



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

VERÔNICA EVANGELISTA DE LIMA

**ELETROSMOSE APLICADA À REMEDIAÇÃO DE SOLOS
CONTAMINADOS COM DERIVADOS DA INDÚSTRIA DE
PETRÓLEO**

Campina Grande - Paraíba
Agosto de 2005

VERÔNICA EVANGELISTA DE LIMA

**ELETROSMOSE APLICADA À REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS
COM DERIVADOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos em cumprimento às exigências para obtenção do grau de DOUTOR EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

**Orientadores: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar
Prof. Dr. Josealdo Tonholo**

Campina Grande - Paraíba
Agosto de 2005

VERÔNICA EVANGELISTA DE LIMA

**ELETROSMOSE APLICADA À REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS
COM DERIVADOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos em cumprimento às exigências para obtenção do grau de DOUTOR EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Aprovada em 29 /08/2005

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Eudésio O. Vilar
Orientador - UFCG/DEQ/

Prof. Dr. Josealdo Tonholo
Orientador - UFAL/DQ

Prof. Dr. João Inácio Soletti
Examinador - UFAL/DQ

Profa. Dra. Carmem Lúcia S. Zanta
Examinadora - UFAL/DQ

Profa. Dra. Flora Nelly Bravo de Nahui
Examinadora - UFCG/DMG/

Profa. Dra. Josilene de Assis Cavalcante
Examinador - UFCG/DEQ

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, defendida por **Verônica Evangelista de Lima** e aprovada pela banca examinadora em 29 de agosto de 2005.

Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

**A Jonildo e Filipe, esposo e filho
tantas vezes preteridos, dedico.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor orientador Dr. Eudésio Oliveira Vilar pela competente instrução, pelo diálogo franco e pelos muitos momentos de paciência e incentivo.

Ao prof. orientador Dr. Josealdo Tonholo e a todos os colaboradores da UFAL, pela prestimosa parceria na execução e discussão teórica.

A profa. Dra. Odélsia L. S. Alsina, coordenadora do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos, pelo apoio sincero e empenho efetivo na resolução de muitos dos nossos problemas.

A aluna de Iniciação científica, Kátya Néri, pelo companheirismo e disposição constante na execução dos ensaios experimentais.

A EMBRAPA-ALGODÃO, em especial ao Dr. Gilvan e a Dra. Rosa, pela permissão para uso das dependências e equipamentos.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Engenharia Eletroquímica – LEEQ/UFMG, companheiros nas dificuldades e partícipes dos êxitos.

Aos irmãos e familiares que tão de perto nos acompanharam renovando o ânimo a cada etapa; o apoio destes foi fundamental para o término deste trabalho.

**“Ao único Deus, sábio, seja dada a glória
por Jesus Cristo para todo o sempre.”**

RESUMO

São freqüentes as agressões cometidas ao meio ambiente, representadas pela contaminação do solo com substâncias derivadas de petróleo, depositadas acidentalmente ou propositadamente. Entre os produtos mais comumente encontrados nos sítios analisados, hidrocarbonetos de petróleo aparecem em destaque pela freqüência e intensidade da contaminação, consequência direta da larga utilização destes compostos pela sociedade moderna. Entre os compostos que fazem parte da composição da gasolina Figura m o Tolueno e Xileno. Solventes essencialmente aromáticos, combinam rápida evaporação com um alto poder de solvência. Estas características peculiares os recomendam para uma gama variada de aplicações que vão dos empregos industriais aos usos em produtos de consumo ou materiais de construção. Quando depositados no meio ambiente, apresentam média persistência ambiental, tendendo a evaporar se a contaminação for superficial, entretanto, sua presença na subsuperfície compromete a integridade do ecossistema e representa um grande risco de contaminação dos lençóis d`água subterrâneos. Neste caso, a descontaminação se torna necessária. Embora muitas técnicas de remediação se prestem à descontaminação de solos, somente os processos eletroquímicos são adequados às configurações geológicas complexas, de fina granulometria e baixa condutividade hidráulica, caso tipificado pelos solos argilosos. O presente trabalho apresenta resultados obtidos a partir do processamento eletroquímico de solo argiloso contaminado com Tolueno, Xileno e gasolina. Para tanto, foram utilizados eletrodos de DSA (cátodo e ânodo) inseridos diretamente no solo, sendo observada a influência das seguintes variáveis sobre o processo: umidade inicial do solo, tempo de processamento e Intensidade de campo elétrico aplicado. Os resultados foram avaliados em termos do deslocamento do fluido e desenvolvimento da fronteira de pH no intervalo intereletrodico. Foi comprovado que o processo eletroquímico provoca mobilidade do fluido intersticial, mobilizando também o composto orgânico, e variações de pH de valor máximo de 11,5 (junto ao cátodo) e mínimo de 1,5 (junto ao ânodo). Conclui-se que o processo é favorecido pelo aumento da intensidade de campo elétrico aplicado, baixos percentuais de umidade inicial do solo e maior tempo de processamento.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrosnose, eletrorremediação de solos, aromáticos, gasolina.

ABSTRACT

The aggressions committed to the environment, are frequently, represented by the contamination of the ground with substances derived from oil, which are deposited accidentally or intentionally. Between the products more frequently founded, the organic solvents appear with frequency and intensity due to the wide use of these compounds by the inks and vanishes industries. The toluene and Xilene, compounds with high solvency power are recommended for a varied gamma of applications. When deposited in the environment, they presents average ambient persistence and tending to evaporate if the contamination will be superficial, however, their presence in the subsurface compromises the integrity of the ecosystem and represents a great risk of groundwater contamination. In this case, the decontamination becomes necessary. Although to exist many remediation techniques for soil decontamination, the electrochemical process is the only adjusted to the complex geologic configurations, of fine granulometry and low hydraulic conductivity, which is the typical case of argillaceous ground. The present work present results obtained from electrochemical processing applied in argillaceous soil contaminated with toluene, Xilene and gasoline from electrodes of DSA[®] (cathode and anode) inserted directly in the ground, being observed the influence of the following parameters on the process: initial humidity of the ground, time of processing and concentration of the contaminant. The results had been evaluated in terms of the displacement of the fluid and the development of the boundary pH in the interelectrode distance. It was proved that the electric field provokes the variations of pH (maximum value of 12 near to the cathode and 1,5 near to the anode) and mobility of the interstitial fluid, mobilizing by electroosmosis the organic compound. It is concluded that the process is favored by the increase of applied electric field, low percentages of initial humidity of the ground and for a greater processing time.

KEY-WORDS: Electroosmosis, soil remediation, aromatics, gasoline.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Contaminantes mais comumente encontrados em todas as matrizes dos sítios analisados pelo Superfund (Environmental Protection Agency–USEPA 1997)	24
Figura 2.1 – Percentual dos compostos encontrados na gasolina brasileira (PENNER, 2000).	38
Figura 2.2- Design típico de um sistema SVE. (N.R.C., 2000)	49
Figura 2.3 – Diagrama do processo para um sistema de fluxo de solvente (N.R.C., 2000).	53
Figura 2.4 – Diagrama típico de um processo de remediação usando surfactantes (N.R.C., 2000).	55
Figura 2.5 - Diagrama típico de um processo de remediação usando injeção de vapor.(N.R.C., 2000)	59
Figura 2.6 - Diagrama típico de um processo de biorremediação (N.R.C., 2000).	64
Figura 2.7 – Representação esquemática dos principais fenômenos observados nos processos de remediação eletrocinética.	71
Figura 2.8 – Sistema de múltiplos ânodos.	80
Figura 2.9 – Sistema Lasagna™, configuração horizontal.	82
Figura 2.10- Processo Lasagna™, configuração vertical.	83
Figura 3.1 – Representação da maquete experimental.	91
Figura 3.2 – Diagramação dos locais estabelecidos para amostragem na matriz sólida ao término do processo eletrolítico.	96
Figura 3.3 – Espectro de absorção no UV do Éter puro de de diversas soluções de tolueno em éter, apresentando a banda máxima de absorção em 259 nm e correspondente curva de calibração para concentrações crescentes de tolueno em solução.	98
Figura 3.4 – Espectro de absorção no UV do Éter puro de de diversas soluções de Xileno em éter, apresentando a banda máxima de absorção em 259 nm e correspondente curva de calibração para concentrações crescentes de Xileno em solução.	99
Figura 3.5 – Espectro de absorção no UV do Éter puro de de diversas soluções de gasolina em éter, apresentando a banda máxima de absorção em 259 nm e	

correspondente curva de calibração para concentrações crescentes de gasolina em solução.	100
Figura 4.1 – Perfis de temperatura encontrados no processamento eletroquímico de solo argiloso contaminado com gasolina.	104
Figura 4.2 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Tolueno, 20% de umidade inicial do solo, 48 horas.	105
Figura 4.3 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Tolueno, 20% de umidade inicial do solo, 72 horas	106
Figura 4.4 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Tolueno, 50% de umidade inicial do solo, 48 horas	108
Figura 4.5 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Tolueno, 50% de umidade inicial do solo, 72 horas	108
Figura 4.6 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Xileno, 20% de umidade inicial do solo, 48 horas	109
Figura 4.7 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Xileno, 50% de umidade inicial do solo, 48 horas	110
Figura 4.8 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Xileno, 50% de umidade inicial do solo, 72 horas.	110
Figura 4.9 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Xileno, 35% de umidade inicial do solo, 60 horas.	111
Figura 4.10 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, 20% de umidade inicial do solo, 48 horas.	112
Figura 4.11 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, 20% de umidade inicial do solo, 72 horas	113
Figura 4.12 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, 50% de umidade inicial do solo, 48 horas.	113
Figura 4.13 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, 50% de umidade inicial do solo, 72 horas .	113
Figura 4.14 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, 35% de umidade inicial do solo, 60 horas .	114
Figura 4.15 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Tolueno, comparativo em 1V/cm.	115
Figura 4.16 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Xileno, Comparativo em 1V/cm.	115

Figura 4.17 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, comparativo em 1V/cm.	116
Figura 4.18 – Resíduos deixados pelo ajuste do modelo linear aplicado aos experimentos realizados com Tolueno.	120
Figura 4.19 – Efeito do tempo e umidade inicial do solo sobre a concentração de tolueno após o processo eletroquímico.	121
Figura 4.20 – Efeito da intensidade de campo elétrico e umidade inicial do solo sobre a concentração de tolueno após o processo eletroquímico.	122
Figura 4.21 – Efeito do tempo e da intensidade de campo elétrico sobre a concentração de tolueno após o processo eletroquímico.	122
Figura 4.22 – Comparação entre os valores preditos e os resíduos gerados pela análise estatística para o Xileno.	124
Figura 4.23 – Efeito do tempo de processamento e umidade inicial do solo sobre a concentração do xileno após o processo eletroquímico.	125
Figura 4.24 – Efeito da intensidade de campo elétrico e umidade inicial do solo sobre a concentração do xileno após o processo eletroquímico.	125
Figura 4.25 – Efeito da intensidade de campo elétrico e o tempo sobre a concentração do Xileno após o processo eletroquímico.	126
Figura 4.26 – Resíduos deixados pelo ajuste do modelo linear aplicado aos experimentos realizados com Gasolina.	127
Figura 4.27 – Efeito da umidade e do tempo sobre a concentração da Gasolina após o processo eletroquímico.	128
Figura 4.28 – Efeito da intensidade de campo elétrico e da umidade sobre a concentração da Gasolina após o processo eletroquímico.	128
Figura 4.29 – Efeito da intensidade de campo elétrico e o tempo sobre a concentração da Gasolina após o processo eletroquímico.	129
Figura 4.30 – Ponto de máxima concentração relativa observado para cada ensaio experimental.	130
Figura 4.31 – Perfis de concentração obtidos com a eletroosmose do Tolueno nas condições do exp. 1 (48h, 20% e 1V/cm) e exp.2 (72h, 20% e 1V/cm).	132
Figura 4.32 – Perfis de concentração obtidos com a eletroosmose do Tolueno nas condições do exp. 3 (48h, 50% e 1V/cm) e exp.4 (72h, 50% e 1V/cm).	132
Figura 4.33 – Perfis de concentração obtidos com a eletroosmose do Tolueno nas condições do exp. 5 (48h, 20% e 3V/cm) e exp.6 (72h, 20% e 3V/cm).	133

Figura 4.34 – Perfis de concentração obtidos com a eletroosmose do Tolueno nas condições do exp. 7 (48h, 50% e 3V/cm) e exp.8 (72h, 50% e 3V/cm).	133
Figura 4.35 – Perfis de concentração obtidos com a eletroosmose do Tolueno no ponto médio: 35% de umidade inicial do solo, ICE de 2 V/cm e tempo de 60 horas.	134
Figura 4.36 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 1 (48h,20%, 1V/cm).	137
Figura 4.37 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 2 (72h, 20%, 1V/cm).	137
Figura 4.38 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 3 (48h,50%, 1V/cm).	138
Figura 4.39 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 4 (72h, 50%, 1V/cm).	138
Figura 4.40 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 5 (48h,20%, 3V/cm).	139
Figura 4.41 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 6 (72h,20%, 3V/cm).	139
Figura 4.42 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 7 (48h, 50%, 3V/cm).	140
Figura 4.43 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 8 (72h, 50%, 3V/cm).	140
Figura 4.44 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem no ponto médio Exp. 9 e 10 (60h, 35%, 2V/cm).	141
Figura 4.45 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.1 (48h,20%, 1V/cm).	142
Figura 4.46 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 2 (72h, 20%, 1V/cm).	142
Figura 4.47 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do do exp. 3 (48h,50%, 1V/cm).	143
Figura 4.48 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 4 (72h, 50%, 1V/cm).	143
Figura 4.49 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 5 (48h,20%, 3V/cm).	144
Figura 4.50 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 6 (72h,20%, 3V/cm).	144

Figura 4.51 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 7 (48h, 50%, 3V/cm).	145
Figura 4.52 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 8 (72h, 50%, 3V/cm).	145
Figura 4.53 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do ponto médio Exp. 9 e 10 (60h, 35%, 2V/cm).	146
Figura 4.54 – Perfis de concentração obtidos com a eletroosmose do Xileno nas condições do exp. 1 (48h, 20% e 1V/cm) e exp.2 (72h, 20% e 1V/cm).	147
Figura 4.55 – Perfis de concentração obtidos com a eletroosmose do Xileno nas condições do exp. 3 (48h, 50% e 1V/cm) e exp.4 (72h, 50% e 1V/cm).	148
Figura 4.56 – Perfis de concentração obtidos com a eletroosmose do Xileno nas condições do exp. 5 (48h, 20% e 3V/cm) e exp.6 (72h, 20% e 3V/cm).	148
Figura 4.57 – Perfis de concentração obtidos com a eletroosmose do Xileno nas condições do exp. 7 (48h, 50% e 3V/cm) e exp.8 (48h, 50% e 3V/cm).	149
Figura 4.58 – Perfis de concentração obtidos com a eletroosmose do Xileno nas condições do ponto médio (60h, 35% e 2V/cm).	149
Figura 4.59 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 1 (48h, 20%, 1V/cm).	150
Figura 4.60 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 2 (72h, 20%, 1V/cm).	151
Figura 4.61 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 3 (48h, 50%, 1V/cm).	151
Figura 4.62 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 4 (72h, 50%, 1V/cm).	152
Figura 4.64 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 6 (72h, 20%, 3V/cm).	153
Figura 4.65 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 7 (48h, 50%, 3V/cm).	153
Figura 4.68 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.1 (48h,20%, 1V/cm).	155
Figura 4.69 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.2 (72h,20%, 1V/cm).	156
Figura 4.70 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.3 (48h,50%, 1V/cm).	156

