o solo não é uma área com contaminação de derivados de petróleo. CASTRO (2010) consultou bases ambientais para definir o valor de contaminação, que foi de 10.000ppm/10.000mg/kg ou 10g/kg de solo(em massa seca). Com este valor definido era feita a pesagem de 10 kg de solo onde se adicionava 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.

3.2 Instrumentação e Aquisição de Dados

A célula eletrocinética foi desenvolvida no laboratório de Geotecnia da UFRJ por Schmidt (2004) e seu material constituinte, acrílico, buscou permitir a visibilidade dos processos eletrocinéticos. Os estudos realizados na célula foram para avaliações unidimensionais (1D) em pequena escala em laboratório por Schmidt (2004), Deotti (2005), SILVEIRA (2009) e CASTRO (2010).

Tal célula é composta de um tubo de acrílico (tubo da amostra), em cujas extremidades são acoplados dois tanques de circulação de soluções onde ficam os eletrodos da célula eletrocinética. Tais tanques são separados da amostra de solo por discos de acrílico perfurados, permitindo a circulação de soluções entre os tanques e a amostra. Os tanques de circulação são conectados a reservatórios externos à célula, por onde são feitas as leituras do pH. Tais conexões são feitas através de mangueiras de silicone, sendo a circulação entre os tanques feita através de bombas peristálticas. (DEOTTI, 2005). A Figura 3.2 mostra a célula montada e seu esquema de funcionamento

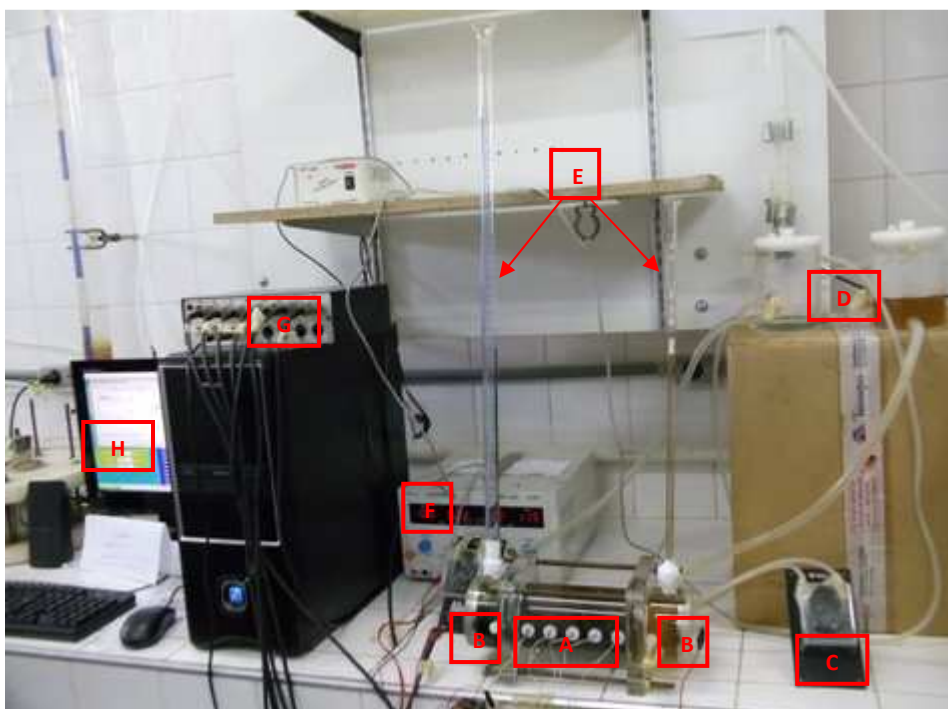
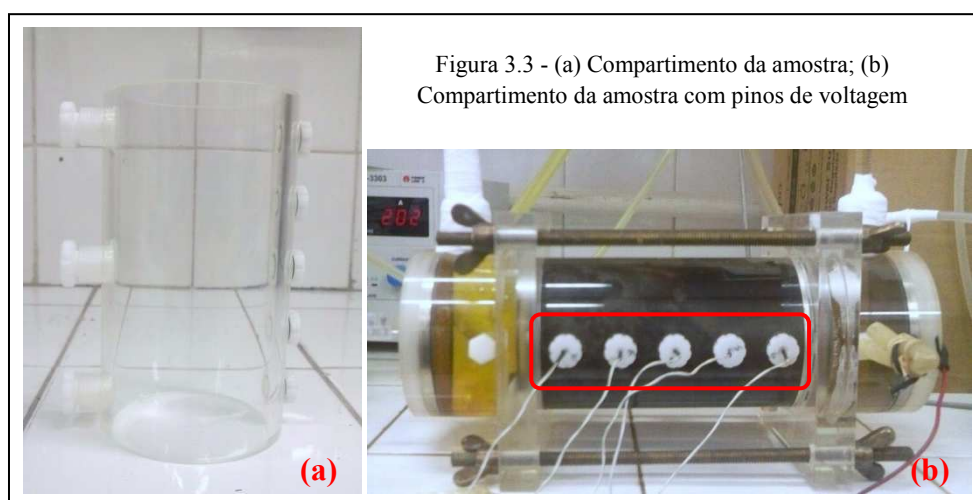


Figura 3.2: Célula montada em funcionamento

(A) Compartimento da amostra (figura 3.3 - a): Composto por um tubo de acrílico com 7,25 cm de diâmetro e 14,6 cm de altura cujo objetivo é acondicionar a amostra de solo para o experimento. Este corpo cilíndrico possui oito orifícios: três para o monitoramento da temperatura deste através dos termoresistores; cinco que possibilitam o acesso dos pinos de voltagem (figura 3.3 - b) no solo para o monitoramento da diferença de potencial aplicada.



(B) Compartimento do tanque (figura 3.4): Este é o reservatório da solução na célula eletrocinética. É composto por quatro elementos: o eletrodo de aço inox 316, disco de acrílico perfurado que permite a circulação dos líquidos, papel filtro utilizado para manter a integridade do solo no compartimento da amostra e o reservatório do eletrólito.



Figura 3.4 – (a) Elementos do compartimento do tanque; (b) Compartimento do tanque montado

(C) Bombas Peristálticas (figura 3.5): São as duas bombas responsáveis pela recirculação do líquido do reservatório para o tanque de alimentação. A capacidade de operação de cada uma delas é de 22 rotações por minuto.



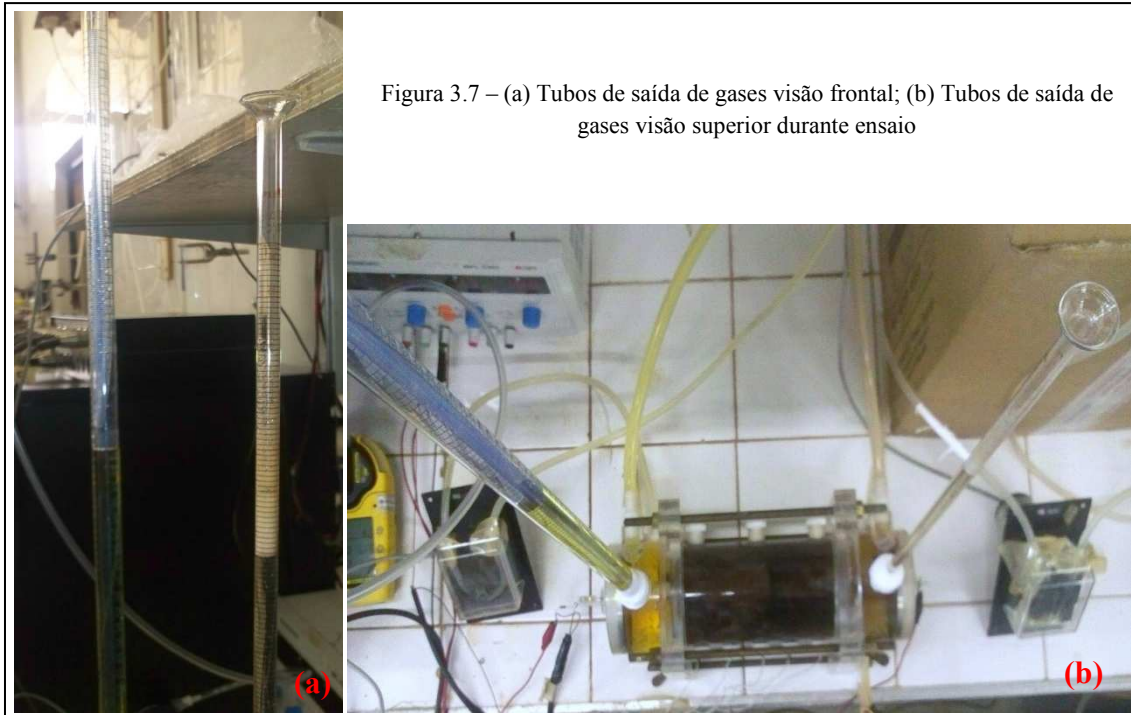
Figura 3.5: Bomba peristáltica



Figura 3.6: Tanques de alimentação

(D) Tanques de alimentação (figura 3.6): Reservatório de acrílico onde inicialmente é colocada a solução até o nível do ladrão. Estes tanques facilitam o controle, monitoramento e coleta das soluções eletrolíticas durante o ensaio.

(E) Tubos de saída de gases (figura 3.7): Tubos de vidro conectados a cada um dos reservatórios para a drenagem dos gases emitidos durante o experimento. A detecção dos gases era efetuada na saída deles.



(F) Fonte de alimentação MPL-3303 (figura 3.8): Fonte cuja capacidade de aplicação é de 0 a 30 volts. A ddp é transferida para os eletrodos através de garras do tipo jacaré.



Figura 3.8: Fonte de alimentação

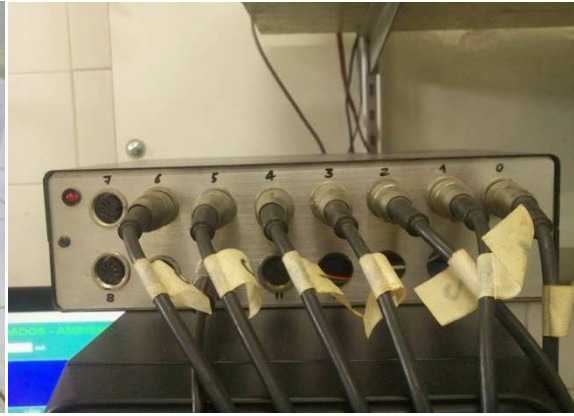


Figura 3.9: Compartimento com módulos de aquisição de dados

(G) Compartimento com módulos de aquisição de dados (figura 3.9): Responsável pela transformação dos dados analógicos de tensão recebidos pela instrumentação em sinais digitais. Estes são encaminhados para o computador com o software da aquisição automática de dados.

(H) A célula possui um sistema de aquisição automática de dados (figura 3.10), desenvolvido pelo engenheiro Ricardo Gil no laboratório de Geotecnia da UFRJ. O programa 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.

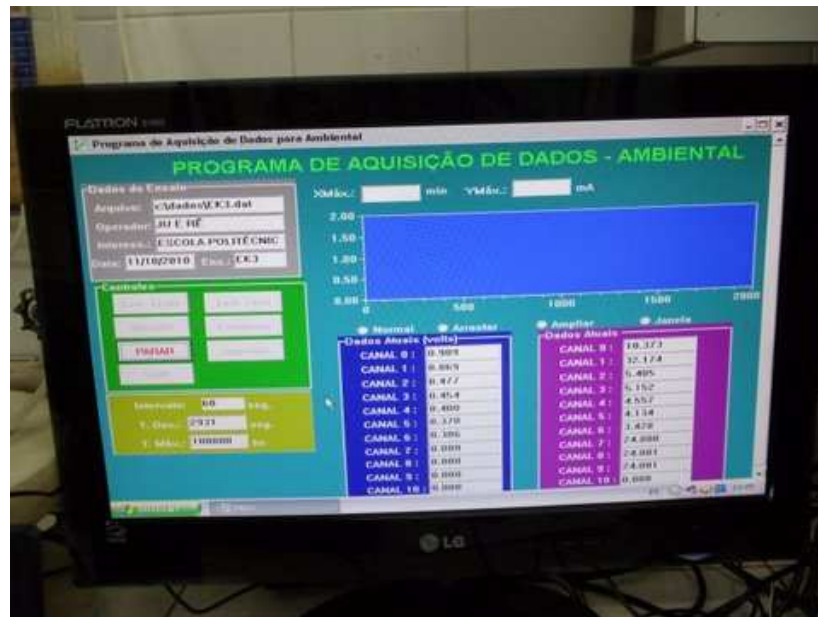


Figura 3.10: sistema de aquisição de dados

Os parâmetros nessa pesquisa foram:

- Canal 0: d.d.p. aplicada pela fonte (V);
- Canal 1: Corrente elétrica de todo sistema (mA);
- Canais 2,3,4,5,6: Potencial elétrico em cinco pontos da amostra do solo (V);
- pH : medido nos eletrólitos
- Gases expelidos

O parâmetro temperatura não foi monitorado, porque segundo Schmidt (2004) não houve uma variação significativa deste no decorrer do ensaio.

O fluxo eletrosmótico não foi monitorado porque não condizia com os objetivos do ensaio.

A detecção dos gases foi feita com o detector múltiplo de gases GasAlertMicro 5 (figura 3.11). Este equipamento possui uma bomba automática para aspiração da amostra e sensores para a detecção dos seguintes gases:

- Combustíveis (LEL): 0 - 100% LEL (incrementos de 1% de LEL) ou 0 - 5.0% vol de metano; certificado pela CSA Internacional para C22.2 No. 152 e ISA 12.13.01 entre 0 - 60% ou 3% vol de metano O₂ (0 a 30% volume com incrementos de 0,1% do volume);
- O₂ (0 - 30% do volume com incrementos de 0,1% de volume)
- CO (0 - 999 ppm com incrementos de 1 ppm);
- H₂S (0 a 100 ppm com incrementos de 1 ppm);
- CL₂ (0 a 50,0 ppm com incrementos de 0,1ppm).



Figura 3.11: Detector de gases GasAlertMicro 5

3.3 Metodologia do ensaio

3.3.1 Moldagem do solo

Primeiramente foi definida a condição desejada para a moldagem do corpo de prova através das seguintes equações e considerações:

Adotando: $n = 0,716$

$$\begin{cases} \rho_d = 0,67 \text{ g/cm}^3 \\ W = 135\% \\ \rho_t = \rho_d * (1 + W) \end{cases}$$

Com isso encontramos: $\rho_t = 1,34 \text{ g/cm}^3$

Índice de vazios:

$$e = \frac{\rho_s}{\rho_d} - 1 = 2,526$$

Cálculo da porosidade:

$$n = \frac{e}{1 + e} = 0,716$$

Onde: $\rho_s = G_s * \rho_w = 2,01 \text{ g/cm}^3$

Com estas condições iniciais definidas, segue-se para o cálculo das massas necessárias para o corpo de prova:

$$V_{\text{total}} = V_{\text{célula}} = 602,724 \text{ cm}^3$$

$$M_{\text{úmida total}} = \rho_t * V_{\text{total}} = 807,65 \text{ g}$$

$$M_{seca} = \frac{M_{total \text{ úmida}}}{(1 + W)} = 343,68g$$

Como pode haver perdas durante a moldagem deve-se separar mais material do que o calculado acima. Por isso consideramos uma massa seca de 370g.

$$M_{úmida \text{ total}} = M_{seca} * (1+W) = 865,06g$$

Com esta massa de solo natural encontrada, deve-se calcular a quantidade de água suficiente para atingir uma umidade equivalente ao limite de liquidez:

$$\Delta M_w = M_{wf} - M_{wi}$$

Onde M_{wf} é a massa de água final e M_{wi} é a massa de água inicial.

$$\text{Como } W = \frac{M_w}{M_s}, \text{ temos que } M_w = W * M_s$$

Com isso temos que:

$$\begin{cases} M_{wi} = 495,06g \\ M_{wf} = 499,50g \end{cases} \therefore \Delta M_w = 4,44g$$

Como $\rho_w = 1 \text{ g/cm}^3$ temos que $\Delta V_w = 4,44\text{ml}$ de água destilada.

Esta quantidade de água era adicionada aos 865g até que a homogeneização do solo fosse atingida.

Por se tratar de um solo natural o procedimento de moldagem para o ensaio era feito de forma imediata. O solo homogeneizado era colocado no compartimento de amostra na posição vertical e introduzia-se o solo em quatro camadas que eram comprimidas manualmente com um pistão conforme mostrado na figura 3.12. Este pistão é do tipo não perfurado, o que impedia a drenagem.