Figura 4.71 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.4 (72h,50%, 1V/cm).	157
Figura 4.73 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.6 (72h,20%, 3V/cm).	158
Figura 4.74 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.7 (48h, 50%, 3V/cm).	158
Figura 4.75 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.8 (72h, 50%, 3V/cm).	159
Figura 4.76 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do ponto médio (60h, 35%, 2V/cm).	159
Figura 4.77 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose da Gasolina nas condições do exp. 1 (48h, 20% e 1V/cm) e exp.2 (72h, 20% e 1V/cm).	161
Figura 4.78 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose da Gasolina nas condições do exp. 3 (48h, 50% e 1V/cm) e exp.4 (72h, 50% e 1V/cm).	162
Figura 4.79 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose da Gasolina nas condições do exp. 5 (48h, 20% e 3V/cm) e exp.6 (72h, 20% e 3V/cm).	162
Figura 4.80 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose da Gasolina nas condições do exp. 7 (48h, 50% e 3V/cm) e exp.8 (72h, 50% e 3V/cm).	163
Figura 4.81 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose da Gasolina nas condições do ponto médio (60h, 35%, 2V/cm).	163
Figura 4.82 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 1 (48h, 20% e 1V/cm).	164
Figura 4.83 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp.2 (72h, 20% e 1V/cm).	165
Figura 4.84 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 3 (48h, 50% e 1V/cm).	165
Figura 4.85 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp.4 (72h, 50% e 1V/cm).	166
Figura 4.86 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 5 (48h, 20% e 3V/cm).	166
Figura 4.88 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 7 (48h, 50% e 3V/cm).	167
Figura 4.89 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp.8 (72h, 50% e 3V/cm).	168

Figura 4.92 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.2 (72h, 20%, 1V/cm).	170
Figura 4.93 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.3 (48h,50%, 1V/cm).	170
Figura 4.94 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.4 (72h,50%, 1V/cm).	171
Figura 4.95 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.5 (48h,20%, 3V/cm).	172
Figura 4.96 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.6 (72h,20%, 3V/cm).	172
Figura 4.97 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.7 (48h, 50%, 3V/cm).	172
Figura 4.98 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.8 (72h, 50%, 3V/cm).	173
Figura 4.99 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do ponto médio (60h, 35%, 2V/cm).	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição de uma gasolina regular (JOHNSON et al.,1990).	39
Tabela 3.1 – Composição do solo argiloso usado nos experimentos.	85
Tabela 3.2 –Características das argilas estudadas (DOS SANTOS et al.,2002).	87
Tabela 3.3 - Composição Química (% em óxidos) e perda ao fogo das Argilas Bentonita e vermiculita (DOS SANTOS et al., 2002).	87
Tabela 3.4 – Propriedades do solo argiloso usado nos experimentos.	88
Tabela 3.5 – Estrutura química e propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos usados no processo.	89
Tabela 3.6 – Especificações da gasolina Tipo C comercializada nos postos de abastecimento (ANP, 2005).	90
Tabela 3.7 – Parâmetros que direcionam o planejamento experimental.	93
Tabela 3.8 – Planejamento fatorial 2^3 para o estudo da resposta da remoção de contaminantes orgânicos do solo por via eletroquímica.	93
Tabela 4.1. Planejamento experimental e resultados obtidos para cada ensaio.	118
Tabela 4.2. Análise da variância (ANOVA) para C/Co dos compostos estudados.	119
Quadro 4.1 – Equações de ajuste dos dados experimentais ao modelo estatístico linear para Tolueno, Xileno e gasolina.	129

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

v	Velocidade superficial do fluido devido a gradiente de pressão m/s
ε	Porosidade
τ	Fator de tortuosidade
μ	mobilidade iônica ($m^2/s.V$)
ζ	potencial zeta da interface solo-fluido
η	viscosidade do fluido,
ω	permissividade elétrica do solo
ϕ :	potencial elétrico V
A	área da seção transversal m^2
A_a	área de contato do ânodo m^2
A_c	área de contato do cátodo m^2
C	concentração mol/m^3
C_H	concentração de hidrogênio na solução adjacente ao eletrodo mol/m^3
D	coeficiente de difusão m^2/s
DCE	Dicloro etano
D_H	Coefficiente hidrodinâmico de dispersão
D_L	coeficiente longitudinal de dispersão m^2/s
D_M :	coeficiente de difusão molecular m^2/s
DNAPLs	<i>Dense nonaqueous-phase liquids</i> – contaminantes densos não aquosos em fase líquida
DOD	<i>Department of Defense (EUA)</i>
DOE	<i>Department of Energy (EUA)</i>
E	Potencial anódico ou catódico (V)
USEPA	<i>Environmental Protection Agency (EUA)</i>
F	constante de Faraday (C/mol)
I	corrente elétrica (A)
ISV	<i>In-situ vitrification</i> - Vitrificação in-situ
J	fluxo mássico advectivo ($mol/m^2.s$)
J^D :	fluxo de massa dispersivo ($mol/m^2.s$)
J^{EO}	fluxo mássico eletrosmótico ($mol/m^2.s$)
J^M	O fluxo migracional mássico ($mol/m^2.s$)
K	Constante de reação ($mol/m^3.s$)

K_d	Constante de equilíbrio de adsorção
K_{EO}	permeabilidade eletrosmótica ($m^2/s.V$)
LNAPLs	<i>Light nonaqueous-phase liquids</i> - contaminantes leves não aquosos em fase líquida
MO	Matéria Orgânica
N.R.C.	National Research Council
NAPLs	<i>Nonaqueous-phase liquids</i> - contaminantes não aquosos em fase líquida.
PCB	Fenil-cloro-Benzeno
PCE	Percloroetileno
q	concentração na fase adsorvida (mol/m^3)
R	constante universal dos gases ($J/K.mol$)
Ra	Taxa de reação no ânodo (mol/s)
Rc	taxa de reação no cátodo (mol/s)
SVE	<i>Soil Vapor Extraction</i> – Extração do vapor do solo
SVOCs	Compostos orgânicos semi-voláteis
T	temperatura absoluta (K)
TCA	Tricloroetano
TCE	Tricloroetileno
v	velocidade superficial através do meio por gradiente de pressão (m/s)
VOCs	Compostos orgânicos voláteis
W	taxa de transferência de massa (mol/s)
Z	carga iônica

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO.....	23
1.2 OBJETIVOS.....	28

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29

2.1 – A CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS.....	29
2.2 – MOVIMENTO DOS CONTAMINANTES NA SUBSUPERFÍCIE.....	31
2.2.1 - Advecção	31
2.2.2 - Dispersão.....	32
2.2.3 – Transferência de fase.....	32
2.3 – HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO	33
2.3.1 – Fase adsorvida.....	34
2.3.2 – Fase Livre.....	35
2.3.3 – Fase dissolvida.....	36
2.3.4 – Fase vaporizada	36
2.3.5 – Fase condensada	37
2.4 – CARACTERÍSTICAS DOS CONTAMINANTES	37
2.5 - TÉCNICAS APLICADAS À REMEDIAÇÃO DE SOLOS	41
2.5.1 - Extração do vapor do solo (SVE) e derivados.....	49
2.5.2 - Fluxo de álcool ou co-solvente.....	52
2.5.3 - Fluxo de água enriquecida com surfactante.....	54
2.5.4 - Oxidação in-situ.....	56
2.5.5 - Injeção de vapor d'água	58
2.5.6 - Aquecimento elétrico	60
2.5.7 - Vitrificação in-situ	61
2.5.8 - Biorremediação in-situ	62
2.5.9 - Fitorremediação.....	65
2.6 - OS SISTEMAS ELETROCINÉTICOS.....	67

2.6.1 - Aspectos teóricos.....	68
2.6.2 - Processos de transporte e reações no meio poroso	72
2.6.3 - O processo eletrosmótico	77
2.6.4 - Considerações operacionais.....	79
2.7 - O PROCESSO Lasagna™	81

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS..... 84

3.1- MATERIAIS	85
3.1.1 - O solo.....	85
3.1.2 - Compostos orgânicos.....	88
3.1.3 - Eletrodos	90
3.1.4 - Descrição do aparato experimental	91
3.2 - MÉTODOS.....	92
3.2.1 - Planejamento Experimental	92
3.2.2 - Preparação do solo	94
3.2.3 – Medidas de pH.....	95
3.2.4 – O campo elétrico.....	95
3.2.5 – Determinação da concentração de contaminantes no solo	96
3.2.6 - Espectroscopia de UV-Vis	97
3.2.7 - Descrição do procedimento experimental	101

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 102

4.1 - MATERIAL DOS ELÉTODOS.....	102
4.2 - EFEITO JOULE	103
4.3 - CURVAS DE PH.....	104
4.4 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.....	118
4.4.1 – Análise estatística para o contaminante Tolueno	119
4.4.2 – Análise estatística para o contaminante Xileno	123
4.4.3 – Análise estatística para o contaminante Gasolina.....	126

4.5 - ANÁLISE DOS PERFIS DE CONCENTRAÇÃO.....	131
4.5.1 - Curvas de concentração para o contaminante Tolueno.....	131
4.5.2 - Curvas de concentração para o contaminante Xileno.....	146
4.5.3 - Curvas de concentração para o contaminante Gasolina	160

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES.....	179
------------------------	------------

5.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	183
---	-----

REFERÊNCIAS	184
--------------------------	------------

ANEXO A

PLANILHAS DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS	191
--	------------

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

Se, por um lado, são inegáveis as facilidades trazidas pela industrialização, melhorando o dia a dia e aumentando a qualidade de vida, por outro lado é indiscutível o preço pago pelos avanços tecnológicos e industriais no que se refere à degradação do meio ambiente.

Somente nas últimas décadas, o mundo tem despertado para a preservação do meio ambiente. Especialmente nos países desenvolvidos, os cuidados ambientais têm crescido dramaticamente. Esta preocupação tem se refletido na implementação de novas leis, cada vez mais severas, que regulam e, em muitos casos até proíbem, o uso e disposição de produtos químicos perigosos.

É consenso atual que as medidas de preservação ambiental devem vislumbrar não apenas a remediação mas, primordialmente, a prevenção, controle da poluição e reciclagem química.

A realidade, entretanto, é tal que a cada ano milhões de toneladas de resíduos perigosos são gerados no mundo. Milhares de locais já estão contaminados sejam por metais pesados, compostos orgânicos ou outros materiais agressivos, os quais têm acarretado enorme impacto na qualidade do solo, das águas subterrâneas e dos ecossistemas associados.

Em 1980, o Congresso Americano estabeleceu O CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act), também conhecido como Superfund, com o objetivo de localizar, investigar e remediar as áreas terrestres contaminadas com os resíduos mais perigosos dos EUA. Em todo o país, de 300.000 a 400.000 sítios contaminados foram listados para limpeza nas próximas décadas, num custo total estimado em mais de 500 bilhões de dólares (National Research Council – N.R.C., 1994). Somente em 1996, os gastos americanos em remediação

totalizaram 9 bilhões de dólares, divididos por vários setores da economia (N.R.C.,1997).

Entre os contaminantes mais comumente encontrados em todas as matrizes dos sítios investigados pelo governo americano estão os hidrocarbonetos de petróleo, conforme mostra a Figura 1.1.

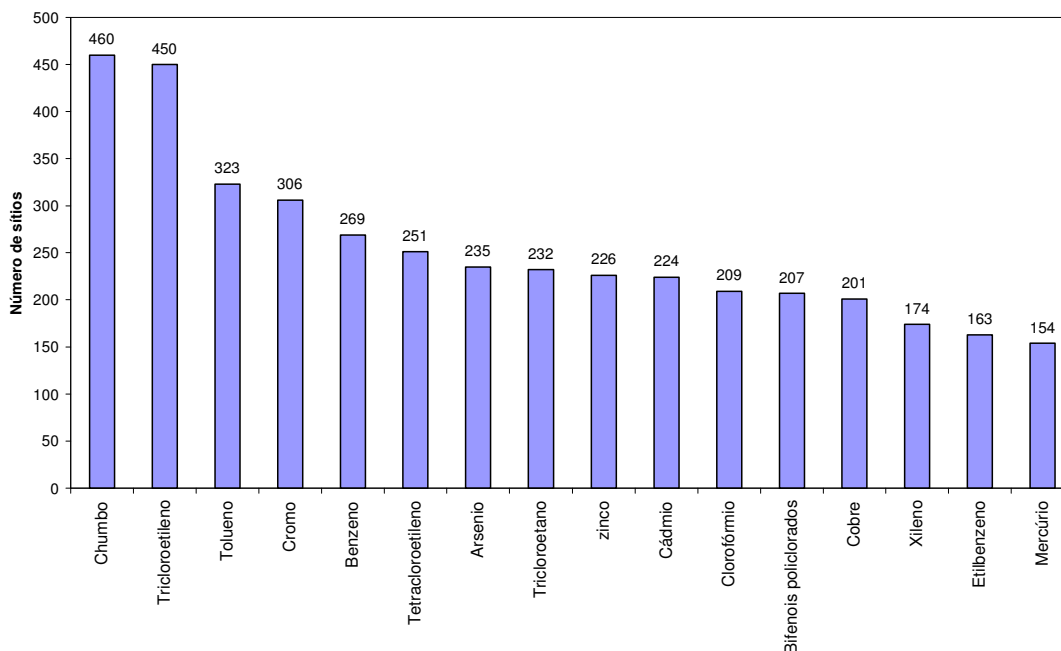


Figura 1.1 – Contaminantes mais comumente encontrados em todas as matrizes dos sítios analisados pelo Superfund (Environmental Protection Agency–USEPA 1997)

Em verdade, a presença de hidrocarbonetos de petróleo contaminando a subsuperfície tem sido relatada desde 1907 (BORGES, et al.), mas somente com o crescimento industrial o problema veio a receber a atenção merecida. Não raro, vazamentos, derramamentos e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento de petróleo e seus derivados comprometem a integridade do meio ambiente.