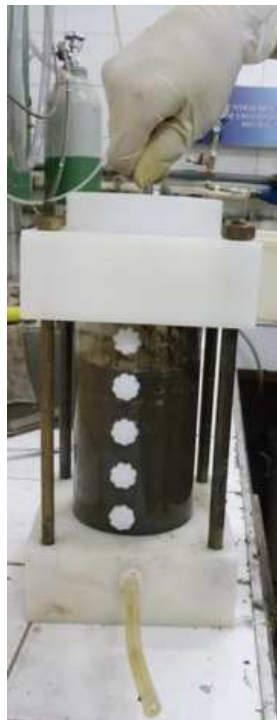


Figura 3.12: Moldagem do compartimento da amostra

O cálculo da quantidade de material necessário para alcançar $\rho_n=1,34\text{g/cm}^3$ em cada camada foi feito da seguinte forma após a definição de H1, H2, H3 e H4:

$$V_i = \text{Área da Base} * H_i$$

$$\text{Massa de } H_i = \text{Volume de } H_i * \rho_n$$

A saturação da camada foi feita de forma visual.

Após o preenchimento total do compartimento de amostra o conjunto era levado à balança para a determinação do peso específico natural conforme demonstrado na figura 3.13.



Figura 3.13: Pesagem do aparato de moldagem com solo

3.3.2 Procedimento de preparação do ensaio

Esta etapa consiste na montagem da célula eletrocinética que deve ser feita nas seguintes etapas:

1. Retirar o colarinho e colocar o papel filtro, o disco perfurado e o reservatório com o eletrodo de aço inox 316;
2. Virar o conjunto e retirar os itens restantes da célula de moldagem;
3. Colocar o papel filtro, o disco perfurado e o reservatório com eletrodo;
4. Prender os tirantes de metal;

5. Prender as mangueiras de silicone para permitir a troca de líquidos entre os tanques de alimentação e os reservatórios;
6. Adaptar as mangueiras de silicone que drenarão a solução até os tanques de circulação de soluções às bombas peristálticas;
7. Encaixar os tubos de vidro à parte superior dos reservatórios;
8. Conectar eletrodos à fonte;
9. Substituir os tampões do tubo da amostra pelos pinos de voltagem;
10. Preparar o sistema de aquisição de dados;
11. Colocar a solução inicial nos tanques de alimentação até atingir o nível do ladrão;
12. Ligar as fontes de eletricidade e alimentação das bombas peristálticas;
13. Ativar o programa de aquisição de dados para o monitoramento do ensaio.

A temperatura ambiente do laboratório era mantida em 24°C, mantendo-se o ar condicionado do laboratório permanentemente ligado durante todo o ensaio. Essa medida foi baseada em DEOTTI (2005) que observou diferenças nos valores de corrente quando a temperatura era alterada.

Na figura 3.14 é mostrado o desenho esquemático do experimento e na figura 3.15 uma foto do experimento em andamento.

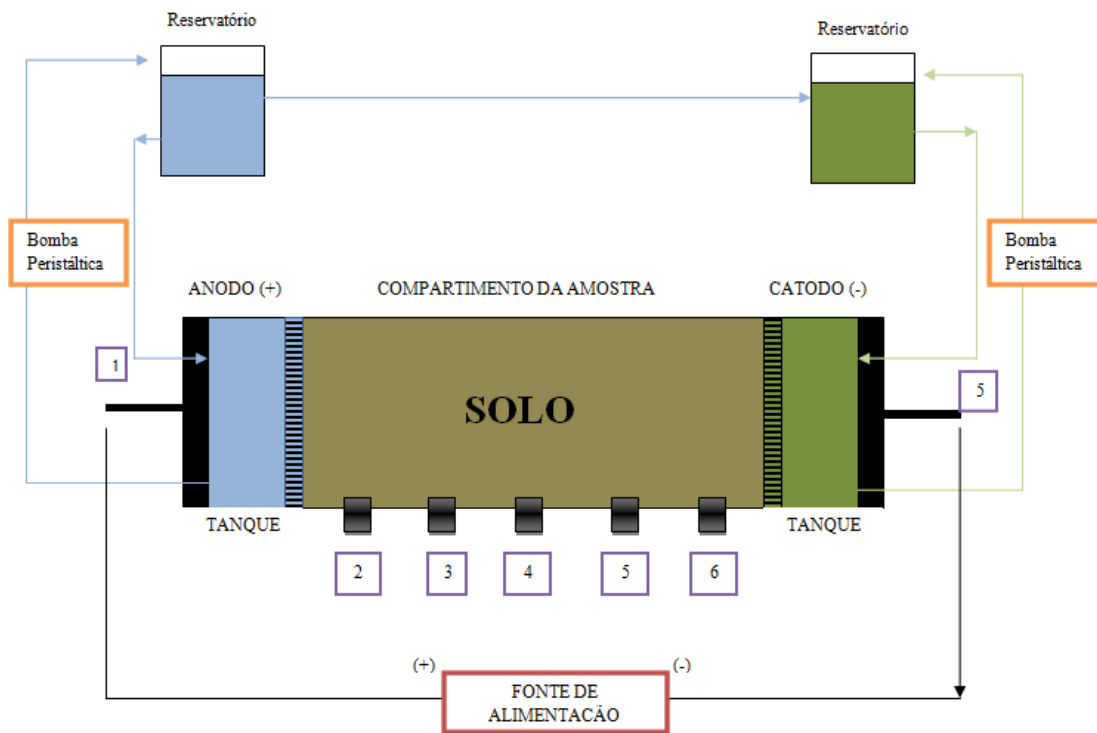


Figura 3.14: Esquema da célula eletrocinética



3.15: Ensaio EK2 em andamento

3.3.3 Procedimento durante os ensaios

Os parâmetros que foram fixados para todos os ensaios foram:

- A voltagem aplicada de 10 v, escolhida com base nos resultados obtidos por SCHMIDT (2004), com a intenção de minimizar o trincamento da amostra.
- O tempo de duração dos experimentos de 48h, sendo este suficiente para a estabilização ou suficiente para identificação da tendência dos parâmetros eletrocinéticos.
- A cada hora era feita a detecção dos gases no anodo e no catodo. No catodo era efetuada uma primeira medida com o detector de gases na posição 1 (demonstrada na figura 3.16-a) e depois na posição 2 (figura 3.16-b). Em cada posição anotava-se o maior valor atingido num intervalo de 1 minuto. Para a detecção de gases no anodo foi utilizado o módulo para bomba demonstrado nas figuras 3.17(a) e 3.17(b). Neste caso também foram anotadas as concentrações máximas alcançadas no intervalo de 1 minuto. Os procedimentos adotados para o catodo e anodo eram distintos devido à diferença no diâmetro do tubo de saída de gases de cada lado.



Figura 3.16 – (a) Detecção de gases no catodo posição 1; (b) Detecção de gases no catodo posição 2



Figura 3.17 – (a) Detecção de gás no anodo; (b) Detalhe do módulo para bomba utilizado

3.3.4 Programa Experimental

O programa experimental teve como objetivo principal a detecção dos gases emitidos durante a eletroquímica utilizando duas diferentes soluções. A primeira solução de 2g/l de NaCl foi escolhida com base nos experimentos anteriormente realizados, a fim de permitir a comparação do novo experimento com os resultados já obtidos por

outros pesquisadores, garantindo assim a repetibilidade dos dados e conseqüentemente a comprovação da eficiência da técnica aplicada.

Os trabalhos anteriores fixaram o valor da concentração de cloreto de sódio em dois gramas por litro em função de que esta concentração resulta em uma condutividade elétrica com efeitos similares aos da condutividade observada no fluido intersticial do solo utilizado. O uso de soluções que reproduzam condutividades elétricas menores do que a do fluido intersticial foi rejeitado, uma vez que limita o processo causando o efeito de isolamento elétrico. Em contrapartida, o uso de soluções com alta condutividade elétrica não é aconselhável em função do conseqüente aumento da corrente efetivamente aplicada ao solo. Correntes muito elevadas geram o esgotamento rápido dos íons presentes no solo, exaurindo as fontes de nutrientes, o que potencializa efeitos negativos sobre os microorganismos participantes do processo de remediação.

A segunda solução, de concentração igual a 2 g de NH_4NO_3 (nitrato de amônio) por litro, foi escolhida com o intuito de avaliar a formação de gases no caso de se adicionar um nutriente ao solo, neste caso o nitrogênio. Tomou-se o cuidado de escolher a concentração de forma a manter a condutividade elétrica da nova solução semelhante à solução de 2 g de NaCl /litro, anteriormente utilizada.

A Tabela 3.4 resume os ensaios realizados e possibilita uma visualização geral de todos os experimentos realizados.

Ensaio	Solução Inicial nos Tanques	Duração	ddp aplicada
EK1	NaCl 2g/l	60h	12V
EK2	NaCl 2g/l	48h	10V
EK3	NaCl 2g/l	48h	10V
EK4	NH ₄ NO ₃ 2g/l	48h	10V
EK5	NH ₄ NO ₃ 2g/l	48h	10V

Tabela 3.4: Tabela resumo dos ensaios EK

3.3.5 Procedimento após os ensaios

Depois de decorrido o tempo do ensaio (48h) a alimentação elétrica e o sistema de aquisição de dados eram desligados, os tanques de alimentação desligados e amostras dos líquidos dos reservatórios eram coletadas. Estas amostras de líquido eram enviadas para o laboratório para a análise química.

O solo era retirado do tubo e cortado em três fatias que eram numeradas de acordo com a figura 3.18. Estas eram acondicionadas em potes do tipo ZIPLOC® sendo enviado para a extração de líquidos destas fatias do solo. Também eram retiradas três pequenas amostras do solo para a análise da umidade real.

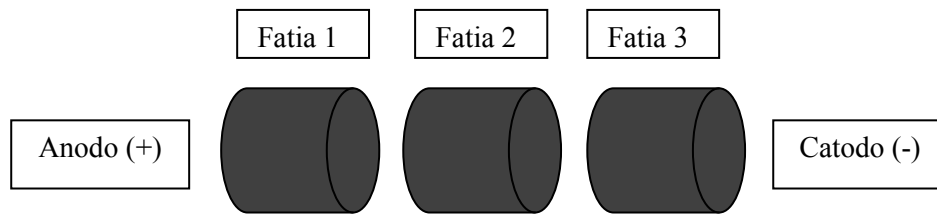


Figura 3.18: Numeração das fatias pós-ensaio

Quando o solo não podia ser enviado para a análise no dia final do ensaio ele era acondicionado em uma geladeira para a preservação de suas propriedades. A análise química do líquido intersticial era realizada logo após a sua extração, que era seguida também pela análise físico-química do solo.

Extração de Líquidos das Fatias do solo

As três fatias de solo eram levadas para o extrator de líquidos. Este consiste em uma célula composta de um reservatório metálico para a amostra de solo, com uma peça para drenagem no fundo, onde é adaptado um recipiente que coleta o líquido drenado na prensa, como mostrado na figura 3.19. Ele era adensado a uma velocidade constante de 0,15mm/min durante 3 horas para que fosse retirado em torno de 40 ml do líquido intersticial para a análise química.



Foto 3.19: Ensaio de extração do líquido intersticial

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos em cada ensaio de aplicação da técnica eletrocinética de remediação. No item 4.2 serão discutidos aspectos observados de forma visual no ensaio.

Conforme citado no capítulo 3 os canais 2, 3, 4, 5 e 6 representam a ddp nos pontos 1,2,3,4,5 e 6 respectivamente, sendo que o ponto 1 é o ponto mais próximo ao catodo e o ponto 6 o mais próximo ao anodo.

As análises químicas foram realizadas em amostras de líquido extraído das três fatias dos corpos de prova após os ensaios e nos líquidos do reservatório do anodo e do catodo. As fatias foram numeradas conforme mostrado no capítulo 3 (figura 3.18).

O ensaio EK1 foi realizado como um teste preliminar, por isso não foram feitas as análises do líquido intersticial das fatias. O aparelho de detecção de gases só foi entregue no segundo dia do ensaio EK2. Os parâmetros elétricos do ensaio EK4 não foram salvos devido a um erro com o sistema de aquisição de dados. Durante o ensaio EK2 houve uma falha no fornecimento de energia e o experimento ficou desligado por 30 minutos, para compensar este problema ele ficou ligado por 30 minutos a mais que inicialmente previsto. O ensaio EK5 foi feito como uma réplica do ensaio EK4 para a recuperação dos dados perdidos, por isso as análises dos líquidos intersticiais não foram feitas. A fatia 1 do ensaio EK5 foi utilizada para complementar a amostra da fatia 1 do ensaio EK4, uma vez que esta não proveu quantidade de líquido intersticial suficiente para a realização das análises químicas.

4.1 Resultados

4.1.1 Variação do pH nos eletrólitos

Inicialmente tanto a solução de nitrato de amônio como a de cloreto de sódio apresentaram um pH inicial igual a 6.

Nos ensaios EK1, EK2 e EK3 realizados com cloreto de sódio nos reservatórios a variação do pH com o tempo ocorria de forma rápida nas primeiras horas, passando a evoluir mais lentamente até o encerramento do ensaio. Nestes o valor final encontrado no anólito foi de 12 e o do cátodo 3.

Já nos ensaios EK4 e EK5 realizados com nitrato de amônio este comportamento ocorreu de forma diferente ao padrão do cloreto de sódio. O crescimento do pH no cátodo se deu de forma mais lenta atingindo o valor final de 13. Já no anólito o pH final para estes dois ensaios foi mais ácido, atingindo o valor final de 1,5.

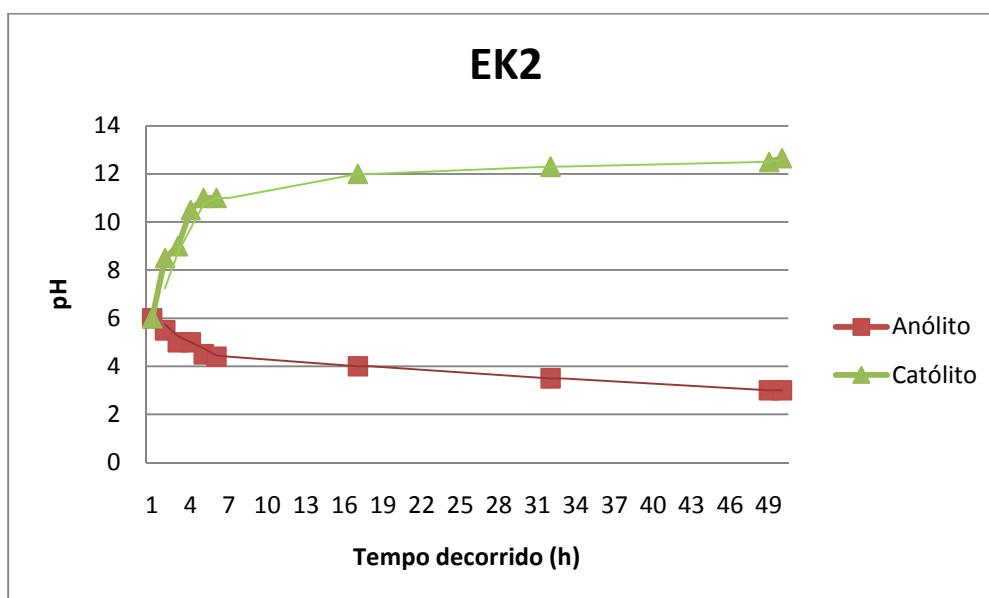


Figura 4.1: Variação do pH nos eletrólitos no ensaio EK2

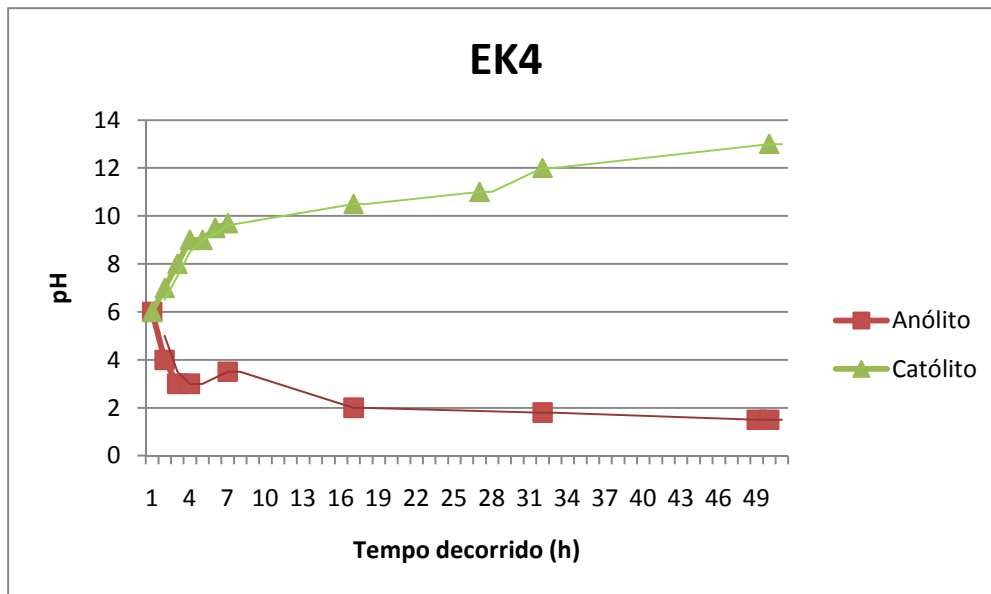


Figura 4.2: Variação do pH nos eletrólitos no ensaio EK4

4.1.2 Variação da tensão entre os pontos

As variações das tensões monitoradas durante o experimento através dos pinos de voltagem se deram conforme nas figuras abaixo (4.3, 4.4, 4.5 e 4.6). Podemos observar que a tensão aplicada nos eletrodos é significativamente maior do que aquelas aplicadas no solo, o que resulta em uma perda de tensão para os reservatórios.

Outra característica comum a todos os ensaios é que a tensão no canal 6 (ponto 5, mais próximo ao catodo) é a que sempre reduz de forma mais significativa, o que é esperado, tendo em vista que este é o ponto que mais sofre com o aumento da resistência no solo.

Na figura 4.3 observamos o resultado para EK1. Este experimento teve uma duração maior do que os outros, com isso observamos que a partir da 48ª hora a tensão nos pontos inicia um processo de crescimento. Isto ocorre, porque o solo já tinha

aumentando sua resistência até um nível limite e se estabiliza, diminuindo assim a perda de tensão ao longo do corpo de prova.

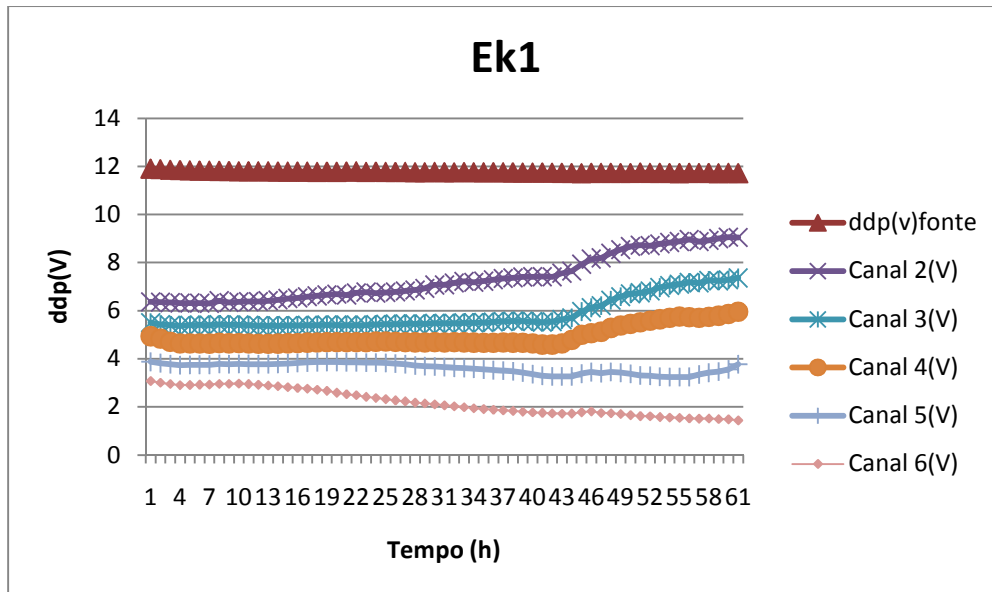


Figura 4.3: Variação das tensões entre os pontos em EK1

Nas figuras 4.4 e 4.5 temos os resultados para os experimentos EK2 e EK3 respectivamente. Ambos apresentaram um resultado similar: nas três primeiras horas a tensão em todos os pontos reduz rapidamente e nas demais horas estas tensões continuam a se reduzir de forma menos acelerada até o final do ensaio.

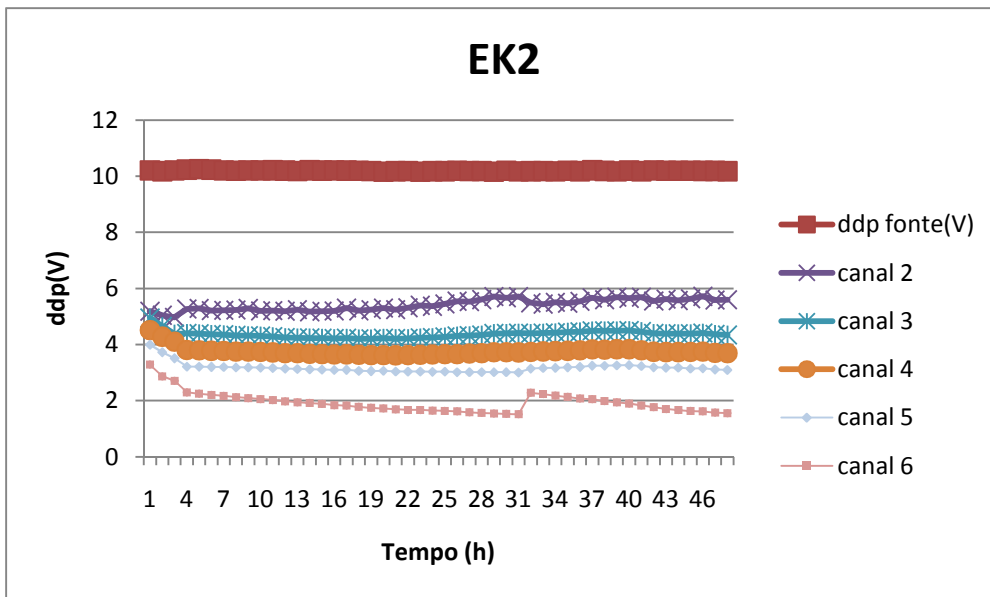


Figura 4.4: Variação das tensões entre os pontos em EK2

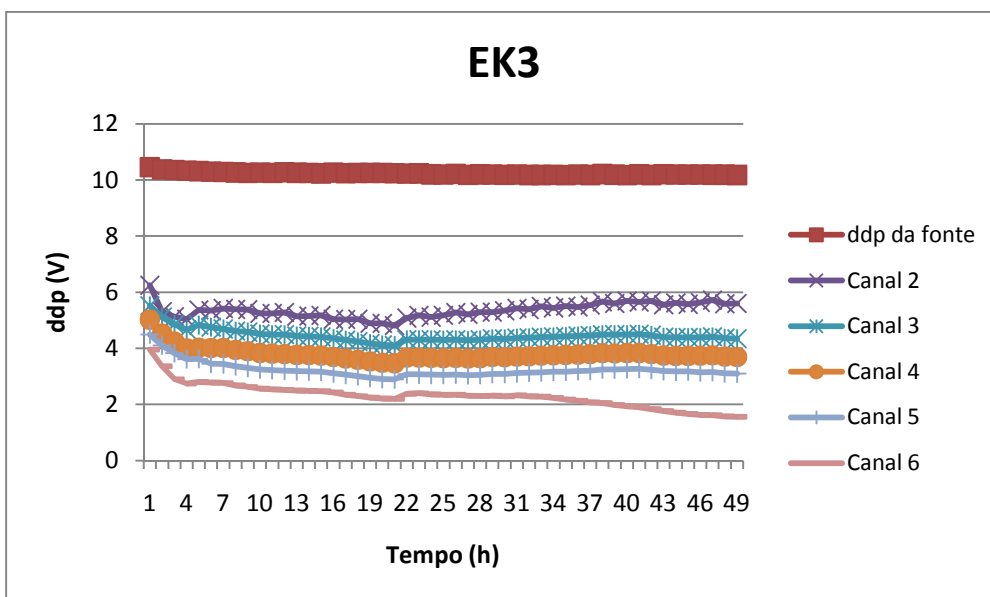


Figura 4.5: Variação das tensões entre os pontos em EK3

A tensão nos cinco pontos do ensaio EK5 pode ser observada na figura 4.6. Ela sofreu um aumento nas primeiras horas até atingir uma tensão de pico, a partir daí ela começa a decair até o fim do ensaio. Este decaimento ocorreu devido à injeção de nitrato que provocou a precipitação de espécies químicas na água intersticial da amostra

de solo. Esta precipitação colmatou os poros do solo, reduzindo a condutividade hidráulica e conseqüentemente também, a condutividade elétrica deste.

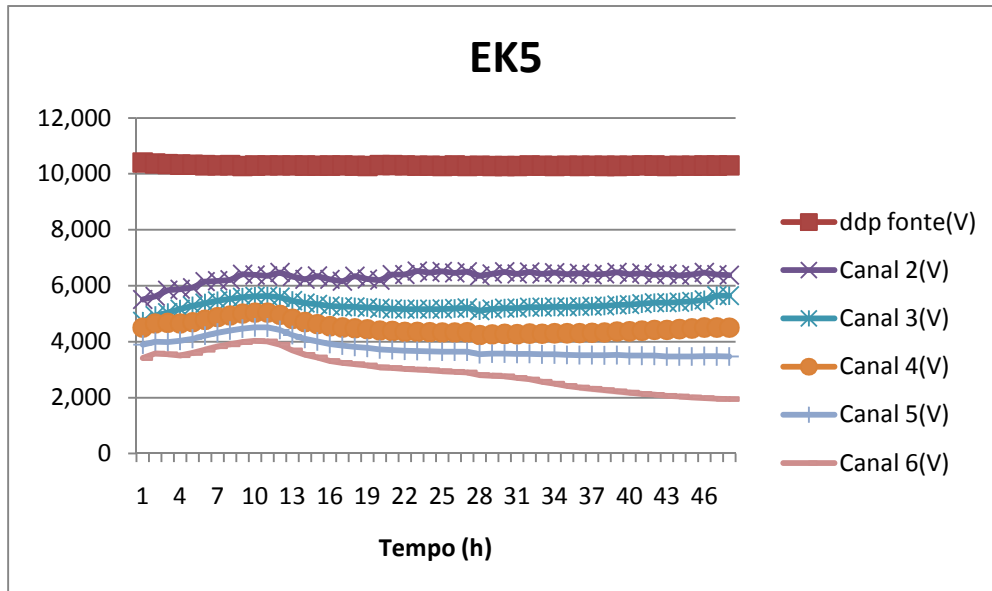


Figura 4.6: Variação das tensões entre os pontos em EK5

4.1.3 Variação da corrente

As variações da corrente no decorrer dos ensaios estão apresentadas nas figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 a seguir. A corrente é provocada por uma resistência de 27Ω colocada em série com o circuito (figura 4.7). Como nos ensaios realizados a ddp da fonte é mantida constante, a corrente varia, mas esta variação é muito pequena e ocorre por pequenas mudanças na resistência no conjunto da célula eletrocinética no decorrer do ensaio.

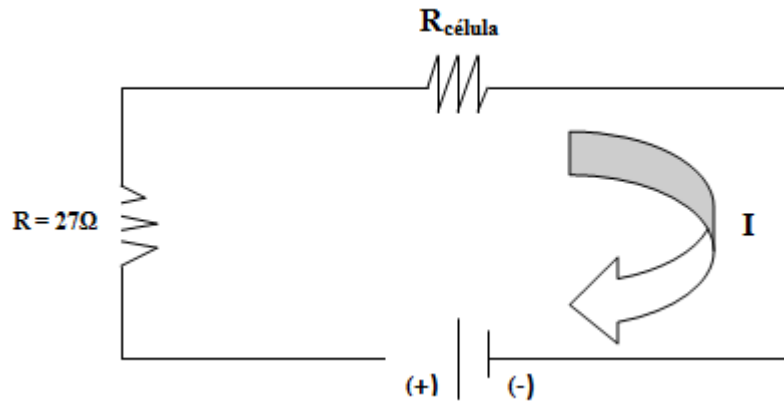


Figura 4.7: Esquema do circuito

Nos ensaios EK1 e EK2 (figuras 4.8 e 4.9 respectivamente) a tendência da corrente foi sofrer um aumento nas quatro primeiras horas iniciais seguido por um caimento progressivo até se estabilizar em um patamar mais baixo que o inicial. O ensaio EK3 (figura 4.10) teve um comportamento semelhante, mas diferiu dos outros dois por ter sofrido um aumento inicial um pouco maior, o que não possibilitou uma redução até um patamar mais baixo que o inicial. A similaridade de resultados é positiva se tratando da mesma solução porque garante uma boa repetibilidade nos resultados.

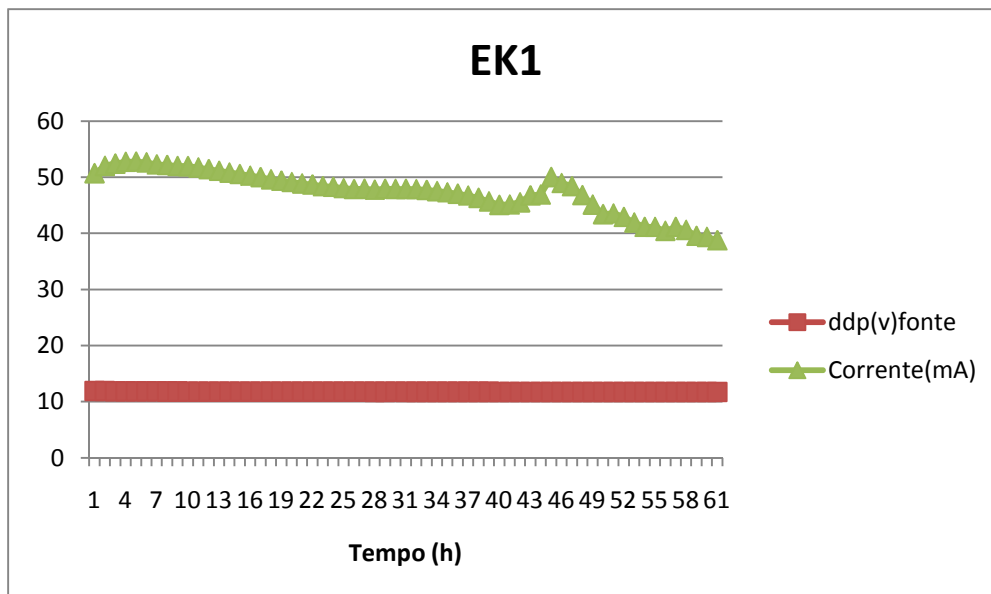


Figura 4.8: Variação da corrente em EK1

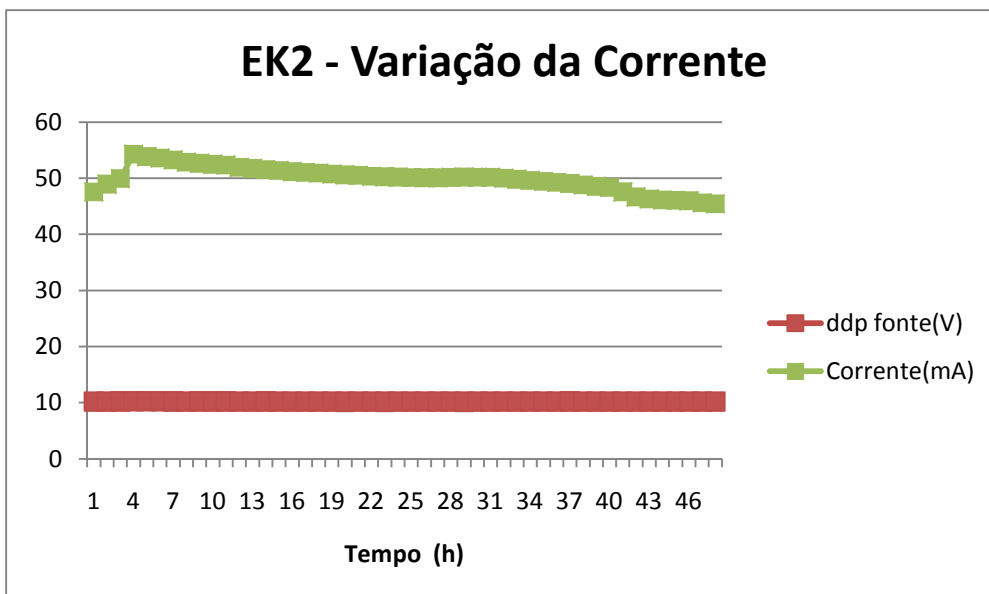


Figura 4.9: Variação da corrente em EK2

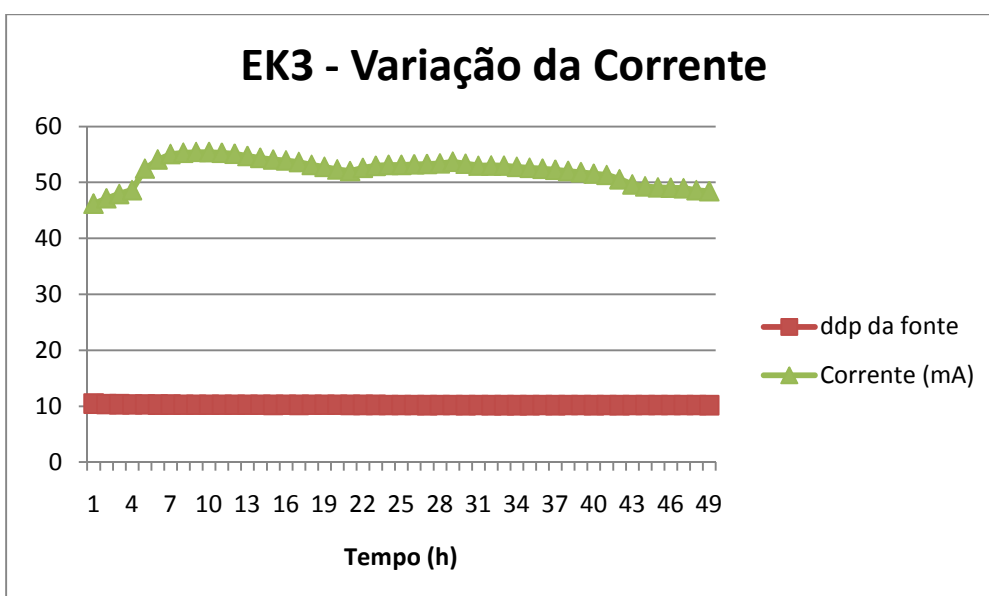


Figura 4.10: Variação da corrente em EK3

A salinidade influencia na corrente elétrica, sendo esta maior quanto maior for o teor de sal na solução inicial. Isto pode ser observado na figura 4.11 para o ensaio EK5 que apresenta um corrente inicial inferior às dos ensaios com NaCl.