Para melhor dimensionar a extensão do potencial de contaminação representado pelos produtos petroquímicos, considerem-se os dados estatísticos fornecidos pela ANP (Agência Nacional do Petróleo – 2003): no Brasil existem 14

refinarias, 78 terminais para viabilizar o movimento do petróleo, 458 bases de distribuição, 405 dutos com extensão total de 5,5 mil quilômetros para viabilizar o movimento dos derivados e 31.435 postos revendedores de combustíveis. Soma-se a estes dados o alerta quanto à estimativa de vida útil dos tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis, aproximadamente 25 anos. Segundo Corseuil e Martins (1997) a maioria dos postos de gasolina do Brasil ultrapassa esta faixa de idade, fato que aumenta consideravelmente o risco de contaminação.

Estudos direcionados a novos materiais mais resistentes a corrosão e projetos de construção adequados tendem a diminuir estes riscos (LO e YANG, 2001; SMITH et al., 2002), entretanto os custos de implementação são elevados e os resultados só serão verificados em longo prazo (N.R.C., 1991).

A gasolina, portanto, merece destaque entre os produtos combustíveis pela contaminação frequente e sistemática ocasionada por vazamentos nos tanques subterrâneos em postos de abastecimento e pela sua periculosidade. Por ser pouco solúvel, a gasolina derramada, contendo mais de 100 componentes, inicialmente estará presente no subsolo como líquido em fase não aquosa (NAPL). Ao entrar em contato com a água há a dissolução dos compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) que são substâncias depressoras do sistema nervoso central e causadoras de leucemia.

As tecnologias tradicionalmente aplicadas à remediação de sítios contaminados com hidrocarbonetos de petróleo esbarram todas na mesma limitação: configurações geológicas de fina granulometria, com baixa condutividade hidráulica e baixa permeabilidade.

É nesse contexto que os processos de remediação por via eletroquímica se apresentam, revelando uma abrangente aplicabilidade, mesmo em condições hidrogeológicas complexas, com expressivas vantagens sobre as técnicas convencionais (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997):

- **Compatibilidade ambiental** – o principal reagente utilizado é o elétron, que é um “reagente limpo” e usualmente não é necessária a adição de produtos químicos extras.

- **Versatilidade** – os processos eletroquímicos envolvem oxidação ou redução direta ou indireta. Podem gerar espécies neutras, positivas ou negativas, orgânicas, inorgânicas ou bioquímicas. As técnicas podem se usadas com sólidos, líquidos ou poluentes gasosos. Por fim, volumes de fluido de microlitros a milhões de litros podem ser tratados.
- **Eficiência energética** – os processos eletroquímicos sempre exigem temperaturas e pressão mais baixas que os de contrapartida não eletroquímicos. Os potenciais aplicados podem ser controlados e eletrodos e células podem ser projetados para minimizar as perdas energéticas.
- **Segurança** – os processos eletroquímicos são seguros por causa das condições simples usualmente empregadas e da pequena quantidade e natureza inócua dos aditivos químicos.
- **Seletividade** – o potencial aplicado, em muitos casos, pode ser controlado para um ataque seletivo de ligações específicas e então pode ser evitada a formação de subprodutos.
- **Facilidade de automação** – as variáveis elétricas usadas nos processos eletroquímicos (corrente, voltagem) são particularmente adequadas para facilitar a aquisição de dados no processo de automação e controle.
- **Custos efetivos** – o equipamento requerido e as operações são normalmente simples e, se apropriadamente planejadas, as operações podem também ser relativamente baratas.

Como toda tecnologia, a remediação eletroquímica também tem limitações associadas ao processo. Cauwenberghe (1997) reúne-as apropriadamente:

- O processo eletrocinético é limitado pelas propriedades de solubilidade e dessorção de contaminantes da matriz do solo. Metais pesados em seu estado metálico não podem ser completamente dissolvidos e separados das amostras de solo. O processo também não é eficiente quando o íon que se deseja separar apresenta concentrações muito baixas ou quando íons indesejáveis apresentam concentrações muito altas.

- Condições de acidez e reações eletrolíticas podem provocar corrosão de alguns materiais eletródicos.
- A remediação eletrocinética convencional requer que os contaminantes migrem a partir de sua localização inicial até um eletrodo. Em alguns casos, a distância de migração pode ser longa ou pode haver zonas estagnadas entre os eletrodos onde a taxa de migração é particularmente baixa, resultando em remediação incompleta da região contaminada. Além do que, campos elétricos extremamente convergentes podem resultar em aquecimento e perda de potencial nas vizinhanças dos eletrodos.
- Reações de eletrólise nas vizinhanças dos eletrodos podem causar mudanças no pH ambiente que podem mudar a solubilidade e especiação dos contaminantes.
- Heterogeneidades ou anomalias na subsuperfície dos sítios, tais como fundamentos de construção, borracha, grandes quantidades de ferro ou óxidos de ferro, grandes rochas ou cascalho, ou materiais submersos podem reduzir a eficiência de remoção. Pode ocorrer também imobilização de íons metálicos por reações químicas indesejáveis no meio.
- A presença de reações de óxido-redução e variações de pH induzidas pelas reações nos eletrodos podem reduzir a eficiência do processo.
- A precipitação de espécies junto ao cátodo tem sido um impedimento ao processo. Metais pesados podem precipitar prematuramente próximo ao cátodo, impossibilitando a remoção.

A remediação in-situ de solos argilosos de baixa permeabilidade e alta capacidade de adsorção, representam uma difícil barreira no gerenciamento de sítios contaminados. A baixa permeabilidade de tais solos limita a extração do fluido dos poros ou contaminantes por gradientes hidráulicos. A capacidade de sorção reprime a solubilização dos contaminantes e, portanto, sua bio-viabilidade ou seu transporte.

Como se vê, a remediação eletroquímica dos solos carece, em muitos aspectos, de estudos teóricos e práticos mais aprimorados que aprofundem a compreensão dos fenômenos envolvidos e estabeleçam condições otimizadas para sua aplicação, principalmente no que se refere aos solos argilosos contaminados por orgânicos

1.2 OBJETIVOS

Diante das considerações expostas sobre a seriedade da contaminação freqüente ocasionada por vazamentos de hidrocarbonetos derivados de petróleo, dada a extensão do problema e a necessidade do desenvolvimento de tecnologias adequadas a sítios complexos, o presente trabalho tem como objetivos:

1.2.1 Objetivo geral:

Estudar de forma teórica e experimental o fenômeno da eletrosmose aplicada na remediação de solos contaminados com substâncias orgânicas derivadas da indústria do petróleo.

1.2.2 Objetivos específicos:

- Testar alguns tipos de materiais e estabelecer o mais adequado para constituição dos eletrodos do processo eletrosmótico.
- Verificar, a partir do levantamento das curvas de pH, a influência das variáveis de entrada (tempo de eletrólise, umidade do solo e intensidade de campo elétrico) no deslocamento das fronteiras ácido-básicas.
- Estudar a relação entre o deslocamento da fronteira de pH e a movimentação dos contaminantes (Tolueno, Xileno e Gasolina).
- Determinar as relações de interdependência entre as variáveis de entrada.
- Determinar entre as variáveis estudadas quais as de maior significância para a eficiência do processo eletrosmótico.
- Estabelecer, para os parâmetros estudados, as condições operacionais mais apropriadas para a remediação de solos argilosos contaminados com Tolueno, Xileno e Gasolina.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos que embasam os trabalhos experimentais. A revisão bibliográfica foi dividida em quatro partes. A primeira parte versa sobre a matriz contaminada: o solo, suas características que influenciam na remediação e os mecanismos que possibilitam o movimento do contaminante na subsuperfície. Na segunda parte, são tecidas considerações teóricas sobre as características dos contaminantes, como estes podem ser encontrados na subsuperfície e propriedades físico-químicas de interesse para o processo eletroquímico. Na terceira parte é feito um levantamento das técnicas aplicadas à remediação de solos, relacionando vantagens, desvantagens e aplicações apropriadas. Por fim, a quarta parte, revisa os aspectos teóricos dos fenômenos eletrocinéticos, evolução histórica e estado da arte.

2.1 A CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS

O solo recebe grandes quantidades de produtos continuamente. Este termina por ser o destinatário final das partículas contaminantes da atmosfera, dos poluentes lançados em corpos aquáticos e dos resíduos propositalmente depositados.

Elevados níveis de metais pesados (por exemplo, chumbo) são encontrados em solos próximos as áreas industriais. Nas regiões agrícolas, por sua vez, enormes quantidades de pesticidas sobre o solo são o resultado inevitável da aplicação desses produtos em plantações.

Em última análise, os acidentes com derramamento de produtos químicos, mesmo em corpos aquáticos, resultam em contaminação das regiões ribeirinhas e praias, sendo estes os últimos depositários das substâncias poluentes.

A degradação natural desses produtos, quando não excessivamente lenta, pode conduzir à formação de compostos secundários, muitas vezes até mais tóxicos dos que àqueles reagentes que lhes deram origem.

Outro ponto de interesse é que o solo constitui uma parte integrante do limiar de exposição humana, através do qual o poluente entra definitivamente na cadeia alimentar.

Ao ser derramado no solo, o contaminante encontrará zonas geológicas distintas pelas quais água e contaminantes têm que atravessar, através dos espaços sinuosos dos materiais da subsuperfície. Estas zonas têm características próprias, sendo designadas:

- **Porção superficial do solo** – acumulações de partículas sólidas superficiais que constituem a crosta terrestre;
- **Zona Vadosa ou insaturada** – região na qual os espaços do poro estão preenchidos com ar e água, e portanto, não estão saturados com água;
- **Franja capilar** – área intermediária entre as zonas insaturada e saturada, onde os poros estão quase cheios de água.
- **Zona Freática ou saturada** – região em que os espaços do poro estão completamente preenchidos com água.

A extensão da contaminação dependerá da quantidade derramada, propriedades físico químicas do poluente e das condições hidrogeológicas encontradas no solo (N.R.C., 1994).

2.2 MOVIMENTO DOS CONTAMINANTES NA SUBSUPERFÍCIE

Mesmo que não haja reações químicas ou biológicas que transformem os contaminantes, estes sempre estão sujeitos aos processos de transporte. Os principais processos físicos de transporte importantes na mobilidade dos compostos na subsuperfície podem ser categorizados como advecção, dispersão ou transferência de fase.

2.2.1 Advecção

Denomina-se advecção ou convecção o transporte de um soluto ou espécies químicas dissolvidas na água, em movimento simultâneo com a água subterrânea. A advecção ocorre em qualquer fluido em movimento. Os contaminantes, portanto, podem sofrer advecção quando estão no ar ou na água, nos poros do solo ou como NAPL móvel.

O transporte convectivo pode ser ilustrado considerando um soluto que não reage quimicamente ou biologicamente na subsuperfície e que se move na velocidade média do lençol subterrâneo. Tal composto químico é chamado de soluto conservativo ou traçador.

A velocidade na qual um contaminante dissolvido se move através do plano vertical na subsuperfície é produto da concentração do contaminante e da velocidade da água. Três fatores governam a velocidade na zona saturada, e são característicos de cada sistema geológico específico:

- **Gradiente hidráulico** - inclui componentes de gravidade e pressão, sendo esta a força motora para o movimento da água. A água sempre se move na direção do mais alto para o mais baixo gradiente hidráulico.
- **Condutividade hidráulica** – é a habilidade das rochas ou sedimentos porosos de transferir fluidos. A medida é realizada através de testes de campo ou amostras. De modo geral, a condutividade hidráulica para rochas comuns e sedimentos aumenta na seguinte ordem:

Rochas cristalinas < rochas fragmentadas < argilas < areia < Cascalhos permeáveis.

Por exemplo, uma pluma de contaminação que se move com a água viajará mais rápido através de leitos de areia que através de argilas, ainda que sob o mesmo gradiente hidráulico.

- **Porosidade** -. É a medida de volume dos espaços abertos na subsuperfície em relação ao volume total. Semelhante à condutividade hidráulica, este parâmetro depende do tipo de material geológico presente e pode ser determinado a partir de testes de campo e amostras.

2.2.2 Dispersão

À medida que a água se move, pode ocorrer a mistura de substâncias dissolvidas no lençol subterrâneo, alternando as concentrações dos mesmos, diferente do que ocorre quando a advecção é o único mecanismo de transporte. Esta mistura é chamada de dispersão.

Os mecanismos que conduzem à dispersão na subsuperfície incluem difusão molecular, diferentes velocidades de água dentro dos poros individuais, diferentes velocidades da água entre os poros adjacentes e tortuosidade da subsuperfície (N.R.C., 2000). A medida quantitativa dos efeitos combinados de mistura na subsuperfície é dada como coeficiente hidrodinâmico de dispersão D_H . Exceto em velocidades muito baixas da água subterrânea, D_H aumenta linearmente com a velocidade do lençol freático.

2.2.3 Transferência de fase

As fases relevantes na subsuperfície são água subterrânea, sólidos, NAPLs e ar na zona vadosa. Quando há transferência de fase os contaminantes podem ser adicionados ou removidos do lençol freático, dependendo do mecanismo envolvido e da composição química do contaminante.

A transferência de um composto orgânico, por exemplo, de uma fonte NAPL para a água ao redor, implica em um aumento da concentração do

contaminante no lençol freático. A sorção, por outro lado, diminui o movimento dos contaminantes porque uma parcela permanece aprisionada nos sólidos. Neste caso, a velocidade de movimentação da pluma do soluto é menor que a velocidade da água.

A volatilização reduz a massa total de contaminantes no freático, entretanto, o gás formado sempre tende a sofrer advecção e dispersão, sendo conduzido para locais mais distanciados do ponto inicial de contaminação. O resultado final pode ser eventualmente a biodegradação do gás, a redissolução na água subterrânea, ou mais comumente, o transporte para a superfície com liberação dos vapores para o meio ambiente.

2.3 HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Hidrocarbonetos de petróleo são uma classe variada de compostos químicos de ocorrência natural, usada como combustíveis em uma variedade de processos comerciais e industriais.

Os compostos BETEX (Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), componentes da gasolina, preFigura m entre os contaminantes mais comuns encontrados em todos os locais fiscalizados pelo Superfund (vide Figura 1.1). A sua presença na subsuperfície é geralmente relacionada ao transporte, distribuição e uso de combustíveis e óleos.

Há cinco principais fontes de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo: tanques de armazenamento subterrâneos ou superficiais, caminhões-tanque, terminais de transferência, oleodutos e refinarias. A contaminação do subsolo é tipicamente resultante de vazamentos ou derramamentos (vagarosos, periódicos ou catastróficos) ou da deposição de rejeitos. A grande maioria dos sítios contaminados com hidrocarbonetos está associada a tanques subterrâneos de armazenamento. Sítios contaminados por refinarias e oleodutos são poucos, por outro lado as áreas afetadas e os volumes de contaminante envolvidos tendem a ser maiores (N.R.C., 1997).