O comportamento da corrente ao longo do ensaio EK5 foi diferente. Neste caso a corrente reduziu de forma linear nas 10 primeiras horas e depois foi aumentando até o final do ensaio, quando estabilizou em um valor 12mA maior do que o inicial. Esta queda inicial se deu pelo mesmo fator que proporcionou o aumento da tensão inicial nos pontos da figura 4.6: a colmatação dos poros provocada pela precipitação de espécies químicas no líquido intersticial do solo. O aumento da corrente a partir da 13ª hora de ensaio pode ser explicado pela variação da temperatura ambiente, uma vez que a climatização local foi interrompida de forma abrupta causando um aquecimento do ambiente do ensaio. DEOTTI (2005) constatou que ocorre em média um acréscimo de 1mA para cada 1°C acrescido na temperatura do local.

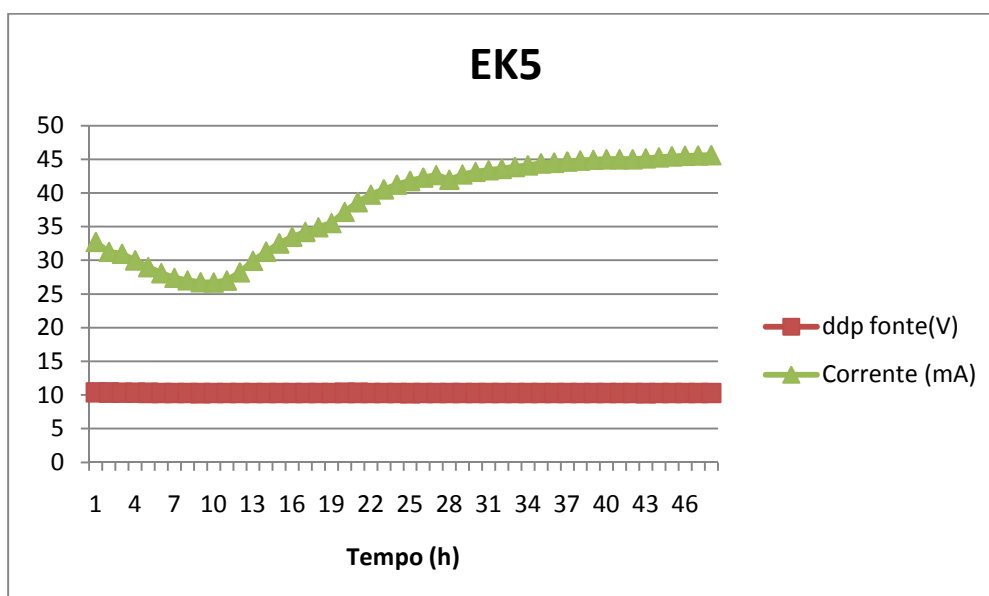


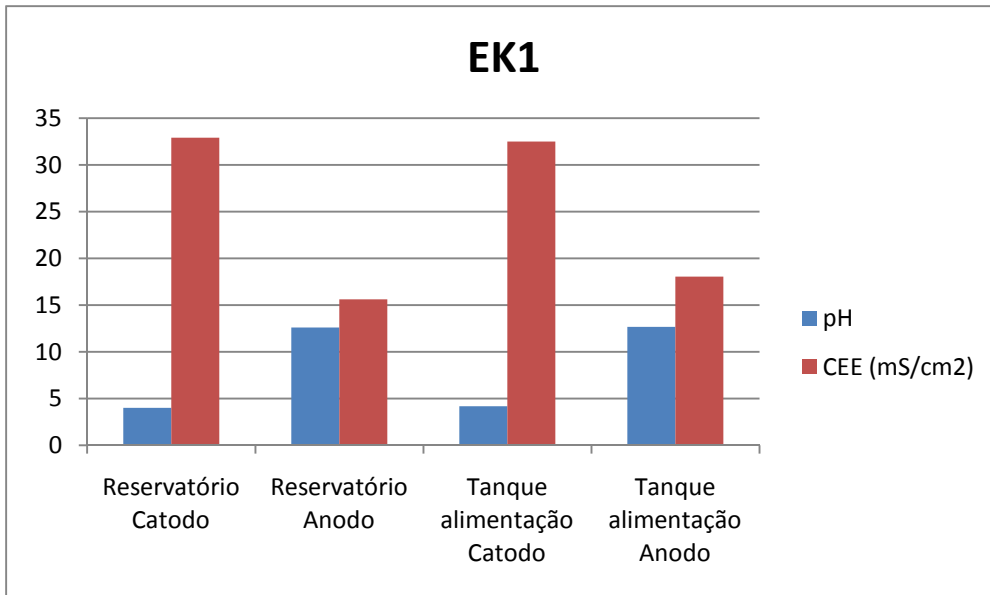
Figura 4.11: Variação da corrente em EK5

4.1.4 Análise do pH e condutividade elétrica dos líquidos coletados

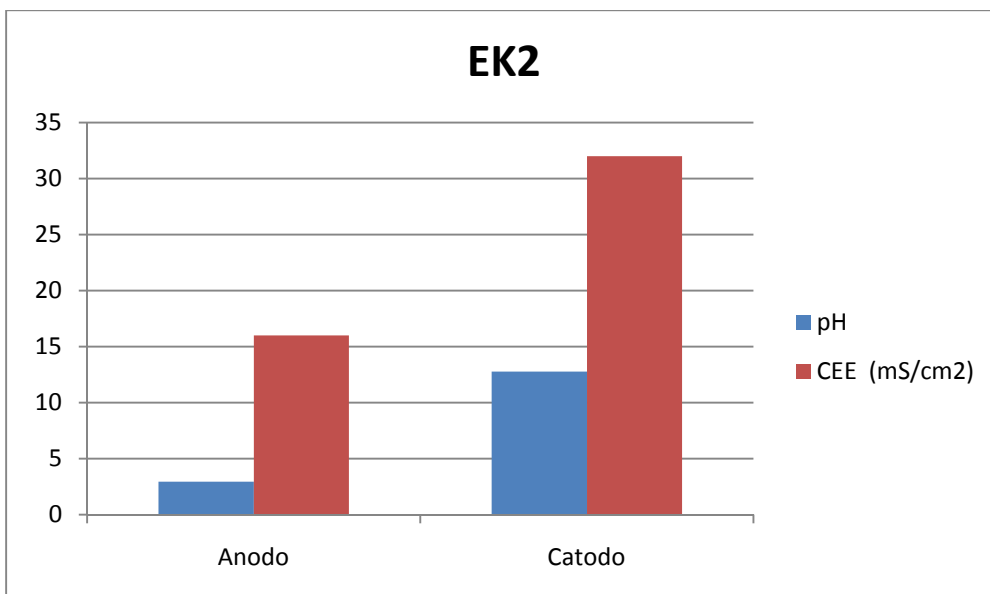
As metodologias utilizadas para as análises de pH e condutividade elétrica dos tanques dos reservatórios foram:

- pH: leitura direta através de potenciômetro com eletrodo combinado.
- Condutividade: ou condutância específica elétrica (CEE) é determinada diretamente em condutivímetro, com célula de constante igual a 1cm^{-1}

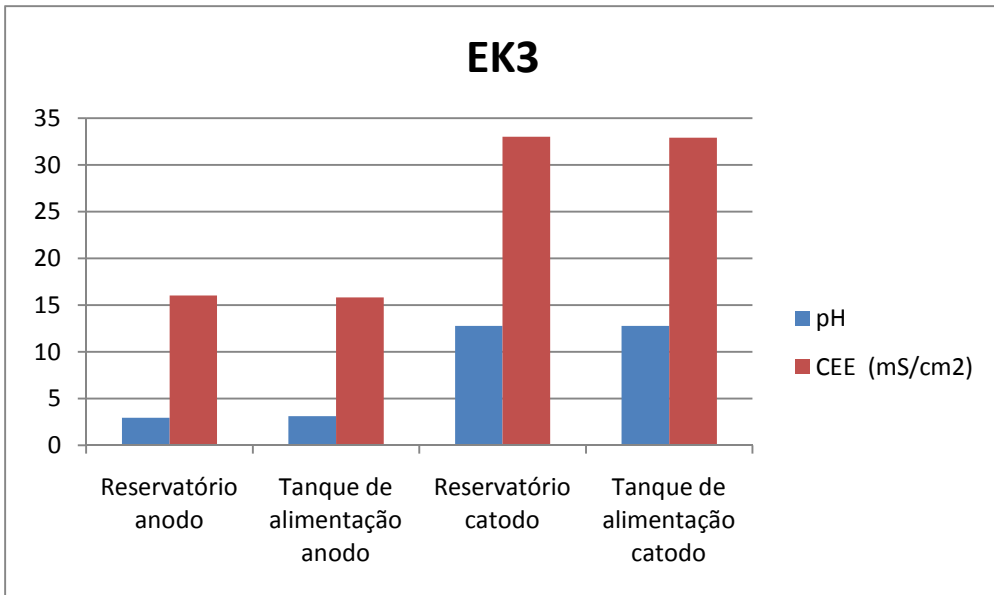
As análises químicas dos anólitos e católitos recolhidos ao final dos ensaios tanto dos tanques como dos reservatórios mostraram que houve precipitação de alguns elementos tais como cálcio e magnésio na região catódica da amostra, de pH básico. É sabido que alterações na concentração de cargas em solução modificam a sua condutividade elétrica e, conseqüentemente, os processos de transporte de carga e massa associados à eletrocinese. Se sólidos são formados a quantidade de íons presentes em solução diminui, diminuindo a condutividade elétrica dos eletrólitos. Se sólidos precipitados são solubilizados aumenta a concentração iônica, aumentando a condutividade elétrica. A precipitação observada nos experimentos, como esperado, diminuiu a condutividade elétrica do solo na região em que ocorreu. Isto pode ser observado nos gráficos das Figuras 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 a seguir.



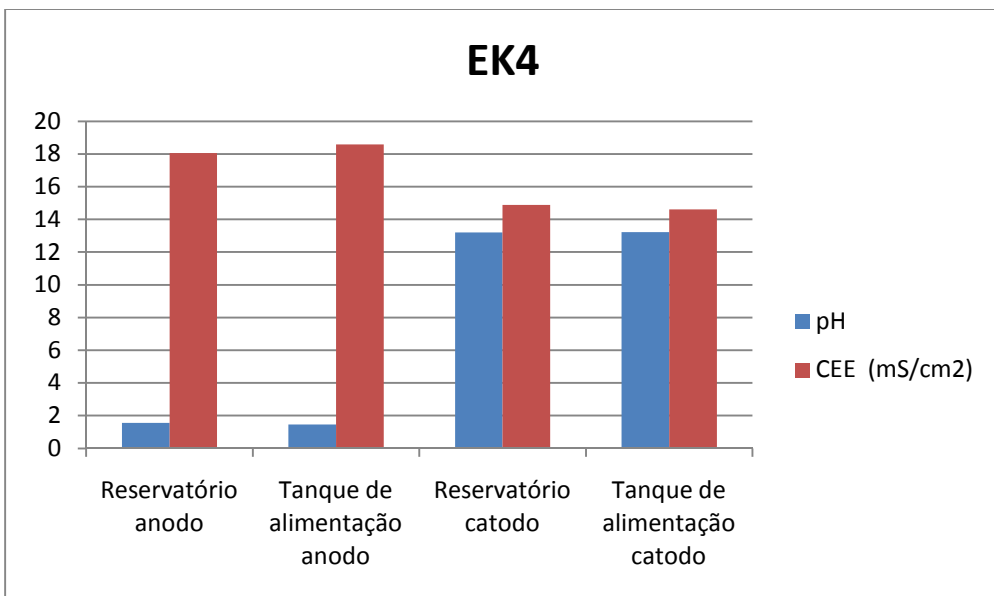
4.12: Análises químicas EK1



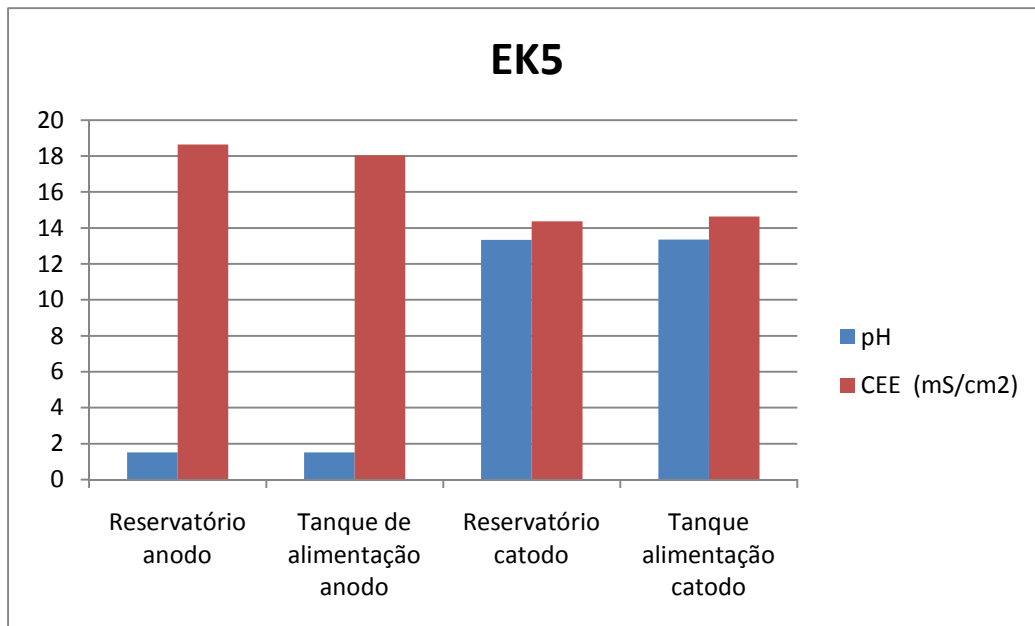
4.13: Análises químicas EK2



4.14: Análises químicas EK3



4.15: Análises químicas EK4



4.16: Análises químicas EK5

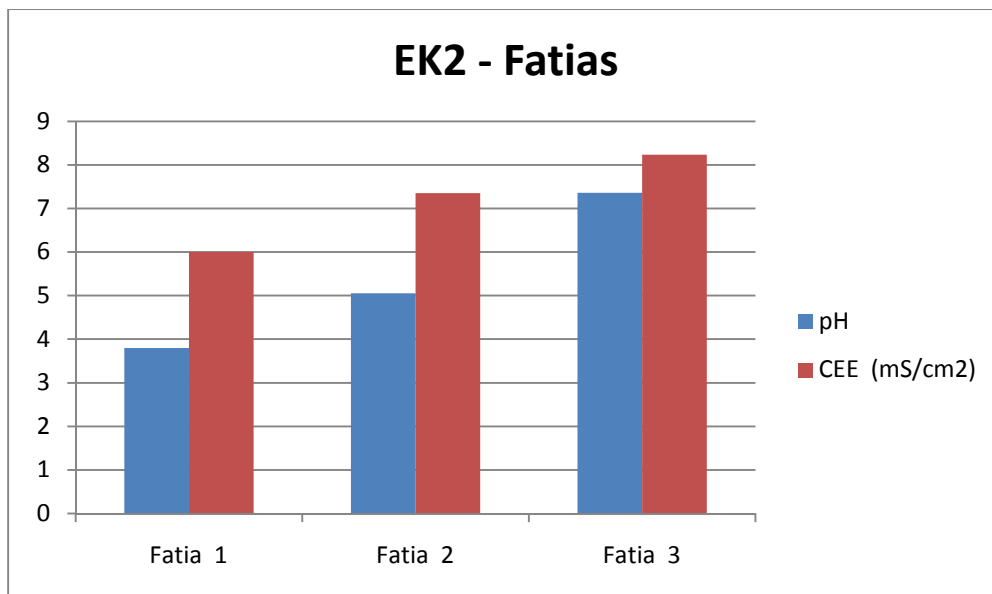
4.1.5 Análises químicas dos líquidos intersticiais

As análises químicas nos líquidos intersticiais foram realizadas no Setor de Química dos Solos do Laboratório de Geotecnia da UFRJ, e as metodologias utilizadas para estas análises foram:

- pH: leitura direta através de potenciômetro com eletrodo combinado.
- Condutividade: ou condutância específica elétrica (CEE) é determinada diretamente em condutivímetro, com célula de constante igual a 1cm-1
- Sódio e Potássio: Fotometria de Chama
- Cloreto: determinado por titulação potenciométrica de precipitação, onde o cloreto é precipitado como Cloreto de Prata ao ser adicionado o titulante Nitrato de Prata.

- Sulfato: determinado através de um turbidímetro, onde é feita uma curva de calibração FTU x concentração de sulfato, sendo medido pela formação de Sulfato de Bário obtido ao se colocar Cloreto de Bário na amostra, com um estabilizante para mantê-lo em suspensão.

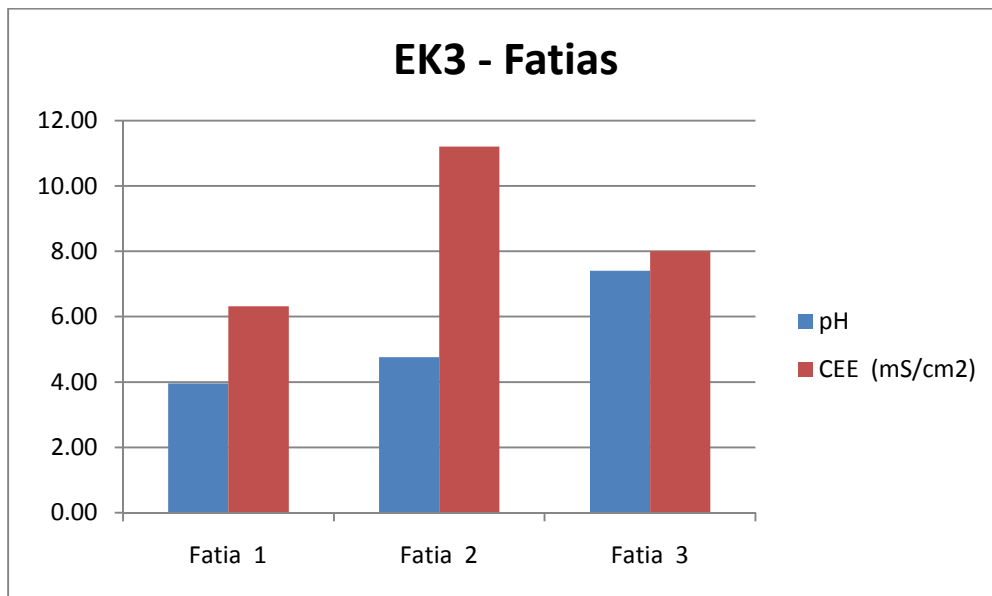
No ensaio EK2(figura 4.17) podemos observar que tanto pH quanto a condutividade elétrica se comportam de forma crescente ao longo da amostra. O pH é mais ácido na fatia 1, mais próxima ao anodo e encontra seu valor mais básico na fatia 3, próxima ao catodo. Estes resultados foram condizentes com o esperado. A condutividade elétrica neste ensaio se deu de forma atípica, porque houve um vazamento durante o ensaio, tendo sido este mais intenso do lado anódico.



4.17: Análises químicas das fatias EK2

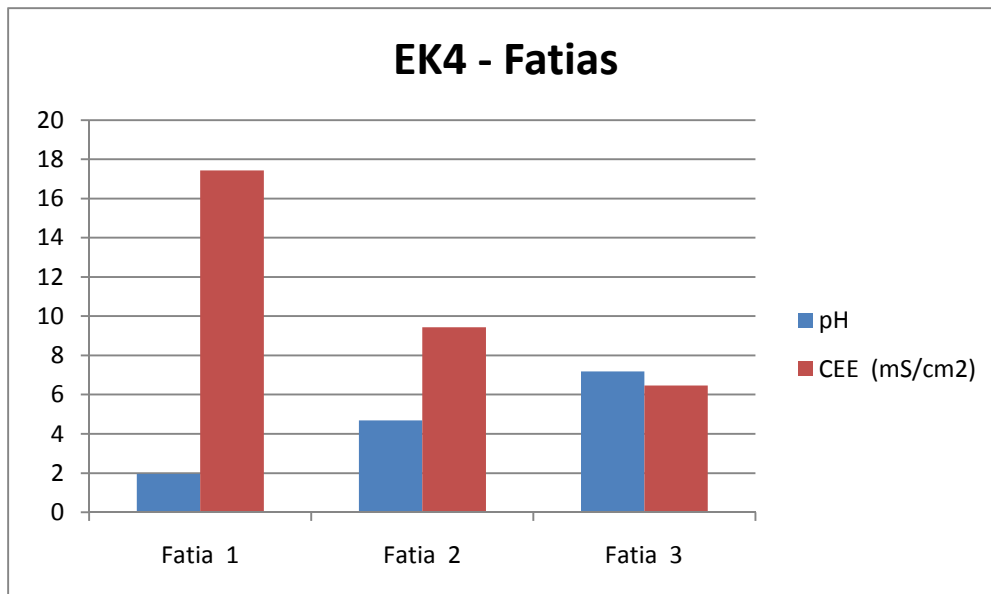
No ensaio EK3(figura 4.18) podemos identificar o mesmo comportamento do pH. Entretanto, a condutividade elétrica das fatias mais próximas aos eletrodos apresentou

valores inferiores à fatia do meio, conforme o esperado. Da mesma forma que se pode explicar a variação da corrente em função da precipitação de sais nas regiões anódicas e catódicas, também podemos prever a diminuição da CEE atrelada a este fenômeno.



4.18: Análises químicas das fatias EK3

No ensaio EK4(figura 4.19), usando a solução de nitrato de amônio, podemos notar um comportamento idêntico aos anteriores da evolução do pH ao longo das fatias. Já a condutividade elétrica se comporta de forma inversamente proporcional ao pH. Para a obtenção da quantidade mínima necessária de líquido intersticial, foi necessária a junção da fatia 1 do ensaio EK4 com a fatia 1 do ensaio EK5, o que pode ter interferido nos resultados.



4.19: Análises químicas das fatias EK4

Análise Iônica

Os resultados apresentados nas figuras 4.20 a 4.23 mostram que, na maior parte das vezes, os íons potássio, sódio e cloreto se comportam de forma esperada. Ou seja, os cátions migraram em direção ao catodo e os ânions, em direção ao anodo.

O cloreto migrou em direção ao anólito, diminuindo sua concentração no católito. Nos ensaios EK2 e EK3 (figuras 4.20 e 4.21), uma vez que foi adicionado cloreto de sódio como solução inicial, este ânion se encontra em maiores concentrações ao longo de toda a amostra. No ensaio EK4 (figura 4.22), a fatia 1 apresentou novamente um comportamento atípico quanto a concentração acima do esperado deste íon. Este comportamento também pode ser explicado pela junção desta fatia com a mesma proveniente do EK5.

O potássio presente no solo apresentou comportamento condizente com o esperado, migrando em direção ao catodo. Nos ensaios EK2, EK3 e EK4 observamos

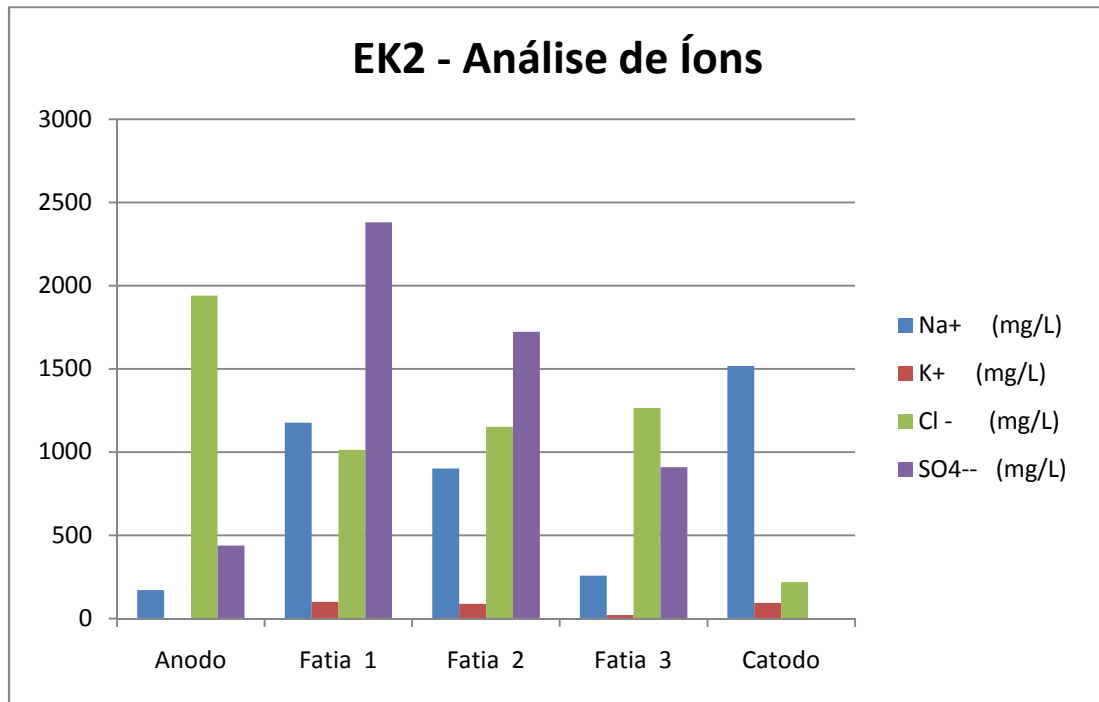
que há a presença deste cátion nas fatias intermediárias, o que mostra que o movimento em direção à região catódica foi dificultado por algum parâmetro físico-químico que não pôde ser identificado neste estudo.

Nos ensaios EK2 e EK3, o sódio, assim como o cloreto, apresentou concentrações significativas em todas as fatias da amostra. Este comportamento é esperado, uma vez que há a recirculação de eletrólito contendo este cátion durante todo o tempo de experimento. Nas análises químicas feitas no reservatório do catodo, entretanto, encontra-se uma concentração muito maior deste íon do que no reservatório do anodo, confirmando o seu caráter de migração eletropositiva. Já nos ensaios EK4 e EK5 (figuras 4.22 e 4.23 respectivamente), a presença deste cátion pode ser observada nas fatias próximas ao catodo, sendo este o resultado esperado para estes ensaios. A presença do íon cloreto nos ensaios aonde o mesmo não foi inserido pode ser explicada por alguns fatos sabidos da indústria petroquímica: a existência de água do mar misturada ao óleo, a inserção de hipoclorito no óleo com o intuito de minimizar a ação dos microorganismos e devido a própria composição da matéria orgânica presente no solo utilizado.

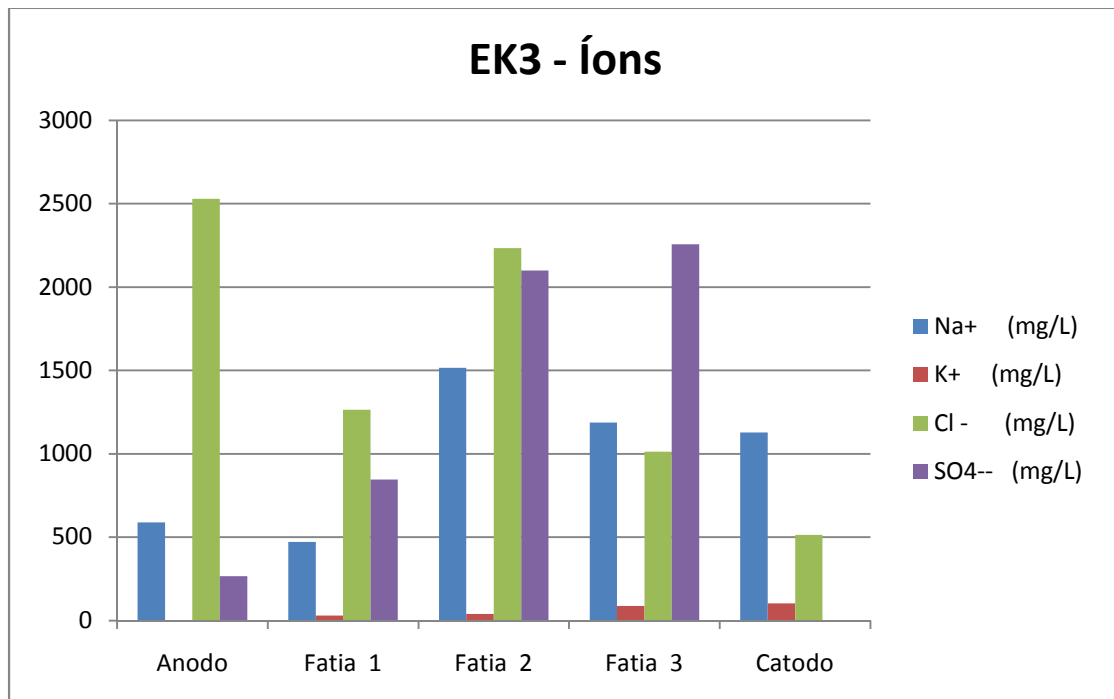
Para o íon sulfato temos que, para todos os ensaios, seu comportamento foi condizente com o esperado. Observou-se concentrações diversas deste íon ao longo das amostras, quase sempre apresentando-se de forma decrescente do catodo para o anodo. No ensaio EK3, este comportamento não foi observado, sugerindo a possibilidade de que outros parâmetros físico-químicos tenham dificultado a migração iônica deste composto em direção ao anodo.

Observou-se, também, que a presença deste íon é mais evidente nos ensaios EK2 e EK3, onde utilizamos o NaCl como solução inicial. Podemos concluir, então, que a

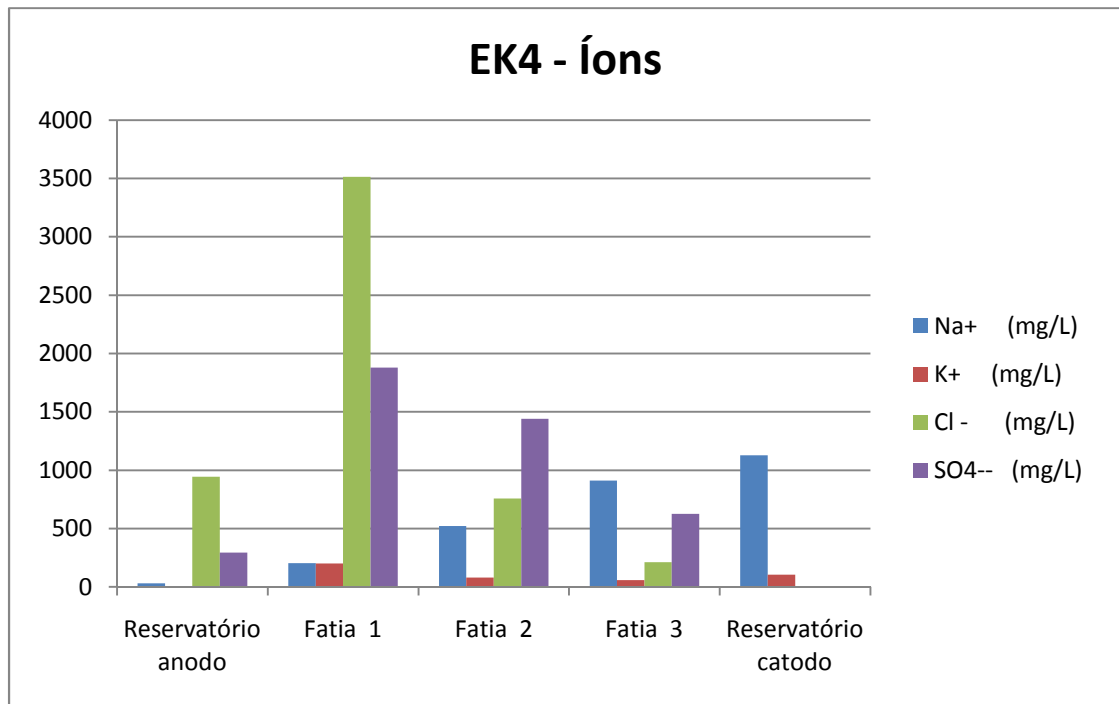
utilização do NH_4NO_3 como eletrólito inibiu a solubilização do sulfato, diminuindo sua concentração nas amostras de líquido intersticial.