Os compostos hidrocarbonetos são biodegradáveis e voláteis com moderada a baixa solubilidade. Na subsuperfície, este tipo de contaminante pode ser encontrado distribuído em quatro fases:

- 1- Adsorvido aos sólidos – Fase adsorvida
- 2- Como NAPL – Fase livre
- 3- Dissolvido na água – Fase dissolvida
- 4- Como um vapor no solo insaturado – Fase vaporizada

Outros autores (MERCER e COHEB, 1990; COSTA et al.,1999; AZAMBUJA et al., 2000;) mencionam ainda a existência de uma quinta fase de surgimento típico nas áreas urbanas, com piso pavimentado:

- 5- Fase condensada.

Na maioria dos casos de contaminação por combustíveis em postos de abastecimento, a preocupação do diagnóstico consiste em delimitar as fases adsorvida e livre, pois estas são as mais importantes no que concerne ao risco ambiental e, além disso, são as fases onde as ações de remediação podem ser mais efetivas.

A gasolina, por exemplo, apresenta-se em contaminações de solo majoritariamente nas fases adsorvida e de NAPL. A distribuição típica de gasolina em areia dá-se da seguinte forma (N.R.C., 1997):

- Fase NAPL – 30 – 50%
- Fase adsorvida – 40 – 50 %
- Fase dissolvida – 2 – 5%
- Fase vapor - < 0,5%

2.3.1 Fase adsorvida

Quando os hidrocarbonetos líquidos são liberados no solo, estes migram em sentido descendente, impulsionados pela gravidade e por forças de capilaridade, até que sejam retidos como uma fase residual nos poros do solo. Observa-se

também um espalhamento horizontal, devido a presença no solo de camadas com condutividade hidráulica maior (PENNER, 2000).

A massa de hidrocarboneto líquido retido nos poros do material geológico é denominada de fase adsorvida. A quantidade retida é uma função da viscosidade do fluido e da textura do solo, as quais variam largamente, dependendo do sítio.

A fase adsorvida pode ainda ser subdividida em duas outras: uma fase em que as partículas do produto estão aderidas às partículas sólidas do aquífero (fase adsorvida propriamente dita) e outra em que pequenas quantidades dos produtos estão isoladas e sem mobilidade nos vazios do solo (denominada residual).

Misturas de hidrocarbonetos mais viscosos e solos de texturas finas geralmente resultam em maior retenção. São reportados valores referenciais para a concentração de hidrocarbonetos residuais de aproximadamente 10.000 a 15.000 mg/Kg para gasolina em areia fina e de 60.000 a 80.000 mg/Kg para óleo combustível (N.R.C.,1997).

Embora esteja imobilizado pelo sólido, o produto na fase adsorvida representa um risco contaminante constante, na medida em que quaisquer alterações hidrogeológicas que venham a ocorrer no sítio podem provocar transferência de fase e dissolução no lençol freático.

2.3.2 Fase Livre

Em decorrência da baixa densidade das misturas de hidrocarbonetos e da pouca miscibilidade em água, ao atingir a zona saturada, estes passam a flutuar sobre o freático ou franja capilar, constituindo a chamada fase livre.

Sauk (2000) demonstrou que a fase livre, na verdade, não é composta exclusivamente por hidrocarbonetos, sendo 50% dos vazios do solo ocupados por água e ar. O percentual ocupado pelo hidrocarboneto pode ser maior ou menor, na dependência da quantidade de produto derramado, viscosidade do produto, magnitude e frequência das oscilações freáticas, quantidade de oxigênio disponível, porosidade do solo e o tempo transcorrido desde o vazamento (AZAMBUJA et al., 2001).

2.3.3 Fase dissolvida

Corresponde ao produto dissolvido na água subterrânea e por ela transportado. Os hidrocarbonetos, quando em contato com o lençol freático, tendem a ser dissolvidos parcialmente; a fração dissolvida adquire maior mobilidade, dissipando-se abaixo do nível freático livre. Este processo é mais acentuado para líquidos menos viscosos como a gasolina.

A quantidade de hidrocarbonetos dissolvidos depende de alguns fatores tais como: profundidade do lençol freático, condutividade hidráulica do solo, velocidade da água subterrânea, solubilidade do produto e concentração destes compostos dentro da fase de hidrocarboneto residual. Contudo, os fatores que mais influenciam o processo de dissolução são a solubilidade da substância e o grau de mistura entre as fases.

A solubilidade dos hidrocarbonetos em misturas, como a gasolina, são muito reduzidas em comparação com a solubilidade do produto isolado. Na gasolina brasileira, entretanto, ocorre o efeito da co-solvência devido a presença de teores acima de 20% de etanol. Estudada por muitos autores (OLIVEIRA et al.,1990; FERNANDES et al.1996; Dos SANTOS, 1996; CORSEUIL et al. 1997; CORSEUIL et al. 1999; CORDAZZO, 2000;) o efeito da co-solvência é um elevado aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos em contato com a água. Esta característica peculiar da gasolina brasileira, não só facilita a penetração dos hidrocarbonetos no lençol freático (notadamente os BTEX), como também dificulta os processos de degradação natural e biorremediação.

2.3.4 Fase vaporizada

Constitui uma fase gasosa resultante da volatilização dos hidrocarbonetos em fase adsorvida presentes na zona insaturada, ou numa escala menor, a partir de hidrocarbonetos em fase livre e/ou fase dissolvida presente na água do solo.

O vapor de hidrocarbonetos e o vapor de água no solo disputam os mesmos espaços de adsorção. Deste modo, quanto maior o teor de umidade do solo, menor será a superfície disponível para a adsorção dos gases formados pelos hidrocarbonetos. Estes vapores, por sua vez, tendem a migrar por caminhos preferenciais para áreas de mais baixas pressões e, como são mais densos que o ar, é comum o acúmulo em prédios, caixas telefônicas e outras estruturas abertas para a atmosfera. Esta fase é mais importante para hidrocarbonetos de menor ponto de vaporização, como aqueles que compõem a gasolina.

2.3.5 Fase condensada

Caracteriza-se pela acumulação de produtos condensados sob os pavimentos. Aparece mais tipicamente em áreas urbanas, onde a pavimentação do solo é intensa e pouco permeável. O produto que compõe a fase condensada tem composição diferente do original, em consequência do fracionamento seletivo da vaporização. Azambuja et al. (2001) afirmam que esta é uma fase com intensa bioconversão, manifestando-se degradada.

2.4 CARACTERÍSTICAS DOS CONTAMINANTES

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis, constituída por mais de 200 componentes, a maior parte dos quais é de compostos saturados com 4 a 12 átomos de carbono na molécula. As cadeias maiores são de parafinas ramificadas, cicloparafinas e compostos aromáticos, incluindo constituintes como benzeno, Tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Segundo Pousen et al. (1992), os BTEX são os compostos mais solúveis e mais móveis encontrados na gasolina. Sua composição está relacionada com o petróleo que a originou, com o processamento utilizado para seu refinamento e também com a existência ou não de aditivos para minimizar seus efeitos ao meio ambiente, melhorar sua performance e reduzir os desgastes mecânicos

No final do século XX a elevação dos preços do petróleo, e por conseguinte os da gasolina, levou alguns países a misturar álcool anidro (etanol puro) à gasolina. A gasolina comercializada no Brasil é uma mistura de 78% de gasolina e 22% de etanol.

Penner (2000) apresenta uma caracterização feita pela PETROBRAS para a gasolina brasileira, onde se observa um percentual de 19,6% de compostos aromáticos, sendo que neste grupo estão incluídos os BTEX.

A Figura 2.1 fornece a relação percentual por classe de compostos encontrados na gasolina brasileira. A Tabela 2.1 apresenta uma listagem mais abrangente quanto a composição de uma gasolina regular, discriminando os 58 compostos principais (JOHNSON et al.,1990).

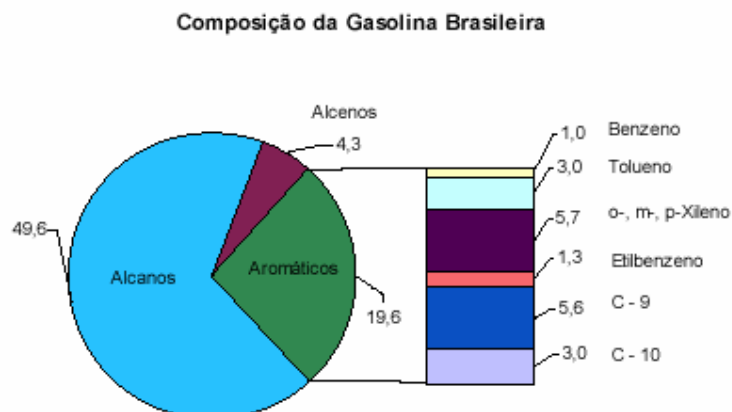


Figura 2.1 – Percentual dos compostos encontrados na gasolina brasileira (PENNER, 2000).

Tabela 2.1 – Composição de uma gasolina regular (JOHNSON et al.,1990).

Componente	Fórmula	Massa	Fração	Fração
	Química	Molecular	Mássica	Molar
1. propano	C ₃ H ₈	44,1	0,0001	0,0002
2. isobutano	C ₄ H ₁₀	58,1	0,0122	0,1999
3. n-butano	C ₄ H ₁₀	58,1	0,0629	0,1031
4. trans-2-buteno	C ₄ H ₈	56,1	0,0007	0,0012
5. cis-2-buteno	C ₄ H ₈	56,1	0,0000	0,0000
6. 3-metil-1-buteno	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0006	0,0008
7. isopentano	C ₅ H ₁₂	72,2	0,1049	0,1384
8. 1-pentano	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0000	0,0000
9. 2-metil-1-butano	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0000	0,0000
10. 2-metil-1,3-butadieno	C ₅ H ₈	68,1	0,0000	0,0000
11. n-pentano	C ₅ H ₁₂	72,2	0,0586	0,0773
12. trans-2-pentano	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0000	0,0000
13. 2-metil-2-buteno	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0044	0,0060
14. 3-metil-1,2-butadieno	C ₅ H ₈	68,1	0,0000	0,0000
15. 3,3-dimetil-1-buteno	C ₆ H ₁₂	84,2	0,0049	0,0055
16. ciclopentano	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0000	0,0000
17. 3-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂	84,2	0,0000	0,0000
18. 2,3-dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	86,2	0,0730	0,0807
19. 2-metilpentano	C ₆ H ₁₄	86,2	0,0273	0,0302
20. 3-metilpentano	C ₆ H ₁₄	86,2	0,0000	0,0000
21. n-hexano	C ₆ H ₁₄	86,2	0,0283	0,0313
22. metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	84,2	0,0000	0,0000
23. 2,2-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	100,2	0,0076	0,0093
24. benzeno	C ₆ H ₆	78,1	0,0076	0,0093
25. ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84,2	0,0000	0,0000
26. 2,3-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	100,2	0,0390	0,0371

Componente	Fórmula	Massa	Fração	Fração
	Química	Molecular	Mássica	Molar
27. 3-metilhexano	C ₇ H ₁₆	100,2	0,0000	0,0000
28. 3-etilpentano	C ₇ H ₁₆	100,2	0,0000	0,0000
29. 2,2,4-trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	114,2	0,0121	0,0101
30. n-heptano	C ₇ H ₁₆	100,2	0,0063	0,0060
31. metilciclohexano	C ₇ H ₁₄	98,2	0,0000	0,0000
32. 2,2-dimetilhexano	C ₈ H ₁₈	114,2	0,0055	0,0046
33. tolueno	C ₇ H ₈	92,1	0,0550	0,0268
34. 2,3,4-trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	114,2	0,0121	0,0101
35. metilheptano	C ₈ H ₁₈	114,2	0,0155	0,0129
36. 3-metilheptano	C ₈ H ₁₈	114,2	0,0000	0,0000
37. n-ocatano	C ₈ H ₁₈	114,2	0,0013	0,0011
38. 2,4,4-trimetilhexano	C ₉ H ₂₀	128,3	0,0087	0,0065
39. 2,2-dimetilheptano	C ₉ H ₂₀	128,3	0,0000	0,0000
40. p-xileno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,0957	0,0858
41. m-xileno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,0000	0,0000
42. 3,3,4-trimetilhexano	C ₉ H ₂₀	128,3	0,0281	0,0209
43. o-xileno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,0000	0,0000
44. 2,2,4-trimetilheptano	C ₁₀ H ₂₂	142,3	0,0105	0,0070
45. 3,3,5-trimetilheptano	C ₁₀ H ₂₂	142,3	0,0000	0,0000
46. n-propilbenzeno	C ₉ H ₁₂	120,2	0,0841	0,0666
47. 2,3,4-trimetilheptano	C ₁₀ H ₂₂	142,3	0,0000	0,0000
48. 1,3,5-trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂	120,2	0,0411	0,0325
49. 1,2,4-trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂	120,2	0,0213	0,0169
50. metilpropilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	134,2	0,0351	0,0249
51. dimetiletilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	134,2	0,0307	0,0218
52. 1,2,4,5-tetrametilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	134,2	0,0133	0,0094
53. 1,2,3,4-tetrametilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	134,2	0,0129	0,0091
54. 1,2,4-trimetil-5-etilbenzeno	C ₁₁ H ₁₆	148,2	0,0405	0,0260
55. n-dodecano	C ₁₂ H ₂₆	170,3	0,0230	0,0129
56. naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,2	0,0045	0,0033
57. n-hexilbenzeno	C ₁₂ H ₂₀	162,3	0,0000	0,0000
58. metilnaftaleno	C ₁₁ H ₁₀	142,2	0,0023	0,0015
TOTAL			0,9969	1,0000

O maior problema na contaminação por gasolina está relacionado a dois grupos predominantes de hidrocarbonetos: os hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos- BTX e outros alquilbenzenos) e hidrocarbonetos alifáticos (C₅-C₁₂). Hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água.

Tolueno e xilenos são compostos orgânicos voláteis de amplo emprego industrial como solventes, em produtos de consumo e materiais de construção. Combinam rápida evaporação com um alto poder de solvência, por isso são muito utilizados nas indústrias de tintas e vernizes. Quando depositados no meio ambiente, apresentam média persistência ambiental e tendem a evaporar se a contaminação for superficial. Sua presença na subsuperfície, entretanto, compromete o meio ambiente e representa um grande risco de contaminação dos lençóis d'água subterrâneos. Neste caso a descontaminação se torna necessária.

No Brasil, não existem estatísticas sobre a magnitude do problema da contaminação por BTX. Entretanto, em função de muitos tanques de armazenamento de combustíveis terem mais de 25 anos de uso, acredita-se que a possibilidade de ocorrer vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão (COSTA et al., 1999).

2.5 TÉCNICAS APLICADAS À REMEDIAÇÃO DE SOLOS

No que concerne à remediação, os processos podem ser conduzidos ex-situ ou in-situ. No primeiro caso, o solo contaminado é escavado e removido tão rapidamente quanto possível e tratado fora do local da contaminação. Agregados a este tipo de processo estão os custos com remoção e transporte do material a ser processado. As tecnologias ex-situ, portanto, só são economicamente viáveis para pequenas áreas afetadas. Em contrapartida há a vantagem da remoção imediata do sítio poluído, minimizando o tempo de exposição ao contaminante, fato importante principalmente em áreas urbanas (N.R.C., 1999).