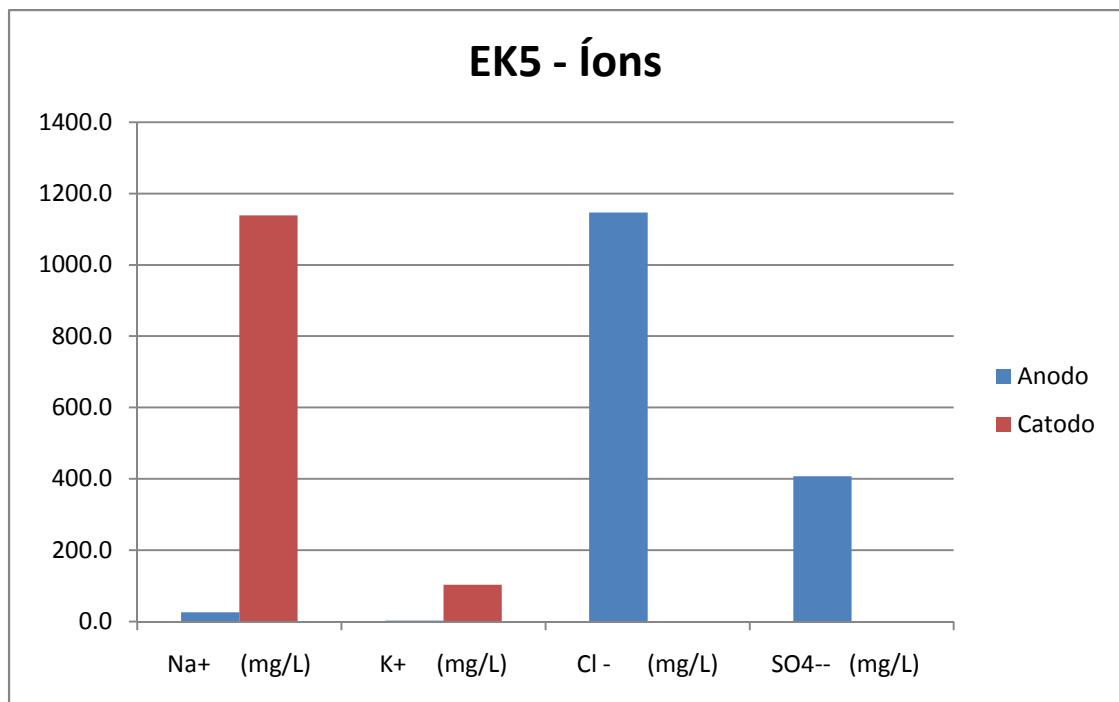
4.20: Análise iônica de EK2



4.21: Análise iônica de EK3



4.22: Análise iônica de EK4

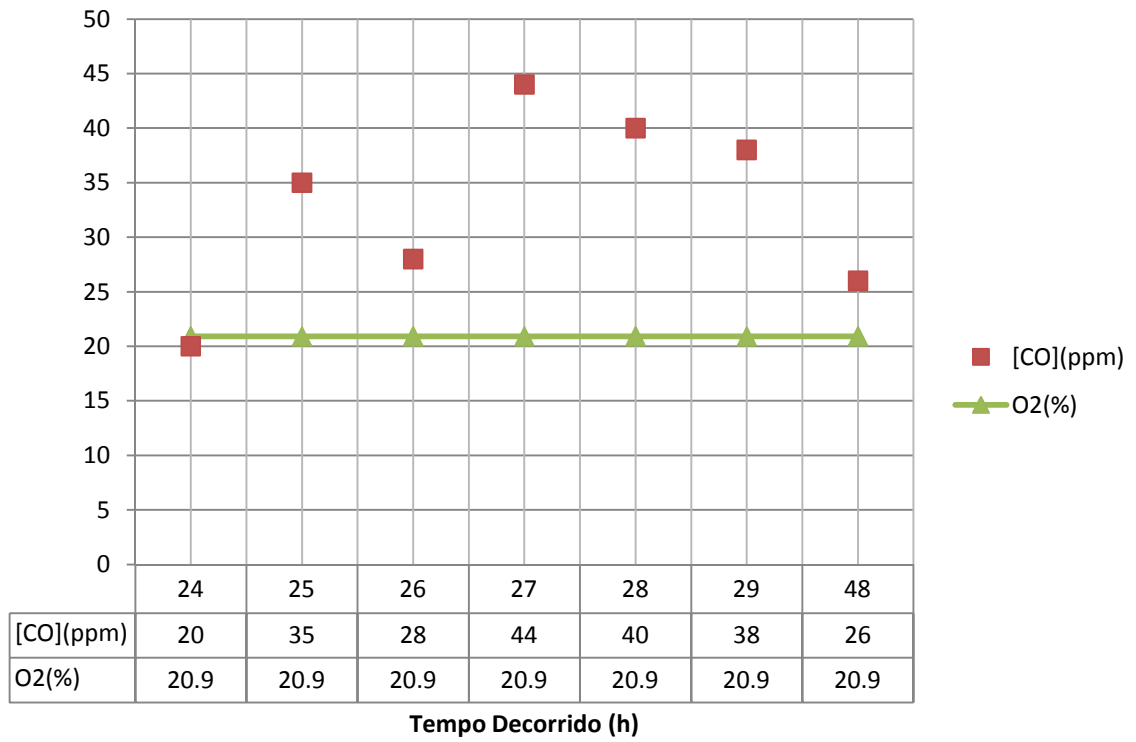


4.23: Análise iônica de EK5

4.1.6 Análise da emissão de gases

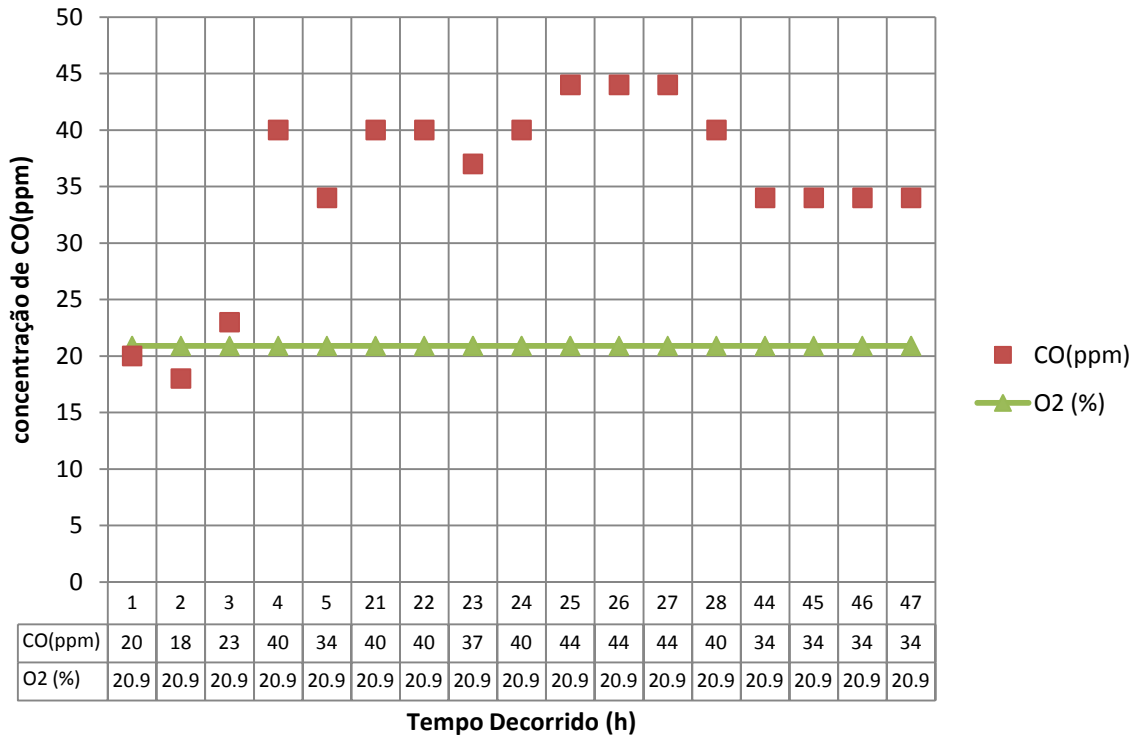
Em todos os experimentos realizados houve a formação de gases, entretanto, dependendo da solução utilizada como eletrólito, o caráter das emissões se modificou. Nos experimentos EK2 e EK3 (figuras 4.24 e 4.25 respectivamente), onde se utilizou uma solução de 2g/litro de cloreto de sódio como eletrólito, foi possível observar a formação do gás monóxido de carbono, sempre no lado do catodo, em níveis próximos a, no máximo, 45ppm. Já nos experimentos EK4 e EK5 (figuras 4.26 e 4.27 respectivamente), com o uso da solução de 2g/litro de nitrato de amônio, a formação de monóxido de carbono se deu, também do lado do catodo, de forma mais intensa, atingindo níveis cuja média varia em torno de 50ppm. Esta concentração é muito variável ao longo do ensaio, tendo em vista que o método para a detecção deste gás se dá de forma imediata e discreta. Sendo assim, qualquer variação referente às bolhas de gás formadas influencia no resultado. Para minimizar este problema, como já foi explicado na metodologia, os valores contidos nos gráficos abaixo são os máximos alcançados no intervalo de tempo de um minuto, medido a cada hora.

EK2 - Emissões de Gases Catodo



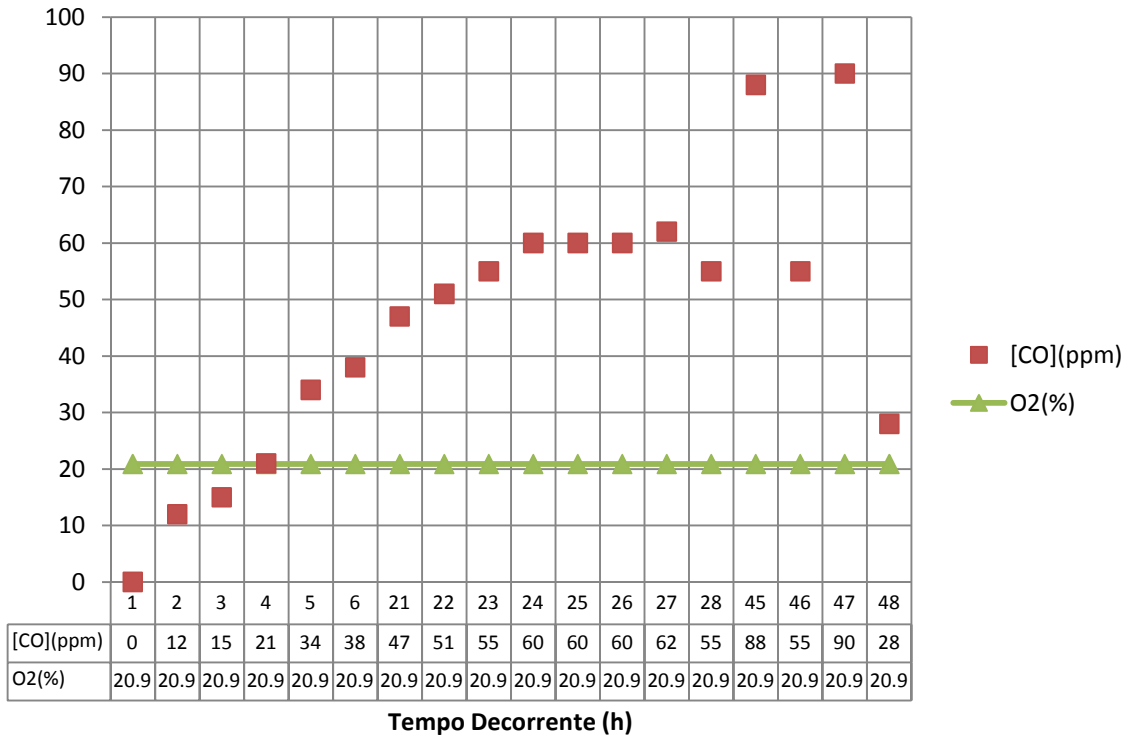
4.24: Emissão de gases no catodo de EK2

EK3 - Emissão de Gases Catodo

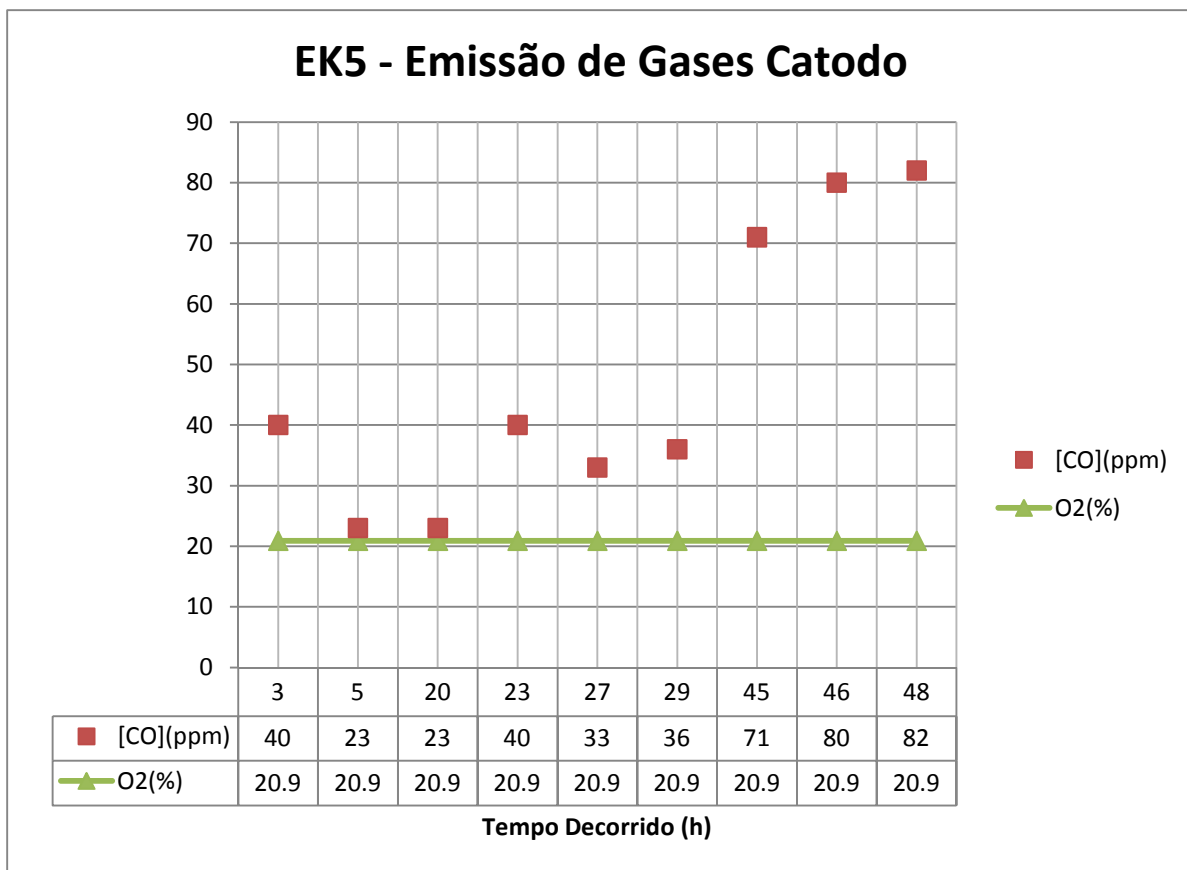


4.25: Emissão de gases no catodo de EK3

EK4 - Emissão de Gases Catodo



4.26: Emissão de gases no catodo de EK4



4.27: Emissão de gases no catodo de EK5

No anodo dos ensaios EK2 e EK3 não houve a formação de nenhum dos gases detectáveis pelo aparelho utilizado. Já nos ensaios EK4 e EK5 (Figura 4.28 e 4.29), muito embora não tenhamos utilizado como eletrólito a solução contendo cloretos dos ensaios anteriores, houve a formação de gás cloro.

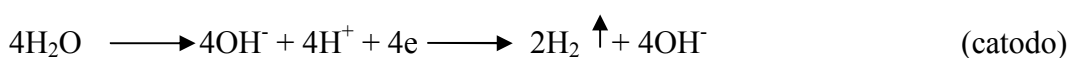
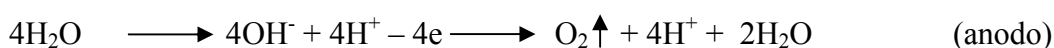
As concentrações obtidas para este gás, pelo mesmo motivo metodológico anterior, são bastante variáveis. Ainda há a questão de que ao introduzirmos o módulo para bomba no tubo coletor de gases, os valores de concentração de cloro atingiam níveis muito altos, demonstrando que durante o intervalo de medição, ocorria o aprisionamento do gás cloro no tubo coletor. Este valor inicial máximo era

desconsiderado, e a medição era baseada na concentração máxima detectada quando da formação das bolhas.

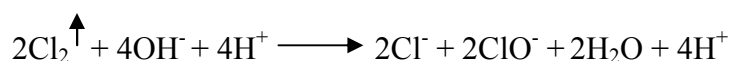
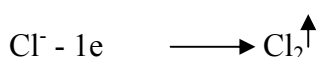
Nas análises iônicas apresentadas no item anterior observamos que há uma grande concentração do íon cloreto na região anódica dos ensaios EK2 e EK3 (Figura 4.20 e 4.21 respectivamente), explicando, de certa forma, a não formação do gás cloro nestes ensaios, uma vez que todo o cloro se encontrava em solução. Já nos ensaios EK4 e EK5 estas concentrações se apresentaram em valores menos acentuados, demonstrando que a solução de nitrato de amônio funcionou como um gatilho para que estes íons saíssem da solução e se volatilizassem na forma de gás cloro. Outra questão relevante é o fato de que a volatilização do cloro não ocorre de forma imediata, já que este gás só era detectado depois de algumas horas decorridas do início do ensaio.

O estudo das reações químicas envolvendo as hidrólises salinas de cada espécie utilizada como eletrólito pode dar muitas respostas quanto ao fenômeno de formação do gás cloro nos dois últimos experimentos. Como explicado anteriormente, com a aplicação do potencial elétrico em um solo contendo apenas água, os eletrólitos posicionados no anodo sofrem reações de oxidação gerando uma frente ácida e produção de gás oxigênio, enquanto nos eletrólitos posicionados no catodo há reações de redução, produzindo uma frente básica e produção de gás hidrogênio.

O desenvolvimento destas frentes podem ser detalhadas como:

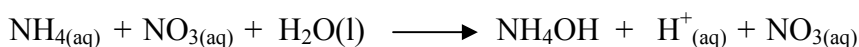


Nos ensaios EK1, EK2 e EK3, entretanto, houve a adição da solução eletrolítica contendo NaCl, com a completa dissociação do cloreto de sódio em seus íons constituintes, que caminham em direção aos eletrodos de acordo com sua eletropositividade ou negatividade. Desta forma podemos esperar que o íon sódio caminhe em direção ao catodo e que o íon cloreto caminhe em direção ao anodo. Neste caso, poderíamos considerar as seguintes reações anódicas:

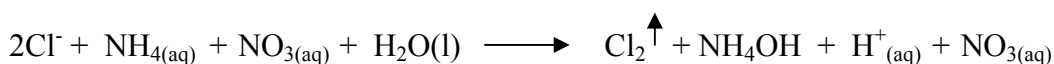


Podemos observar que apesar de haver a formação de gás cloro, este reage com as hidroxilas disponibilizadas pelo fenômeno de hidrólise formando íons cloretos e hipocloritos, que terminam por voltar para a solução.

Já com a adição da solução eletrolítica contendo NH_4NO_3 temos as seguintes reações:

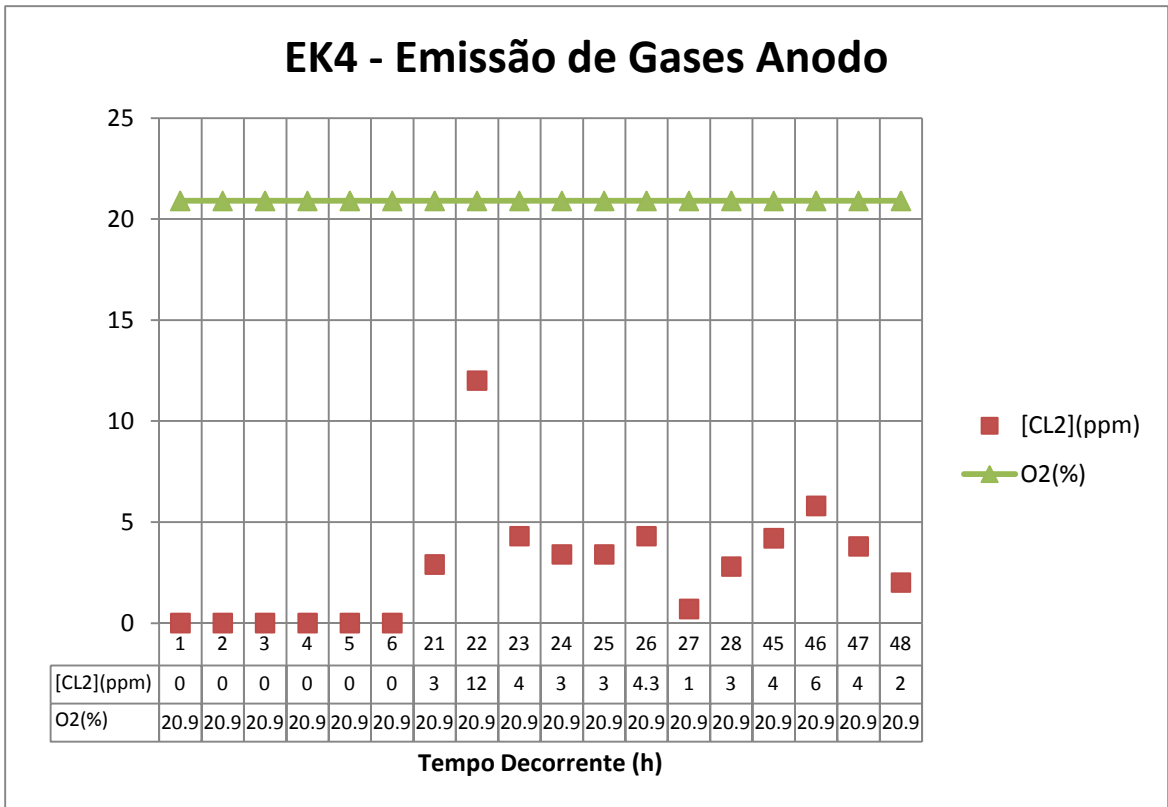


Podemos observar a acidificação do meio e o seqüestro das hidroxilas, resultando na impossibilidade da reação entre estas e o gás cloro em uma segunda etapa do cenário de reações. Logo, ficamos com a seguinte situação:

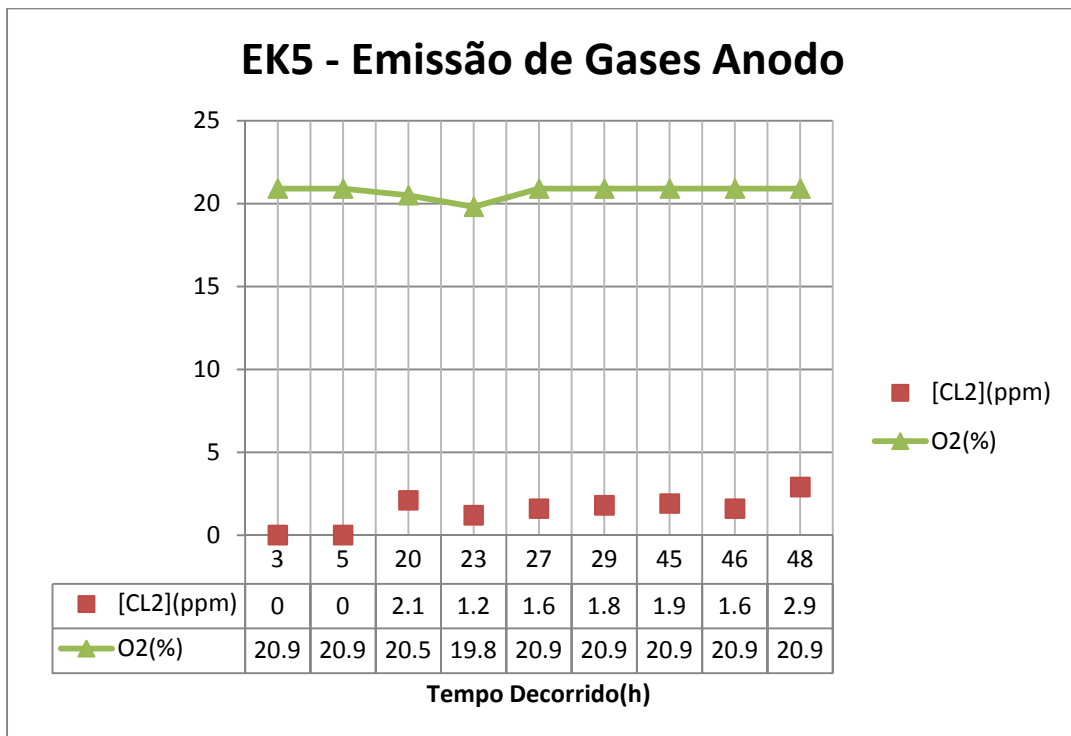


Desta forma, podemos concluir que o controle do pH do líquido intersticial da massa de solo e o conseqüente controle na quantidade fornecida de hidroxilas para a reação com o gás cloro é de fundamental importância para a prevenção da liberação deste gás para a atmosfera quando do uso da técnica de remediação eletrocinética.

A norma regulamentadora NR15 define que as atividades ou operações nas quais os trabalhadores ficam expostos ao gás cloro, a caracterização de insalubridade ocorrerá quando qualquer uma das concentrações obtidas nas amostragens ultrapassar o limite de tolerância de 0,8ppm. Nas figuras 4.28 e 4.29 observamos que 70% das concentrações de Cl₂ detectadas estariam ultrapassando o limite de tolerância, porém as medições feitas foram realizadas nos tubos de saída dos gases que detectavam a concentração do gás confinado antes deste sofrer uma dispersão no ar. Esta concentração só seria comparável com o limite de tolerância estabelecido pela norma se a medição fosse feita no ar que está sendo inalado pelo operador da célula eletrocinética.



4.28: Emissão de gases no anodo de EK4

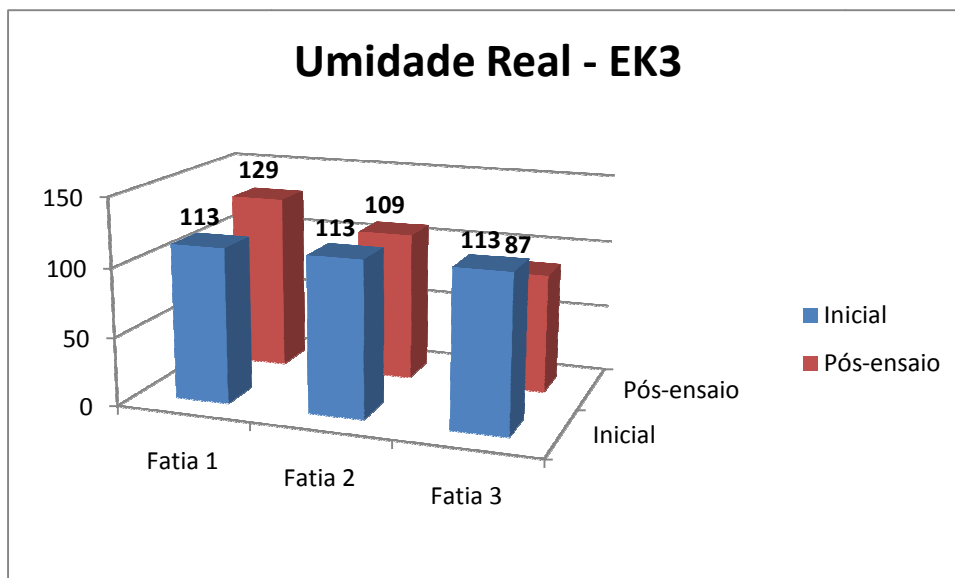


4.29: Emissão de gases no anodo de EK5

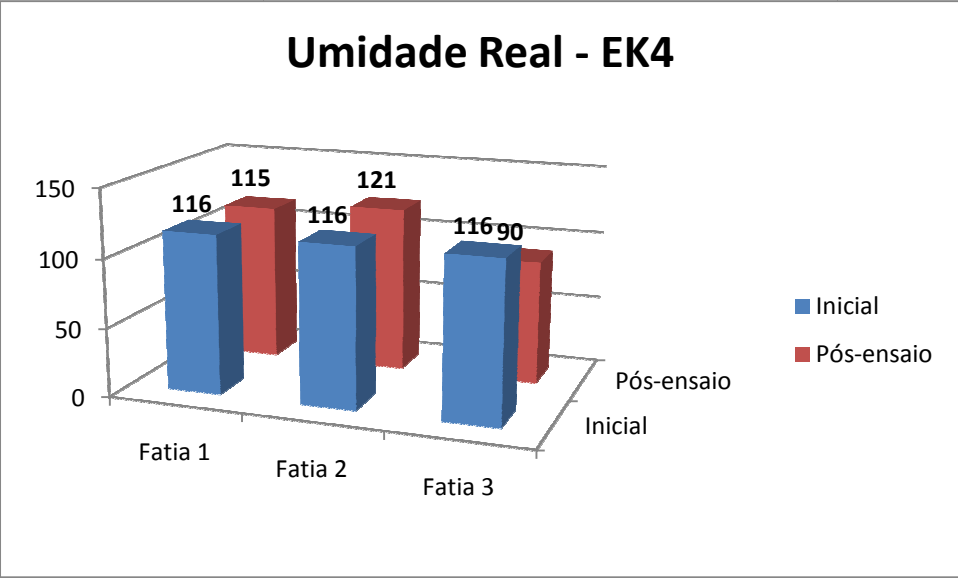
UMIDADE

Nas figuras 4.30, 4.31 e 4.32 abaixo podemos observar a umidade real das amostras antes e após os ensaios EK3, EK4 e EK5 respectivamente. Este ensaio de umidade é realizado principalmente para garantir a repetibilidade deste parâmetro nos ensaios, já que ele influencia no processo. Com uma variação máxima da umidade inicial entre os ensaios de 5%, podemos concluir que todos os ensaios foram equivalentes.

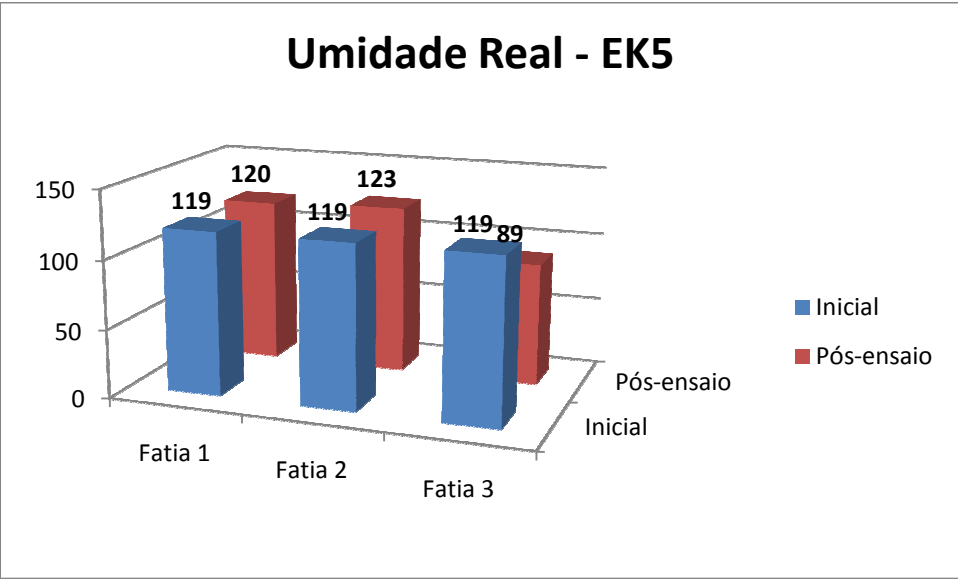
Quanto à variação da umidade ao longo da fatia, observamos que esta diminui no sentido anodo-catodo, demonstrando que o maior fluxo osmótico se deu neste sentido.



4.30: Umidade Real EK3



4.31: Umidade Real EK4



4.32: Umidade Real EK5

4.2 Discussões

Corrosão do eletrodo

Nos cinco experimentos foi observada a degradação do eletrodo utilizado como anodo. Através da identificação visual observamos tipos diferentes corrosão para os dois diferentes eletrólitos utilizados: cloreto de sódio (figura 4.33) e católito nitrato de amônio (figura 4.34).