As operações de tratamento in-situ são, na maioria dos casos, as opções mais desejadas para a remediação de solos, visto que o processo ocorre no próprio local afetado, descartando os transtornos e custos referentes ao manuseio e transporte do material contaminado (MULLIGAN et al., 2001a). Apesar dos numerosos experimentos de laboratório, ainda não há em uso muitas tecnologias de elevada eficiência para o tratamento in-situ de solos.

Reconhecendo que tecnologias inadequadas são o fator crítico limitante para o estabelecimento de padrões federais de descontaminação, durante os anos oitenta as agências americanas USEPA (Environmental Protection Agency), DOD (Department of Defense) e DOE (Department of Energy) deram início a programas para o desenvolvimento de novas e inovadoras tecnologias de remediação ambiental.

O desenvolvimento de métodos completamente novos, mais efetivos e com menores custos provou ser uma tarefa difícil, cara e demorada. Portanto, numerosas tecnologias já existentes foram reprojatadas para descontaminação ambiental. Um importante exemplo é a adaptação dos métodos de recuperação de óleo usando surfactantes e co-solventes (aplicados na indústria do petróleo) para a remoção de NAPLs (*nonaqueous-phase liquids* - contaminantes não aquosos em fase líquida), tais como gasolina e solventes clorados.

Os produtos derivados da indústria do petróleo, aliás, estão na lista de prioridade do DOE para descontaminação, dada a grande incidência de sítios poluídos nos Estados unidos, principalmente com NAPLs. É característico dos NAPLs as baixas solubilidades em água, como resultado, quando estes penetram no subsolo, tipicamente não se dissolvem totalmente nos lençóis subterrâneos, mas permanecem largamente como uma fase líquida não aquosa.

O planejamento dos sistemas de tratamento se reveste de complicações adicionais quando no sítio há uma mistura de contaminantes. Neste caso, pode-se pensar na combinação de duas ou mais técnicas associadas para uma descontaminação eficiente.

A viabilidade das tecnologias de remediação está fortemente associada à região geológica na qual se encontra a fonte contaminante. Para cada zona existem

as tecnologias mais apropriadas, entretanto, quanto mais profundo e entranhado o produto poluente, mais limitado é o menu de opções tecnológicas.

De modo geral, todas as tecnologias de remediação de solos podem ser classificadas dentro de três principais categorias:

- Tecnologias para solidificação, estabilização e contenção;
- Tecnologias exploratórias de reações químicas e biológicas usadas para destruir ou transformar os contaminantes;
- Tecnologias envolvendo separação, mobilização e extração de contaminantes do meio.

Os processos de solidificação e estabilização são direcionados à diminuição da mobilidade e/ou toxicidade dos contaminantes pela redução da sua solubilidade ou volatilidade e permeabilidade do meio. A maioria destas técnicas tem sido desenvolvidas ex-situ, com metais pesados.

Os métodos de contenção são designados à prevenção do movimento dos contaminantes, impedindo-os de se afastarem da zona de contaminação, pelo uso de barreiras físicas ou hidráulicas.

Os processos utilizando reações químicas ou biológicas visam a transformação dos contaminantes em produtos inócuos ou, no mínimo, menos perigosos.

A Tabela 2.2 traz as principais opções tecnológicas para o tratamento de diversas classes de contaminantes. Diversas técnicas têm sido aplicadas à remediação sítios contaminados por combustíveis de hidrocarbonetos de petróleo, gasolina, diesel e combustível de aviação, os quais são geralmente móveis e biologicamente muito reativos.

Por outro lado, problemas de contaminação por poluentes reativos e de grande mobilidade, em sítios geológicos permeáveis e relativamente homogêneos são facilmente tratáveis, mas poucas tecnologias são próprias para o tratamento de contaminantes recalcitrantes em locais geológicos complexos.

As principais opções para remediação de solos estão sumarizadas na Tabela 2.3. Para efeito comparativo, estão também mencionados os mecanismos, os objetivos, as potencialidades de aplicação e as limitações de cada método. Algumas

destas técnicas são particularmente importantes no tratamento de sítios contaminados com derivados de petróleo e, portanto, serão apresentadas com mais detalhes na seqüência.

Tabela 2.2 – Opções de tecnologias para o tratamento para solos contaminados com diferentes tipos de compostos (N.R.C., 1997).

	Hidrocarbonetos de Petróleo	Solventes Clorados	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos Compostos Orgânicos Semi-voláteis	PCBs	Compostos inorgânicos	Pesticidas e explosivos
Solidificação, Estabilização e contenção						
Bioestabilização	X	na	?	?	na	
Escavação (estabilização)	X	X	X	X	X	X
Paredes de argamassa			X	X	X	
Adição de cal	X(h)	na			X	
Paredes poliméricas		?			?	
Sistemas "pump and treat"	X	X	X	na	X	X
Agentes pozolânicos	X(h)	na	?	?	X	
Paredes de argila		X	X	X		X
Vitrificação	na	na	na	?	X	
Reações Químicas e biológicas						
Biopilhas	X	na	X	?	na	X
Sistemas com biolodo	X	na	X	?	na	X
"Biosparging"	X(l)	?	?		na	na
Bioventing	X(l)	na	?		na	na
Oxidação química	X	?	?		X	?
Redução química		?			X	X
Biorremediação assistida (in-situ)	X	?	?		?	?
Incineração	X	X	X	X	na	X
Biorremediação intrínseca	X	X	?	?	na	?

Tabela 2.2 – Opções de tecnologias para o tratamento para solos contaminados com diferentes tipos de compostos (N.R.C., 1997).

	Hidrocarbonetos de Petróleo	Solventes Clorados	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos Compostos Orgânicos Semi-voláteis	PCBs	Compostos inorgânicos	Pesticidas e explosivos
Reações Químicas e biológicas						
"Land farming"	X	na	X	?	na	X
Fitorremediação	?	?			X	?
Destruição/redução térmica	X	?	X	?	na	
Separação, mobilização e Extração						
Extração bifásica	X(l)	X	na	na	na	
Sistemas eletrocinéticos	na	?	na	na	?	
Lavagem do solo	X	X	X	?	X	?
Injeção no solo					?	
-ácidos, bases, agentes quelantes					?	
-vapor	?	?	?		na	
-surfactante/co-solvente	?	?	?	?	na	?
Dessorção térmica	X	X	X	X		X
SVE termicamente enriquecido	X(h)	X	?	na	na	
Extração com solvente	X		X	?	na	
SVE	X(l)	X	na	na	na	

Notas:

X(h): aplicável primariamente para combustíveis pesados ou solventes de alto peso molecular;

X(l) : aplicável somente para hidrocarbonetos leves.

Na: tecnologia não aplicável para esta classe de contaminantes

? : não existem aplicações comerciais ou existem em estágio inicial

Espaços em branco: falta de informação ou comparação qualitativa

Tabela 2.3 – Tecnologias para tratamento de sítios contaminados (N.R.C., 2000).

Tecnologia	Mecanismo	Objetivo	Aplicações potenciais	Limitações
Vapor	Volatilização Mobilização	Remoção	Qualquer unidade com permeabilidade adequada	O fluxo de vapor deve ser controlado e as unidades aquecidas a temperaturas adequadas. Heterogeneidades podem aumentar o tempo de tratamento. Devem ser consideradas as implicações da mobilização dos DNAPLs.
Surfactantes ou Solventes	Dissolução Mobilização	Remoção	Qualquer unidade com permeabilidade adequada	Deve ser estabelecido o controle hidráulico. Heterogeneidades podem aumentar o tempo de tratamento. Devem ser consideradas as implicações da mobilização dos DNAPLs.
Oxidação in-situ	Reação química	Destruição	Qualquer unidade com permeabilidade adequada que não reaja excessivamente com o reagente.	Deve ser determinado o reagente adequado à zona. Heterogeneidades podem aumentar o tempo de tratamento. Reações com outros compostos em meio aquoso podem reduzir a efetividade.
Vitrificação in-situ	Decomposição térmica	Destruição	Qualquer sítio com apropriada profundidade e condições de águas subterrâneas	O solo deve produzir dissolução apropriada. O volume de água subterrânea não deve ser excessivo. Emissões de vapor devem ser controladas.
Extração de vapor do solo	Volatilização	Remoção	Unidades com baixo conteúdo de água no solo, contaminantes voláteis e permeabilidade adequada.	Deve ser capaz de induzir um fluxo de ar adequado através da zona-fonte inteira. Heterogeneidades e alto conteúdo de água limitam a efetividade.

Tabela 2.3 – Tecnologias para tratamento de sítios contaminados (N.R.C., 2000).

Tecnologia	Mecanismo	Objetivo	Aplicações potenciais	Limitações
Aspersão de ar	Volatilização	Remoção	Unidades saturadas com contaminantes voláteis e adequada permeabilidade	Deve ser capaz de induzir um fluxo de ar adequado através da zona-fonte inteira. Heterogeneidades podem limitar a efetividade. Contaminantes devem ser voláteis à temperatura da água subterrânea.
Aquecimento elétrico	Volatilização	Remoção	Tipicamente, unidades com baixa permeabilidade, com adequada umidade para promover a condutividade.	Contaminantes volatilizados devem ser removidos por outra tecnologia (tipicamente, extração do vapor do solo ou vapor d'água). Permeabilidade deve ser suficiente para fluxo de vapor.
Biorremediação	Reação química mediada biologicamente	Destruição	Receptor/doador de elétrons e nutrientes requeridos. Condições específicas dependem do patamar de biodegradação	Somente a fase aquosa pode ser tratada.
Barreiras reativas	Reação química	Decloretação	A fase dissolvida deve ser tratável, e a água deve ser quimicamente compatível com a barreira.	Trata somente a fase aquosa. A parede deve interceptar inteiramente a pluma. Limitações específicas dependem do tipo de barreira.
Sistemas Eletrocinéticos	Mobilização elétrica induzida	Mobilização, acoplada a outra tecnologia para destruição ou remoção	Unidades com baixa permeabilidade.	Aplicações para DNAPLs não estão bem estabelecidas. Deve ser acoplada com tecnologia para destruição ou remoção de contaminantes.

2.5.1 Extração do vapor do solo (SVE) e derivados

A técnica de extração do vapor do solo (SVE) usa um fluxo induzido de ar através da zona insaturada para remover componentes voláteis do solo na fase vapor. No método de aplicação mais comumente praticado, uma fonte de vácuo (por exemplo, uma bomba de vácuo) é conectada a um poço, o qual é blindado atravessando o intervalo contaminado da zona insaturada como mostra a Figura 2.2. A pressão reduzida dentro da cavidade do poço induz o fluxo de ar através dos solos contaminados, a porção de compostos voláteis presentes na fase vapor flui em direção ao poço e é removida juntamente com o ar extraído.

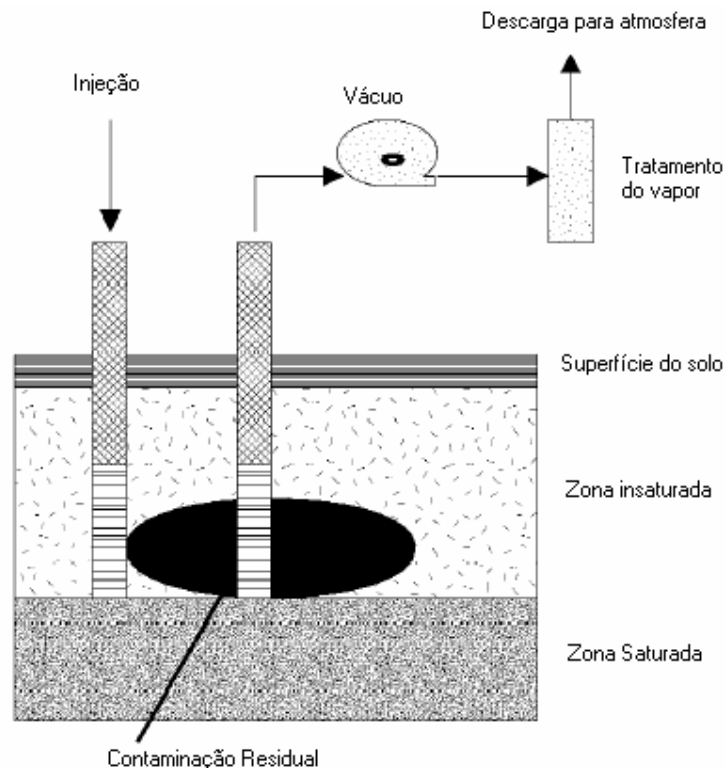


Figura 2.2- Design típico de um sistema SVE. (N.R.C., 2000)

Os compostos voláteis associados com os solos (adsorvidos ou dissolvidos na umidade do solo) ou presentes como fase líquida livre sofrerão partição

gradualmente para o gás nos arredores do solo e serão extraídos com o ar recuperado.

O ar recuperado é descarregado diretamente na atmosfera ou tratado e então descarregado. As exigências para tratamento dependem da concentração dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) individuais, da velocidade de fluxo do ar e das leis locais e estatais.

Como variante, Bioventing é um processo similar ao SVE, exceto em que o projeto enfatiza biodegradação mais que volatilização, com a intenção de minimizar a remoção física. Neste processo há também circulação de ar, mas os volumes envolvidos são muito menores. Os sistemas de Bioventing eliminam ou minimizam a necessidade de tratamento externo dos gases contendo os contaminantes volatilizados. Em locais nos quais não haja risco potencial da entrada dos componentes orgânicos voláteis em residências ou outras estruturas, o tratamento de bioventing pode ser conduzido através de injeção de ar, sem recuperação de gases. A operação pode requerer a introdução de outros gases como metano, gás natural ou outras substâncias que encorajem o co-metabolismo (degradação fortuita de contaminantes que ocorre à medida que os microrganismos metabolizam o composto injetado).

O método de SVE está baseado na partição de compostos entre fases: dissolvidos nas águas subterrâneas ou ar; adsorvidos no solo, ou presentes como fase líquida não aquosa (NAPL).

Visto que os contaminantes são extraídos na fase vapor, a performance do SVE é função do movimento do ar através dos solos, como também da partição dos VOCs entre as fases. A quantidade de contaminante que pode ser extraído depende do fluxo do volume de ar induzido. O volume de ar que SVE pode induzir é uma função da permeabilidade e da saturação de água do solo.

O design mais básico para SVE usa um ou mais poços verticais instalados por métodos de perfuração convencionais, como mostrados na Figura 2.2. O ar pode ser extraído do poço tanto em regime contínuo como de modo intermitente.

O tempo requerido para a remediação depende da grandeza de partição dos contaminantes para a fase vapor. A operação de SVE também pode ser

acompanhada de aquecimento do solo para aumentar a volatilidade do contaminante. Vários métodos com aquecimento têm sido avaliados; tais estudos entretanto, revelam uma certa limitação da técnica no que se refere às grandes energias requeridas para alcançar aumentos relativamente pequenos na temperatura do solo. Os métodos usados com sucesso em experiências em escala de campo ou em aplicações industriais incluem aquecimento com radio frequência, aquecimento com resistência elétrica ou injeção de vapor d'água.

Uma outra modificação no tradicional SVE vem sendo largamente utilizada: a recuperação de vapor intensificada por alto vácuo. Prioritariamente desenvolvida para hidrocarbonetos, a técnica envolve a aplicação de um alto vácuo, o qual remove água e ar. Em formações de permeabilidades relativamente baixas, a desidratação ocasionada induz a remoção de compostos voláteis de dentro das zonas insaturadas e desidratadas.

Quanto à performance, SVE tem se mostrado como um tratamento muito promissor na remoção de compostos voláteis em solos com permeabilidade entre moderada a alta. Várias aplicações são relatadas pelas agências americanas DOE e USEPA, indicando uma excelente eficiência do sistema SVE acoplado a aquecimento elétrico, principalmente na remoção de solventes clorados, notadamente percloroetileno (PCE)

As limitações apresentadas pelos sistemas SVE se referem à não aplicabilidade para compostos de baixas volatilidades, a menos que estes sejam biodegradáveis sob condições aeróbicas. Seu uso também não é possível em solos argilosos secos ou de baixa permeabilidade. O efeito limitante da baixa permeabilidade pneumática é exacerbado pela baixa pressão de vapor e heterogeneidade do solo.

2.5.2 Fluxo de álcool ou co-solvente

A técnica com fluxo de álcool ou co-solvente envolve o bombeamento de um ou mais solventes, em pequenas concentrações ou em até 80%, através das zonas de DNAPL para remoção por dissolução e/ou mobilização. Os álcoois são os solventes mais comumente usados embora, em princípio, poderia ser usado qualquer solvente orgânico.

O fluxo de álcool e co-solvente proporciona um aumento na solubilidade dos compostos orgânicos hidrofóbicos em decorrência da adição do solvente à água e da redução da tensão interfacial. Numerosas pesquisas têm demonstrado a habilidade dos solventes tais como os álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, propanol) no aumento da solubilidade de compostos orgânicos em água.

A maioria dos compostos NAPL encontrados nas zonas de prioridade do DOE são prontamente solúveis em mistura de água e álcool, fato que atesta a potencialidade deste método de remediação.

À medida que a solubilidade do NAPL aumenta, por exemplo, pelo aumento da concentração de álcool em uma mistura álcool-água, a tensão interfacial entre o NAPL e a água decresce. Se o sistema é planejado de modo que haja total miscibilidade com o solvente, a tensão interfacial cai a zero.

Um sistema típico consiste em dispositivos de injeção e extração para promover um fluxo eficiente na zona afetada, conforme ilustrados na Figura 2.3. Poços horizontais, valas e outros sistemas de condução podem também ser usados. Controle hidráulico ou barreiras de contenção devem ser usados para reter a inundação do solvente.

A solução efluente produzida nos poços de extração contém água, solvente e contaminantes e deve ser tratada antes da reinjeção ou descarte. A reciclagem do solvente é condição necessária para que o processo seja viável economicamente.

A USEPA relata várias experiências em campos de remediação usando inundação com solvente, a maioria das quais envolvendo LNAPLs. O principal mecanismo de recuperação foi por dissolução. Ao que parece, estas tecnologias

apresentam-se mais efetivas para solventes clorados e outros DNAPLs com facilidade a serem dissolvidos.

Para qualquer tecnologia de inundação ser eficiente, todo o volume de solo contaminado deve ser efetivamente alcançado pela solução de tratamento; No método com solvente, os volumes devem ser circulados nos múltiplos poros. A condição de circulação nos múltiplos poros restringe a aplicação para sítios com condutividade hidráulica adequada para permitir bombeamento de grandes volumes.

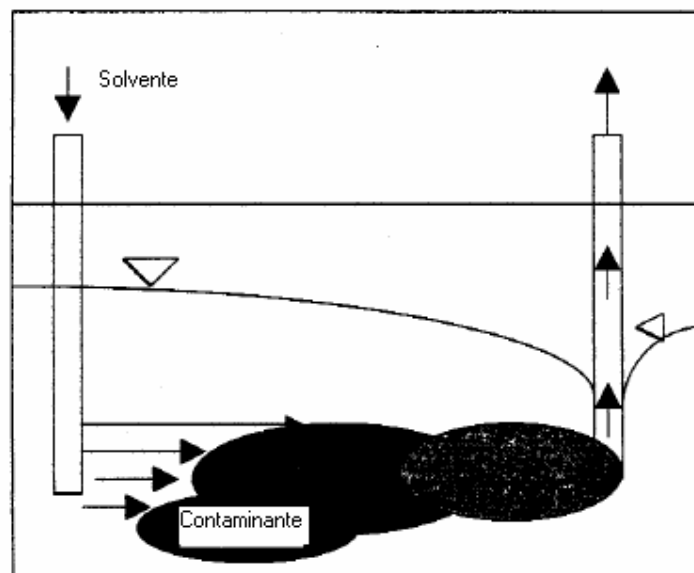


Figura 2.3 – Diagrama do processo para um sistema de fluxo de solvente (N.R.C., 2000).

Como em todas as tecnologias de fluxo, heterogeneidades no sítio diminuirão a eficiência de extração. O que se observa em meios heterogêneos, é que algumas áreas são pobremente varridas pela solução de solvente. Tais sítios, portanto, requerem longos tempos de tratamento e grandes volumes de solução.

Outros problemas associados a esta técnica estão relacionados às grandes quantidades de volumes de solvente usados e ao volume ainda maior do fluido extraído que deve ser tratado.

A diminuição da tensão interfacial produzida pela adição do solvente pode criar um problema extra, representado pela mobilização dos DNAPLs no sentido de penetração em áreas anteriormente limpas. A quantidade que a tensão interfacial diminui e os riscos envolvidos dependem na hidrogeologia do sítio. O risco deve ser avaliado para cada caso.

São vantagens do processo de remediação com solvente a simplicidade dos princípios químicos envolvidos, a eficiência no uso de álcoois, visto que não são adsorvidos significativamente, e a possibilidade de remoção de DNAPLs presentes em regiões de saturação muito alta.

2.5.3 Fluxo de água enriquecida com surfactante

A remediação de sítios contaminados com NAPLs usando surfactantes envolve a injeção para dentro da zona contaminada de uma solução composta por água e surfactante. A remoção se dá através da combinação de dissolução e deslocamento. A importância relativa da dissolução comparada com o deslocamento pode ser controlada pela adequada formulação da solução surfactante. (GRASSO et al., 2001)

A técnica está fundamentada em duas propriedades bem conhecidas dos surfactantes: capacidade de diminuição da tensão interfacial e capacidade de aumentar a solubilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos.

Quando presentes em concentrações suficientes, as moléculas do surfactante formam agregados orientados, chamados de micelas. As micelas podem incorporar moléculas hidrofóbicas no seu interior, produzindo um aparente aumento na solubilidade. Uma vez incorporados às micelas, os componentes são transportados como se estivessem solubilizados. A grandeza do aumento da solubilidade (solubilização) depende do contaminante, do tipo e concentração do surfactante.

A tensão interfacial entre NAPLs e água diminui na medida em que aumenta a solubilidade. Visto que as forças de capilaridade diminuem com

diminuição da tensão interfacial, nos sistemas com surfactantes também pode ocorrer mobilização.

Um sistema típico (Figura 2.4) envolve dispositivos e poços de injeção e extração, projetados para varrer a zona de DNAPL. Controles hidráulicos ou paredes de contenção retêm a solução surfactante. A solução extraída contém água, surfactante, contaminantes e outros aditivos e deve ser tratada antes do descarte final. Após extração, o surfactante pode ser separado dos constituintes e reusado.

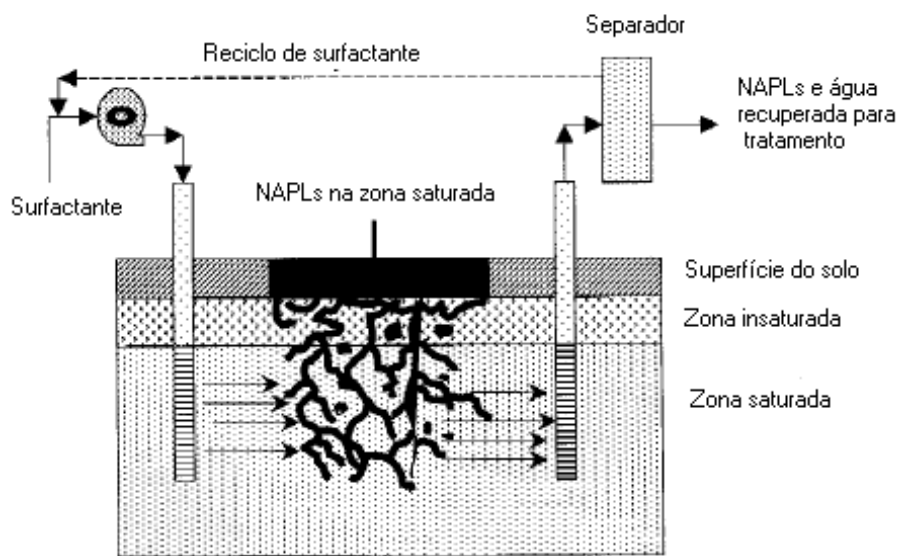


Figura 2.4 – Diagrama típico de um processo de remediação usando surfactantes (N.R.C., 2000).

Para uma seleção apropriada dos surfactantes é preciso considerar alguns fatores como: performance do sistema, toxicidade, biodegradabilidade, reações químicas possíveis com constituintes da água e potencial de sorção.

Em princípio, a performance desses sistemas é similar aos dos sistemas que utilizam co-solventes. São relatados vários estudos na remoção de derivados de petróleo, incluindo misturas complexas de combustíveis, TCE e outros solventes clorados, indicando remoção de até 96% da concentração inicial do contaminante (MULLIGAN et al., 2001b).

Unidades de baixa permeabilidade, áreas heterogêneas e contaminantes insolúveis podem impor limitações ao método. Heterogeneidades implicam em distribuição desigual da solução dentro da zona de tratamento, resultando em grandes tempos de tratamento requeridos e uso de grandes volumes de solução. Formações de baixa permeabilidade podem requerer também grande tempo de tratamento e a circulação da solução surfactante através de tais formações pode se tornar impraticável.

As vantagens dos processos de remediação com surfactantes são:

- possibilidade de uma remoção rápida e quase completa de DNAPLs em unidades homogêneas de moderada a alta permeabilidade;
- muitos surfactantes são compostos prontamente biodegradáveis, portanto, a tecnologia não encontra resistência por parte das agências ambientais quanto a sua implementação;
- O fluxo de surfactante pode ser realizado por um equipamento convencional de bombeamento, logo os custos com equipamentos são relativamente baixos;
- A tecnologia não é sensível a parâmetros operacionais tais como velocidade de fluxo e concentrações.

2.5.4 Oxidação in-situ

Os sistemas de oxidação in-situ trabalham injetando um composto oxidante na zona-fonte de NAPLs. Os contaminantes são destruídos através de reação química com o oxidante. O sistema extrai o excesso de oxidante (se existir) e então um fluxo de água é injetado através da zona de tratamento. Permanganato de Potássio e Peróxido de hidrogênio são os compostos mais aplicados como oxidantes nesses sistemas.

O processo é baseado na capacidade de um oxidante forte destruir compostos orgânicos. Virtualmente, todos os contaminantes orgânicos podem ser oxidados a dióxido de carbono e água, sob condições oxidantes suficientemente fortes.

Oxidação é um processo não específico: todos os compostos do sistema que podem ser oxidados por um dado produto irão reagir (incluindo a matéria orgânica do solo), aumentando o volume requerido de reagente. Reações redox são também afetadas pelo pH da solução, requerendo condições ácidas para efetiva oxidação em alguns casos.

A reação do permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio injetados nas zonas-fontes de derivados de petróleo produz dióxido de carbono e água, adicionados de cloretos e outros subprodutos. A grandeza da reação e os produtos finais são determinados pela combinação dos reagentes usados, os contaminantes presentes e o tempo.

Permanganato de potássio ou qualquer outro reagente persistente deve ser lavado por inundação da zona de tratamento com água após a oxidação estar completa. Peróxido de hidrogênio se decompõe espontaneamente em água, com uma meia vida da ordem de horas, portanto a extração do excesso desse oxidante não é requerida.

Quanto às limitações, testes de laboratório indicam que o permanganato de potássio é eficiente para oxidação de PCE e TCE, mas não para a destruição de compostos clorados sem duplas ligações. Além do que, fortes agentes oxidantes reagirão com qualquer composto oxidável, portanto esse tratamento não é aplicável em solos ricos em matéria orgânica porque o alto conteúdo orgânico irá aumentar a quantidade de reagente requerido.

Por outro lado, o uso do peróxido de hidrogênio é mais efetivo sob condições ácidas. Solos com grande quantidade de carbonatos de cálcio ou outros compostos pode tornar a manutenção do pH apropriado difícil, se não impossível. Adicionalmente, peróxido de hidrogênio tem um tempo de vida útil limitado, portanto só pode ser tratado um volume que possa ser alcançado em poucas horas.

E ainda, como esta tecnologia requer um escoamento do reagente por toda a zona contaminada, baixa permeabilidade e heterogeneidades limitam a performance, à semelhança do que ocorre em todas as tecnologias de fluxo.

Várias publicações reportam o uso de agentes oxidantes para remoção de compostos orgânicos do solo. Além das aplicações tradicionais com permanganato de potássio ou peróxido para degradação de NAPLs (SCHNARR et al.,1998; KONG et al., 1998; TIBURTIUS et al.,2005) há também trabalhos recentes que indicam o uso do ozônio para remoção de PAHs (LEE e KIM, 2002).

2.5.5 Injeção de vapor d'água

Vapor d'água é injetado para dentro da unidade contaminada com objetivo de mobilizar e volatilizar contaminantes incluindo DNAPLs e LNAPLs. Vapor condensado e contaminantes são recuperados nos poços de extração. A Figura 2.5 apresenta um esquema do processo de tratamento por injeção de vapor. Uma variante desse sistema de injeção usa água quente com o objetivo de mobilizar os contaminantes através da redução de viscosidade, aplicada comercialmente para a recuperação de resíduos de óleo. Uma outra variante desse processo combina injeção de vapor com aquecimento elétrico direto, aplicável nos solos de baixa granulometria.