Figura 4.33: Eletrodo anodo pós-ensaio EK2



Figura 4.34: Eletrodo anodo pós-ensaio EK4

Na figura 4.33 pode-se observar o aspecto pontual da corrosão ocorrida quando da adição do eletrólito contendo cloreto de sódio. Pode ser chamada de corrosão por pites e é condizente com as circunstâncias em que o experimento foi realizado, uma vez que este é um tipo de corrosão comum em materiais passiváveis sob ação dos halogenetos (sendo o íon cloreto, um deles). O que ocorre é o rompimento da passividade do metal (no caso o aço inoxidável) e a dissolução local da película protetora, que produz uma pequena área ativa catódica formada diante de uma grande área anódica que provoca uma corrosão localizada e intensa. É de se considerar que um fator importante para o mecanismo da formação de pites seja a existência de pontos de

maior fragilidade da película passivante (defeitos em sua formação), fazendo com que o pH no interior do pite se altere substancialmente para o espectro ácido, dificultando a restituição da camada passiva inicial.

Já na figura 4.34 pode-se observar que a corrosão não ocorreu de forma tão ostensiva. Neste experimento, foi utilizada a solução de nitrato de amônio em lugar da solução de cloreto de sódio – o que provocou outras formas de corrosão pelo eletrólito. Pelo aspecto do eletrodo, pode-se dizer que ele sofreu corrosão dos tipos uniforme, por frestas (nas bordas) e por placa (no centro). A corrosão uniforme é caracterizada pelo ataque em toda a superfície metálica que mantém contato com o meio corrosivo com conseqüentemente diminuição homogênea da espessura do metal. Tal corrosão é atribuída a inúmeras pilhas microscópicas de ação localizada (como o oxigênio), sendo considerada do tipo mais comum, principalmente em se tratando de estruturas expostas a meios que propiciem uniformidade do ataque à superfície metálica. Já a corrosão por frestas é causada pela ação das pilhas produzidas pela concentração iônica diferencial nas frestas em contato com os materiais metálicos. E por fim, a corrosão por placas se dá quando os produtos da reação de corrosão formam-se em placas que progressivamente se desprendem do volume do material. É condizente com as condições do experimento, pois ocorre comumente em metais que formam películas protetoras (aço inoxidável), que acabam por ganhar espessura pelo aumento do volume do produto de corrosão, formam fraturas, perdem aderência no material principal, desprendem-se e expõem novas massas de metal ao ataque.

Em geral, para evitar a corrosão por pites, costuma-se utilizar ligas de aço do tipo ferro-titânio. Já a corrosão por frestas é prevenida através da definição de geometrias que simplesmente não proporcionam a formação de frestas. E a corrosão uniforme e por

placas, em geral, tem sua solução em diversos tipos de tratamento da superfície metálica. A utilização destas técnicas de prevenção em campo fica subordinada à velocidade e intensidade do processo corrosivo dos eletrodos e à disponibilidade de recursos financeiros para tal propósito.

Aspecto visual dos eletrólitos pós-ensaio

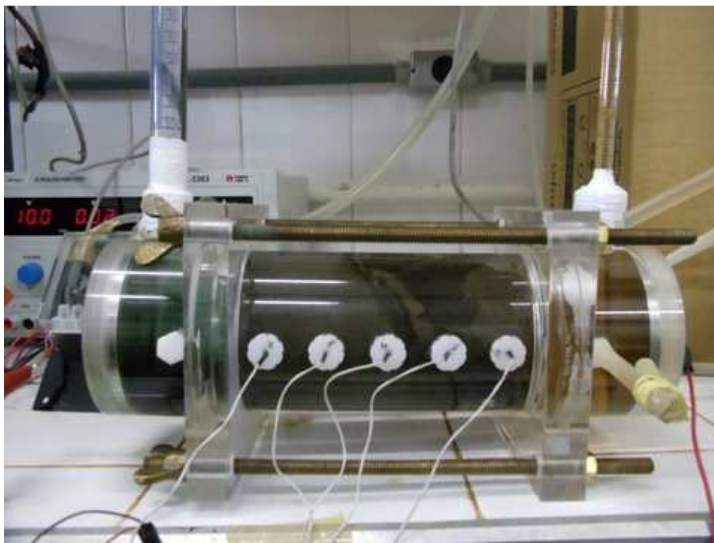


Figura 4.35: Aspecto visual eletrólitos EK2



Figura 4.36: Aspecto visual anólito EK4

Outro aspecto analisado foi a liberação de íons metálicos pela ação do ambiente oxidante do anodo nos eletrodos de aço. O cromo é o principal elemento de liga nos aços inoxidáveis (sendo que no caso do eletrodo em aço inox 316 ele representa 16% de sua composição), pois é o elemento essencial na formação da camada passivadora (camada extremamente fina, contínua, estável e resistente, formada sobre superfície do aço inox que o protege da corrosão). Com esta consideração podemos atribuir ao cromo uma importante influência na coloração dos líquidos dos reservatórios pós-ensaio, e concluímos que esta diferença de cor se deve a três principais fatores:

- Tipo de solução utilizada;
- Quantidade de precipitado na solução do reservatório;
- Diferentes concentrações dos íons dissolvidos provenientes da amostra do solo e do líquido intersticial;

Sendo assim o controle do pH ácido é, portanto, necessário quando da utilização de eletrodos não inertes no campo, tanto pela possível contaminação por metais como pelos problemas operacionais e econômicos devido à substituição/manutenção dos eletrodos.

5. Conclusões e sugestões para pesquisas futuras

5.1 Conclusões

Vimos que a eletrocinese é uma técnica promissora para a remediação de solos argilosos contaminados com metais e hidrocarbonetos. Através dos resultados obtidos com referência ao transporte de íons ao longo das fâneas do corpo de prova, podemos comprovar que a migração de moléculas e partículas em função de seu caráter positivo ou negativo realmente ocorreu.

Como a Petrobrás não forneceu as informações detalhadas a respeito do óleo utilizado como contaminante, os gases a serem detectados foram escolhidos através de premissas acerca das reações químicas mais prováveis. Uma vez que nenhuma concentração de LELs e H₂S foi detectada, podemos inferir que poderia estar havendo a formação de outros gases, tais como a amônia. Também por este mesmo motivo, não podemos identificar de forma precisa qual substância foi a catalisadora da formação do gás cloro nos ensaios em que se utilizou nitrato de amônio como eletrólito.

Os impactos ambientais da técnica eletrocinética podem ser minimizados dependendo da escolha da solução utilizada. Neste estudo conclui-se que, quando o NaCl é o eletrólito, ocorre a formação de monóxido de carbono em baixas concentrações. Já no caso do NH₄NO₃ além da formação de monóxido de carbono, há também a formação de gás cloro, porém também em baixas concentrações.

O monóxido de carbono provoca efeitos maléficos na saúde humana como: redução da capacidade de transporte de oxigênio até aos tecidos vitais pelo sangue,

afetando os sistemas cardiovasculares e nervoso; em concentrações extremas pode provocar a morte por envenenamento; em concentrações mais baixas pode ser gravoso para indivíduos com problemas cardiovasculares. Concentrações elevadas podem causar sintomas como dores de cabeça, tonturas e fadiga

O gás cloro é um gás tóxico e irritante primário das vias respiratórias humanas. Seus efeitos adversos à saúde humana dependem da via de penetração deste no organismo, sendo que o caso da ingestão é muito pouco provável.

- Inalação: Tosse, irritação das mucosas, dor de cabeça, inquietação e sensação de sufocamento. Exposição a altas concentrações podem causar pneumonia e edema pulmonar.
- Pele: Contato pode causar queimaduras e destruição de tecidos. O contato com o cloro gás pode causar queimaduras por congelamento, em decorrência da baixa temperatura.
- Olhos: Altas concentrações no ar ou contato direto podem causar queimaduras.
- Ingestão: Acima dos limites de exposição estabelecidos, pode causar hipersecreção de mucosas e, tardiamente, redução da capacidade respiratória.

Não há efeitos descritos sobre exposições crônicas a baixas concentrações de cloro, mas acima dos limites de exposição estabelecidos, pode causar hipersecreção de mucosas e progressiva disfunção pulmonar e, tardiamente, redução da capacidade respiratória.

O aspecto das soluções eletrolíticas demonstra a liberação de metais pela corrosão dos eletrodos de aço inox. Há então a necessidade de se decidir a respeito do melhor

material a ser utilizado para a aplicação da eletrocinese in situ visando a não contaminação do solo por estes metais.

5.2 Sugestões para pesquisas futuras

- Alteração do material do eletrodo para uma liga do tipo aço-titânio de tal forma que a corrosão deste seja reduzida, não causando a liberação de metais para o solo;
- Medição da taxa de corrosão nos eletrodos;
- Alteração do acrílico do compartimento do tanque da célula por um material mais resistente, como o alumínio. Com esta medida o risco de trincamento e vazamento diminuiriam, aumentando assim, a vida útil da célula;
- Realização da análise química do cátion amônio (NH_4^+) em solução nos líquidos intersticiais e dos reservatórios;
- Realização de análises cromatográfica dos gases emitidos durante o ensaio, de tal forma que se possa traçar um perfil de todos os elementos emitidos;
- Utilização de um aparelho de detecção de gases ajustado para os gases: nitrogênio gasoso (N_2), amônia (NH_3) e hidrogênio (H_2).
- A substituição da detecção gasosa de CO por CO_2 possibilitaria uma análise da atividade microbiológica concomitantemente com a análise de gases, tendo em

vista que os microorganismos aeróbios produzem CO_2 ao decomporem a matéria orgânica.

- Utilização de um bolhómetro nas saídas de gases do anodo e do catodo. Desta forma será possível a quantificação da vazão de gases emitida durante o ensaio. Com esta informação poderá ser feita uma extrapolação da concentração total com que cada gás é emitido para a atmosfera;
- Realização da detecção de gases para experimentos realizados com a adição de surfactantes;
- Realização da detecção de gases em experimentos com diferentes soluções e diferentes tempos de duração. Cabe ressaltar que dependendo da solução, o controle automático de pH implementado por DEOTTI (2005) poderá ser necessário;
- Realização da detecção de gases no modelo físico 2D de remediação eletrocinética. Mesmo se tratando de um sistema aberto, o detector de gases conseguirá fazer a identificação dos gases presentes em quantidade acima do seu limite de detecção. Neste caso as possíveis reações químicas devem ser reavaliadas para que se escolha os gases a serem detectados;
- Realização de um estudo mais detalhado da composição do óleo utilizado como poluente. Com este resultado poderia ser feita uma escolha mais precisa dos gases a ser detectados;

- Realizar as pesquisas sobre a técnica eletrocinética com grupos multidisciplinares, abrangendo assim, toda sua complexidade.

6. Bibliografia

ALEXANDER, M.(1999) “**Biodegradation and Bioremediation**”. *Academic Press*, 2nd ed., San Diego, U.S.A., 453p.

AZAMBUJA, E.; Cancelier, D.B.; Nanni, A.S (2000) “**Contaminação dos solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação**”. Anais do II Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul, Porto Alegre, p. 185 – 202.

BAIRD, C. (2002) “**Química Ambiental**”. Editora Bookman, 2^a edição, Porto Alegre.

BARBOSA, M.C (2009) – “**Controle e remediação da Poluição do solo**”. Notas de aula, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

BATISTA, P. M (2005) “**Acompanhamento do Processo de Atenuação Natural de Solo Contaminado por Petróleo**”. Anais da XIII Jornada de Iniciação Científica Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 6p.

BISSOL. Disponível em: <<http://www.biosol.com.br/>>, acesso em: 24 de julho de 2010.

BOSCOV, M.E.G (2008) “**Geotecnia Ambiental**”. Oficina de Textos, 1^a edição, São Paulo.

CASTRO, D.N.B (2010) “**Estudo em Modelo Físico 1D e 3D de remediação eletrocinética com uso de surfactante em solo argiloso contaminado com óleo cru**”. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de engenharia Civil – Rio de Janeiro.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/areas.asp>, acesso em: 24 de julho de 2010.

CORRER, C.J (2008) “*Tratamento in situ de solo contaminado com petróleo utilizando tensoativos e peróxido de hidrogênio*”. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Química – Paraná, 80p.

COSTA, L.A.O., (2008) “*Aplicação de Técnica de Remediação Eletrocinética em Amostra Indeformada de Solo Argiloso Contaminado com Metais Pesados*”. Projeto de Graduação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Ambiental – Rio de Janeiro, 76p.

DEOTTI, L.O.G. (2005) “*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.

DUARTE, A.P.L. (2004) “*Avaliação de Propriedades Termo-Hidráulicas de Solos Requeridas na Aplicação da Técnica de Dessorção Térmica*”. Dissertação de Doutorado – Pontifícia Universidade Católica do rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil – Rio de Janeiro, 285p.

EGLE, T. (2010) “*Área Limpa: Com técnicas corretas de remediação e rigoroso processo de aprovação, áreas contaminadas no passado podem receber empreendimentos*”. Reportagem – Revista Técnica, edição 156 - março 2010. Disponível em: < <http://www.revistatechne.com.br/engenharia-civil/156/artigo167705-1.asp>>, acesso em: 25 de julho de 2010.

EPA (2001) - United States Environmental Protection Agency. "***A Citizen's Guide to Biorremediation***". 2p. Publicado em abril de 2001. Disponível em: <<http://www.epa.gov/swertio1/download/citizens/bioremediation.pdf>>, acesso em: 25 de julho de 2010.

FAVERA, C.H.D. (2008) "***Sites contaminados por hidrocarbonetos: Principais Técnicas de Remediação e Exemplo de Aplicação***". Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Civil – Rio Grande do Sul.

FERREIRA, S.M.; (2004) "***Comportamento da gasolina com etanol (E-20) e da gasolina pura após a simulação de um vazamento em colunas de laboratório***". Geologia USP. Série Científica. ISSN 1519-874X , v.4, n.2- São Paulo- outubro.

FETTER, C. W. (1993) "***Contaminant Hydrology***". New York, NY, Macmilan Publishing Co.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - FIESP
Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/>>, acesso em: 22 de julho de 2010.

GAIOTI, N. (2009) "***Remediação de áreas contaminadas com óleo e gasolina***".
Publicado abril de 2009. Disponível em: <<http://www.webartigos.com>>, acesso em: 24 de julho de 2010.

GUIMARÃES, C.H.D. (2003) “*Avaliação de Risco Ambiental de Sítios Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo*”. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil – Rio de Janeiro, 315 p.

JANNUZZI, G.M.F (2009) “*Caracterização do depósito de solo mole de Sarapuí II através de ensaios de campo*”. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil – Rio de Janeiro, 195p.

KNOP, A. (2003) “*Encapsulamento de solos contaminados por hidrocarbonetos*”. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Civil – Rio Grande do Sul, 80p.

NASS, D. O. (2002) ; “*O conceito de poluição*”. Revista eletrônica de Ciências, n. 13, 2002. Disponível em: <<http://graduacao.iqsc.usp.br/files/poluicao.pdf>>, acesso em: 22 de julho de 2010.

Norma Regulamentadora NR 15 “**operação de atividades insalubres**”. Disponível em < http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf>, acesso em: 12 de novembro de 2010.

OLIVEIRA, D. M.; CASTILHOS Jr.; MEIOTELLO, E. (2003) “*Avaliação da solidificação/estabilização de borras oleosas utilizando caulinita e vermiculita como materiais adsorventes*”. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL - Joinville, 2003

SILVA, B.C., Vidal, D.M., Queiroz, P.I.B., “*Efeito da sorção no transporte de contaminantes orgânicos em solos argilosos*”. Instituto Tecnológico de Aeronáutica

SILVA, M. A. B. da. (2005) “*Sistema de Classificação Fuzzy para Áreas Contaminadas*”. Dissertação de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento Engenharia civil – Rio de Janeiro 221 p.

SILVEIRA, A.J.P.P.M (2009) “*Estudo em modelo físico 2D de biorremediação eletrocínética de solo argiloso contaminado com óleo de produção*”. Dissertação de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil – Rio de Janeiro.

SHACKELFORD, C.D., (1999), “*Remediation of Contaminated Land: An Overview*”. In. *11th Panam Conf. Soil mech..e geotech. Engrg.* Foz do Iguaçu - Brasil.

Resolução CONAMA Nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>, acesso em: 12 de novembro de 2010.

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 em: <<https://bdigital.ufp.pt/dspace/bitstream/10284/571/1/51-65FCT2005-4.pdf>>, acesso em: 22 de junho de 2010.

ROJAS, J. W. J. (2008) “*Análises do comportamento físico de um solo contaminado por borra oleosa ácida e encapsulado com cimento Portland*”. Artigo Técnico - Engenharia Sanitária e Ambiental - vol.13 n.2 - Rio de Janeiro - abril./Junho 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>, acesso em: 24 de julho de 2010.

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.

TIBURTIUS, E. R. L. et al. (2008) “*Remediação de solos e águas contaminadas por compostos orgânicos voláteis(BTX), utilizando processo fenton e lavagens com biosurfactantes*”. Dissertação de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química – Curitiba 179p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (1999) “*Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons*”. Estados Unidos. EPA Remedial Technological Fact Sheet, EPA/600/F-98/021.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA (2007) “*Emerging technologies for the management and utilization of landfill gás*”. 1998. EPA-600/ R-98-021. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/etech_pd.pdf>, [acesso em: 26 de julho de 2010.](#)