A injeção de vapor promove a recuperação de contaminantes através de vários mecanismos. Contaminantes com pontos de ebulição mais baixos que o do vapor injetado, serão volatilizados. As pressões de vapor dos contaminantes com maior ponto de ebulição aumenta grandemente devido ao aumento da temperatura, promovendo a volatilização. Finalmente, os aumentos de temperatura baixam as viscosidades dos NAPLs, provocando deslocamento.

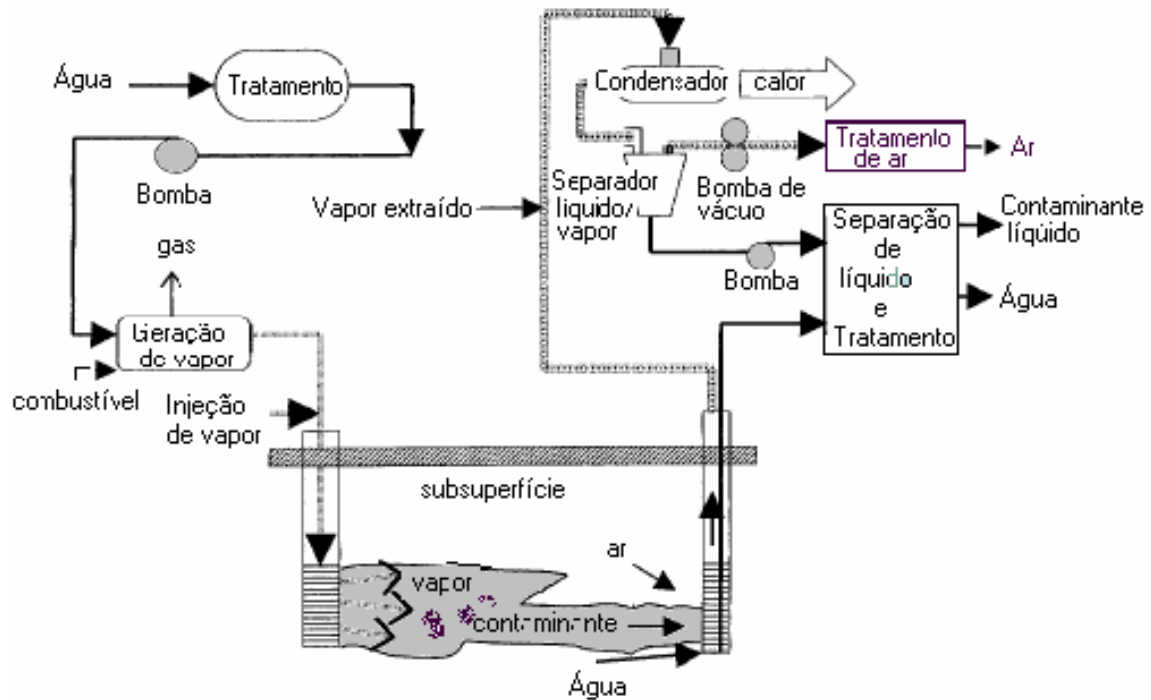


Figura 2.5 - Diagrama típico de um processo de remediação usando injeção de vapor.(N.R.C., 2000)

O processo real para a recuperação de NAPLs é complexo. Compostos voláteis entram na fase vapor e migram, afastando-se dos poços de injeção, em direção das regiões mais frias. Ocorre condensação da fronteira térmica, criando um banco de contaminante em frente do fluxo de vapor. Mobilização também pode ocorrer como resultado da diminuição da tensão interfacial. A contribuição relativa da volatilização, condensação e deslocamento depende dos contaminantes, condições do sítio e parâmetros operacionais.

Sistemas combinados de injeção de vapor e aquecimento elétrico são reportados, demonstrando o uso desta técnica para tratamento de solos finamente

granulosos contaminados com gasolina, óleo combustível e outros compostos DNAPLs.

Testes de campo têm demonstrado que injeção de vapor pode efetivamente remover hidrocarbonetos de petróleo. Grandes quantidades têm sido removidas de modo relativamente rápido. Seja ressaltado, entretanto, que baixas permeabilidades e heterogeneidades conduzem à baixa eficiência do processo e aumentam a quantidade de contaminação remanescente após tratamento.

2.5.6 Aquecimento elétrico

Uma variedade de métodos de aquecimento elétrica pode ser usada para aquecer solos contaminados com o objetivo de volatilizar e extrair os contaminantes. Como descrito anteriormente, aquecimento pode ser acoplado com SVE ou injeção de vapor. Os métodos de aquecimento incluem aquecimento com resistência (Efeito Joule), aquecimento com microondas e com rádio-freqüência. Em cada caso, energia elétrica é aplicado ao solo para produzir calor. Há um aumento da volatilidade dos contaminantes e pode induzir a ebulição da água subterrânea, formando vapor. Os contaminantes são direcionados para o exterior da zona-fonte por uma combinação de volatilização e transporte térmico induzido da fase vapor. DNAPLs serão volatilizados se o solo for aquecido a temperaturas próximas a sua temperatura de ebulição e podem ser mobilizados em decorrência da redução de viscosidade à medida que os líquidos são aquecidos.

Os métodos usados para aquecimento de solos contaminados incluem:

- **Aquecimento com resistência elétrica (efeito Joule)** - envolve a inserção de eletrodos no terreno e passagem de corrente elétrica alternada através da água e solo entre os eletrodos. O grau de aquecimento depende da corrente e da resistência da unidade. Como geralmente as pedras não são condutoras, a corrente flui principalmente através da umidade do solo ou dos lençóis freáticos. A técnica é, portanto, bem adequada a solos finamente granulosos, os quais tipicamente

possuem um alto teor de umidade, embora o transporte de vapor possa limitar a extração do contaminante.

- **Aquecimento do solo em seis fases** – é uma variante do sistema de aquecimento com resistência elétrica, diferenciando-se pela maneira como a corrente alternada é aplicada ao solo. As vantagens do aquecimento com seis fases são a maior uniformidade na distribuição de calor devido à separação da energia elétrica em seis fases e a capacidade de usar a corrente convencional trifásica como fonte.
- **Aquecimento com rádio-freqüência** –usa um campo elétrico criado pela inserção de antenas na zona de tratamento e excitação do solo com freqüências determinadas (6,68-40,68 MHz). A tecnologia tem provado ser capaz de aquecer solos de baixa permeabilidade a temperaturas superiores a 150°C.

Os métodos térmicos trabalham bem em solos de fina granulometria, os quais dificilmente podem ser tratados por outros métodos. Em contrapartida, as tecnologias de aquecimento isoladamente não recuperam contaminantes e precisam estar associadas a outras tecnologias, tipicamente SVE, o que representa uma limitação. As limitações da tecnologia combinada podem aumentar a partir da dificuldade de recuperação total dos vapores mobilizados. E ainda, compostos com baixas volatilidades não serão tratados eficientemente.

A performance dos sistemas SVE com aquecimento tem sido testada, mostrando alta eficiência na remoção de compostos orgânicos como gasolina, com menos de 12 átomos de carbono por molécula, mas não há remoção das frações voláteis mais pesadas.

2.5.7 Vitrificação in-situ

Vitrificação in-situ (ISV) é uma técnica de imobilização e destruição designada para tratar solos e outros meios contaminados com compostos orgânicos, inclusive NAPLs, metais pesados e compostos radioativos.

Os solos são aquecidos até a fusão pela aplicação de uma corrente elétrica alternada entre os eletrodos localizados no terreno. As temperaturas podem exceder 1.700°C, nessas temperaturas, compostos orgânicos ou são volatilizados ou são destruídos. Uma vez que a zona alvo é fundida, é promovido um resfriamento, formando um monólito de vidro que é relativamente resistente à lixiviação.(MULLIGAN, 2001a)

A tecnologia ISV foi desenvolvida para imobilizar isótopos radioativos, e tem sido empregada prioritariamente para este propósito. O objetivo do uso de ISV no tratamento de compostos orgânicos é sua destruição pelas elevadas temperaturas produzidas durante o processo.

As aplicações desse método demonstram eficiência no tratamento de sítios contaminados com diversos produtos, entre eles dioxinas, pesticidas e herbicidas, metais pesados, compostos orgânicos voláteis (VOC) e semivoláteis (SVOC), e PCB (fenil-cloro-benzeno). Para este último, foi reportado a destruição de 99,9% do contaminante (N.R.C.,1999).

Uma vantagem significativa do ISV é a capacidade de tratar matrizes geológicas complexas contendo misturas de contaminantes, incluindo orgânicos e radionuclídeos em uma única etapa. Depois de resfriadas, as massas vitrificadas podem servir como fundação para vários tipos de construção, acrescentando uma larga variedade de usos para a área tratada.

2.5.8 Biorremediação in-situ

A biorremediação envolve a quebra de contaminantes in-loco, através de reações mediadas biologicamente. A biorremediação pode envolver uma ação não direta para estimular a degradação natural (método conhecido como atenuação natural monitorada) ou pode envolver a adição de um receptor de elétron (por exemplo, oxigênio), nutrientes, e/ou uma fonte adicional de carbono (método conhecido como biorremediação in-situ). Embora contaminantes orgânicos possam ser degradados a dióxido de carbono, água e os íons componentes, as reações de biodegradação não são completas.

É certo que a biodegradação dos contaminantes orgânicos ocorre espontaneamente, em lenta velocidade nos lençóis freáticos e solos, sob condições aeróbicas e anaeróbicas, se os fatores ambientais são favoráveis ao crescimento microbiano. Muitas das pesquisas e desenvolvimento recentes nesta área têm se direcionado à determinação de quais fatores ambientais controlam a velocidade de biorremediação, bem como para o desenvolvimento de métodos de controle e ajuste desses fatores para aumentar ou otimizar tal velocidade.

As reações de biodegradação normalmente envolvem ou uma oxidação ou uma redução do contaminante e, portanto envolvem um oxidante (receptor de elétron) e um redutor (doador de elétron) um dos quais pode ser o próprio contaminante. Os compostos que servem como doadores ou receptores de elétrons nas reações de biodegradação são chamados de substratos primários.

Muitos compostos orgânicos podem servir como substratos primários; os microrganismos os usam como fonte de carbono e obtêm energia através do seu metabolismo. Um receptor de elétrons é requerido para tais reações. Oxigênio é o mais comumente utilizado; na sua ausência, nitrato, sulfato, manganês e ferro também podem servir como receptores de elétrons. Embora a degradação aeróbica (em presença de oxigênio) seja altamente eficiente no tratamento de hidrocarbonetos, como também de alguns solventes clorados e metabólitos dos solventes clorados, muitos componentes DNAPL resistem à degradação aeróbica.

Na prática, biorremediação in-situ é implementada pela introdução de nutrientes, tipicamente nitrogênio e/ou fontes de fósforo, ar ou outras fontes de oxigênio; e substratos orgânicos facilmente degradáveis podem servir como fonte de energia para os microrganismos endógenos. Os tipos de aditivos vão determinar qual processo microbial aeróbico (oxidação) ou anaeróbico (decloração redutiva) estará ativo. Em alguns sistemas tem sido usado bio-aumento, ou seja, a introdução de microrganismos selecionados não endógenos, dentro do subsolo para degradar contaminantes orgânicos específicos. De maneira geral, contudo, não se tem relatado benefícios atribuídos ao bio-aumento. A representação esquemática de um processo típico de biorremediação pode ser vista na Figura 2.6.

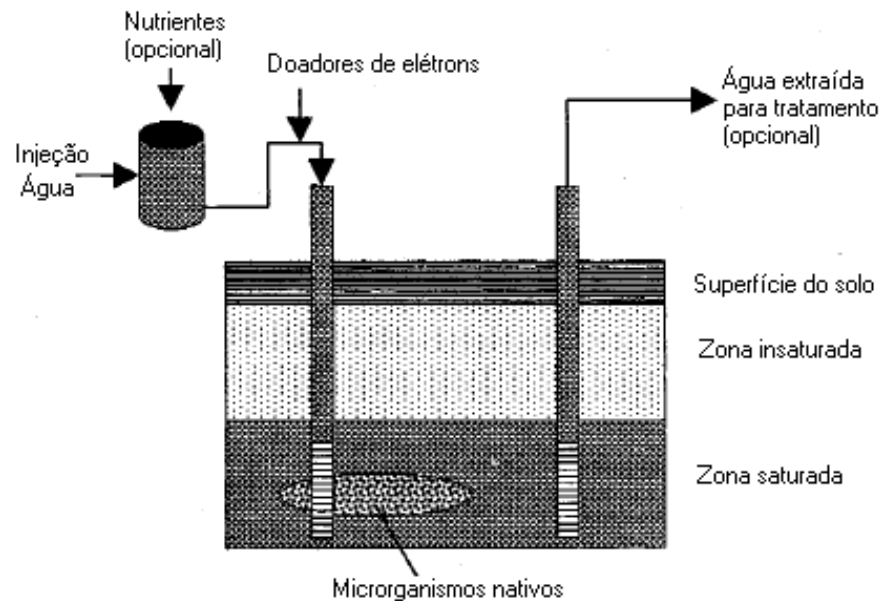


Figura 2.6 - Diagrama típico de um processo de biorremediação (N.R.C., 2000).

Vários sistemas comerciais têm sido implementados e adicionados aos numerosos campos tratados e projetos demonstrativos. Numerosas publicações demonstram a possibilidade do tratamento biológico para os mais diferentes tipos de contaminantes, entre os quais hidrocarbonetos, resíduos de petróleo, solventes clorados (DCE, TCE, PCE), com eficiências relatadas de até 95% de redução da concentração inicial do contaminante (Ground Water and soil Cleanup: improving management of Persistent Contaminants, 1999).

Por outro lado, biorremediação in-situ tem várias limitações. Uma limitação é o fato de que a biorremediação só ocorre em fase aquosa, portanto, a remediação direta não é aplicável para fontes contendo NAPLs em fase livre. Adicionalmente, a decloração de hidrocarbonetos altamente clorados produz metabólitos que, se não forem autodegradáveis, são mais móveis que o composto tóxico original. A biorremediação in-situ também é limitada pela dificuldade na distribuição de nutrientes e receptores ou doadores de elétrons para zonas heterogêneas ou com baixa permeabilidade. Outra possível limitação se refere aos custos do trabalho e manutenção dos sistemas que requerem longo tempo de tratamento.

2.5.9 Fitorremediação

Fitorremediação envolve o uso de plantas para remover, conter ou tornar inofensivos contaminantes ambientais. Essa definição se aplica a todos os processos biológicos, químicos e físicos que são influenciados por plantas e que ajudam na remoção de substâncias contaminantes.

As plantas podem ser usadas na remediação de sítios para mineralizar e imobilizar compostos orgânicos tóxicos na região das raízes e para acumular e concentrar metais e outros compostos inorgânicos do solo dentro dos brotos, acima da superfície.

Embora a fitorremediação seja um conceito relativamente novo no gerenciamento de resíduos, técnicas, habilidades e teorias desenvolvidas através da aplicação das tecnologias agro-econômicas bem estabelecidas são facilmente transferíveis. O desenvolvimento de plantas para restauração de sítios contaminados requer multidisciplinaridade das pesquisas, com suporte de agrônomos, toxicologistas, bioquímicos, microbiologistas, especialistas em controle de pragas, engenheiros e outros especialistas.

As tecnologias de fitorremediação podem ser desenvolvidas para diferentes aplicações de descontaminação ambiental, sendo classificadas em três tipos:

- **Fitoextração** – usa plantas hiperacumulativas para transportar contaminantes (tipicamente, metais) do solo e concentrá-los dentro das raízes e brotos superficiais que podem ser colhidos.
- **Fitoestabilização** – usa plantas para limitar a mobilidade e biodisponibilidade de metais em solos. Idealmente, as plantas fitoestabilizadoras devem ser capazes de tolerar altos níveis de metais e imobilizá-los no solo por sorção, precipitação, complexação ou redução da valência dos metais.
- **Rizofiltração** – usa raízes de plantas para absorver, concentrar e precipitar metais de rejeitos aquosos. São utilizadas plantas terrestres, ao invés de

plantas aquáticas, porque estas desenvolvem sistemas de raízes mais longas e fibrosas, cobertas com pêlos, apresentando áreas superficiais extremamente grandes.

Potencialmente, o método pode ser usado para tratar contaminantes em fase dissolvida. São relatadas poucas experiências no tratamento de metais e na possível remoção de solventes clorados dissolvidos. Embora as aplicações ainda estejam nos estágios iniciais de desenvolvimento, a USEPA incluiu a fitorremediação como uma das quatro mais promissoras tecnologias para o tratamento de solos in-situ, por apresentar baixos custos e boa eficiência sob condições controladas (USEPA, 1997).

São previstas algumas limitações para essa técnica: os melhores sítios são aqueles com baixo conteúdo de metal disperso e nos quais o solo venha a comportar o crescimento das plantas; as aplicações ficam limitadas à profundidade da zona das raízes; e é requerido um longo tempo para a remediação, comparando-se com outras tecnologias.

2.6 OS SISTEMAS ELETROCINÉTICOS

Conforme já mencionado, uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos tem sido utilizada na remoção de hidrocarbonetos de petróleo de solos contaminados. No entanto, longos períodos de tempo e altos custos estão normalmente associados com a grande maioria das tecnologias. Além destes fatores, as dificuldades de transporte através do meio subsuperficial é empecilho à aplicação da maioria das técnicas existentes.

Diante dessas dificuldades dos processos tradicionais, os sistemas de tratamento eletrocinéticos apontam como a única opção viável na remediação de aquíferos com características hidrogeológicas complexas.

Os sistemas de tratamento eletrocinéticos usam um potencial de corrente elétrica direta, aplicado através de eletrodos inseridos na zona de tratamento. Campos elétricos, bem como processos de transferência de elétrons têm sido usados para o tratamento de solos e águas subterrâneas contendo poluentes orgânicos ou inorgânicos.

Esse processo mobiliza contaminantes mas não os destrói. Os contaminantes devem ou ser recuperados nos eletrodos ou o processo deve ser acompanhado por um método de tratamento in-situ.

A técnica geral tem sido chamada de eletrorreclamação, purga eletrosmótica, eletrorremediação, eletrorrestauração ou processamento eletrocinético em vários contextos, e tem sido usada para extrair radionuclídeos, metais, e alguns tipos de rejeitos orgânicos de solos saturados ou insaturados, lamas e sedimentos.

Virkutyte et al. (2002) relacionam as principais vantagens da remediação eletrocinética sobre as técnicas convencionais:

- O sistema eletrocinético não reconhece as limitações oferecidas por solos de fina granulometria, com baixa condutividade hidráulica, fatores que inviabilizam a biorremediação in-situ ou o tratamento químico;
- Nos sistemas eletrosmóticos não é produzida canalização, ocorrência comum nos sistemas de remediação com fluxos de líquidos;

- O sistema é efetivo para solos de baixa permeabilidade;
- Íons metálicos podem ser recuperados em forma utilizável, isto é, depositados no cátodo ou como compostos concentrados;
- O tratamento pode ser conduzido com mínima interrupção nas atividades do sítio;
- Este método é adequado para combinação com outras técnicas, tais como bombeamento, extração ou biorremediação.

Em 1997, um estudo preparado pela agência americana EPA, listou todas as empresas que na época estavam trabalhando com novas tecnologias de remediação de solos. Um grande destaque foi dado para os processos eletrocinéticos. O estudo distingue duas categorias de tecnologias eletrocinéticas:

- 1. Tecnologias de remoção intensificada** – uso do transporte eletrocinético de contaminantes na direção de eletrodos polarizados, visando criar regiões de alta contaminação para subsequente remoção e tratamento ex-situ. Técnica aplicável para muitos metais.
- 2. Tratamento sem remoção** – Transporte eletrosmótico de contaminantes através de zonas de tratamentos localizadas entre os eletrodos. Técnica aplicável para espécies orgânicas e metais, desenvolvida para formações argilosas.

Das pesquisas desenvolvidas para a implantação de um processo eletrosmótico comercial, somente o LASAGNA™, baseado no tratamento sem remoção, logrou êxito. Patenteado pela Monsanto, o sistema já se encontra em aplicações de campo (ROULIER et al., 2000).

2.6.1 - Aspectos teóricos

O primeiro fenômeno eletrocinético foi observado no início do século XIX, quando Reuss aplicou uma corrente direta a uma mistura de argila e água. Contudo, Helmholtz e Smoluchowski foram os primeiros cientistas a propor uma teoria

tratando da velocidade eletrosmótica ou eletroforética de um fluido e o potencial zeta (ζ) sob um dado gradiente elétrico imposto:

$$\mu_{EO} = \frac{\omega\zeta}{\mu} \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (2.1)$$

μ_{EO} - velocidade eletrosmótica;

ω - constante dielétrica do fluido no poro;

μ - viscosidade do fluido

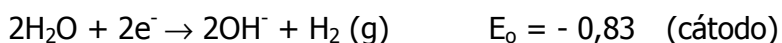
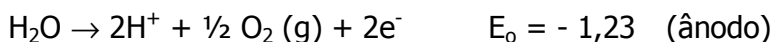
$\frac{\partial\phi}{\partial x}$ - gradiente elétrico

Quando campos elétricos DC são aplicados em solos contaminados via eletrodos colocados no terreno, ocorre migração de íons carregados. Íons positivos são atraídos para o cátodo, carregado negativamente e íons negativos movem-se para o ânodo, carregado positivamente. Está provado experimentalmente que espécies não iônicas também são transportadas, juntamente com o fluxo de água induzido pela eletrosmose.

A direção e quantidade do movimento do contaminante são influenciadas pela concentração do poluente, tipo e estrutura do solo, a mobilidade dos íons contaminantes, a química interfacial e a condutividade da água contida nos poros do solo..

O tratamento eletrocinético do solo reveza-se em vários mecanismos interagentes, incluindo advecção, que é gerada pelo fluxo eletrosmótico e por gradientes hidráulicos aplicados externamente, difusão da fronteira ácida ao cátodo e migração de cátions e ânions em direção ao respectivo eletrodo.

A reação dominante e mais importante de transferência de elétrons que ocorre nos eletrodos durante o processo eletrocinético é a eletrólise da água:



Os íons hidrogênio produzidos diminuem o pH perto do ânodo. Ao mesmo tempo, um aumento na concentração do íon hidróxido causa um aumento no pH

perto do cátodo. No ânodo, o pH pode cair abaixo de 2 e pode aumentar no cátodo para valores acima de 12, dependendo da corrente total aplicada. A fronteira ácida é carregada em direção ao cátodo por migração elétrica, difusão e advecção, resultando na dessorção dos contaminantes do solo.

O principal objetivo da remediação eletrocinética é provocar a migração de contaminantes através da imposição de um campo elétrico, via eletrosmose, eletromigração e eletroforese. Esses três fenômenos estão sumarizados a seguir.

- **Eletrosmose** – é o movimento da umidade do solo sob um gradiente elétrico, partindo do ânodo para o cátodo como em uma célula eletrolítica.
- **Eletromigração** – é o transporte de íons e íons complexos ao eletrodo de carga oposta.
- **Eletroforese** – é o transporte de partículas carregadas ou colóides sob a influência de um campo elétrico. Contaminantes hidrofóbicos ligados a uma matéria móvel em particular, podem ser transportados dessa maneira.

Os três fenômenos eletrocinéticos mencionados poderão ocorrer durante a remediação eletrocinética do solo. Vane e Zang (1997) explicam que o grau em que cada processo ocorrerá depende das propriedades do solo e do poro, incluindo o grau de saturação, força iônica e tipos de íons ou partículas carregadas presentes no meio, pH do fluido no poro, temperatura, porosidade do solo, composição do solo (% de argila, tipo de argila, etc) e o potencial zeta das partículas do solo (potencial eletrostático da superfície). A Figura 2.7 mostra de forma esquemática como ocorrem a eletrosmose, eletromigração e eletroforese.

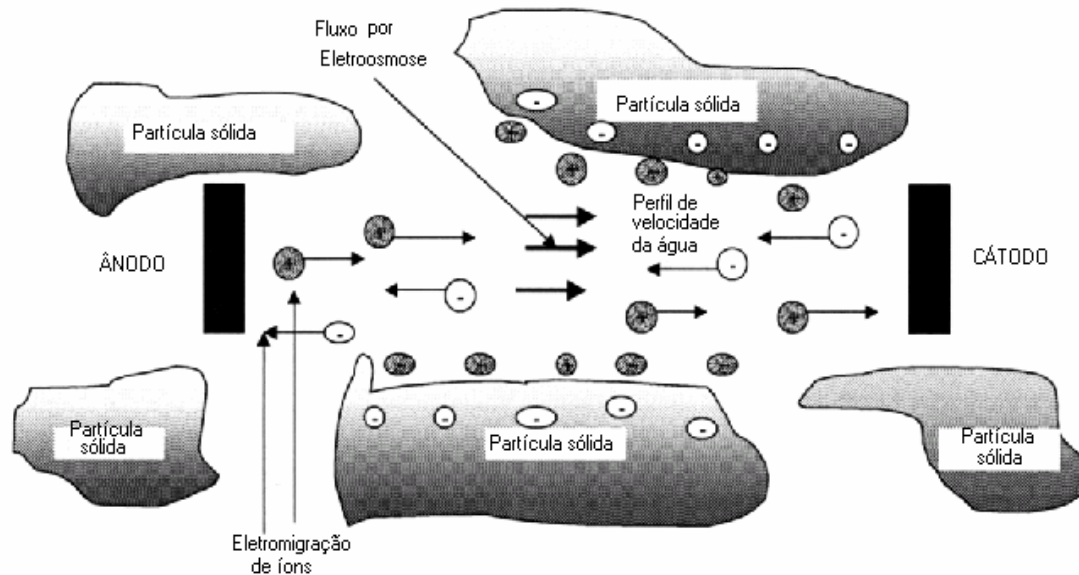


Figura 2.7 – Representação esquemática dos principais fenômenos observados nos processos de remediação eletrocinética.

Os fenômenos ocorrem quando o solo é carregado com corrente elétrica direta de baixa voltagem. O processo pode ser aprimorado pelo uso de surfactantes ou reagentes para aumentar as taxas de remoção de contaminantes nos eletrodos. Após sua migração aos eletrodos, os contaminantes podem ser removidos por eletrodeposição, precipitação, co-precipitação, bombeamento próximo ao eletrodo, ou complexação com resinas trocadoras de íons.

A eletromigração acontece quando espécies inorgânicas ionizadas altamente solúveis, incluindo cátions metálicos, cloretos, nitratos e fosfatos estão presentes na umidade do solo. A remediação eletroquímica é um método ímpar, porque pode ser eficaz até em solos de baixa permeabilidade.

Outros mecanismos que afetam grandemente o processo eletroquímico de remediação são eletrosmose, juntamente com sorção, reações de precipitação e dissolução.

A predição do tempo de descontaminação é de grande importância, visando estimar o possível consumo de energia e descartar a ocorrência de fluxo eletrosmótico reverso (do cátodo para o ânodo).

Em resumo, as variáveis que têm impacto na eficiência da remoção de contaminantes dos solos são:

- processos químicos nos eletrodos;
- quantidade de água do solo;
- tipo e estrutura do solo;
- saturação do solo;
- pH e gradientes de pH;
- tipo e concentração de produtos químicos no solo;
- Densidade de corrente aplicada.

2.6.2 Processos de transporte e reações no meio poroso

Vários autores têm tentado descrever matematicamente o comportamento dos processos eletrocinéticos para remediação de solos. Uma dificuldade comumente reportada é a dependência do fluxo migracional com vários fatores, inclusive particularidades geológicas dos sítios e características específicas dos contaminantes. A grande maioria dos trabalhos publicados nesta área aborda a remediação de metais (LUI e CHOI, 1995; YU e NERETNIEKS 1996, POMÈS et al., 2001; WU et al., 2000), poucos se entremetem no estudo dos compostos orgânicos (RÖHRS et al., 2001).

Para descrever o transporte das espécies sob um campo elétrico, é comum estabelecerem-se as seguintes considerações:

- O solo é homogêneo, isotrópico e saturado;
- As propriedades físicas e fisico-químicas do solo são uniformes e constantes com o tempo no estado estacionário;
- Não há eletroforese;

- Todos os fluxos mássicos são funções lineares homogêneas de gradientes hidráulicos, químicos e elétricos;
- Prevaecem condições isotérmicas;
- Toda a voltagem aplicada é efetiva no transporte de fluido e carga;
- O campo elétrico é constante com o tempo.

Sob condições determinadas e como o campo elétrico é geralmente aplicado entre eletrodos planos, a eletrorremediação é normalmente estudada como um processo unidimensional. Logo, em presença de gradientes hidráulico, químico e elétrico, o fluxo mássico total de determinada espécie por unidade de área do meio poroso recebe as seguintes contribuições de transporte:

1. Adveção determinada por pressão hidráulica

O fluxo mássico advectivo (J) é proporcional à velocidade de Darcy(v) do fluxo de adveção e à concentração iônica (C):

$$J^v = v \cdot C \quad (2.2)$$

ou, expressando em termos da taxa de transferência de massa (W):

$$W_F = A \cdot v \cdot C \quad (2.3)$$

Onde A é a área da seção transversal e v é a velocidade superficial através do meio, devido ao gradiente de pressão.

2. Dispersão/Difusão

O efeito da dispersão estará presente em qualquer processo de transporte e ocorrem até sem um campo elétrico. O fluxo de massa dispersivo(J^D) de uma espécie sob um gradiente de concentração é expresso pela equação similar à lei de Fick:

$$J^D = -D_L \cdot \nabla C \quad (2.4)$$

onde D_L é o coeficiente longitudinal de dispersão que é função da porosidade (ε) e tortuosidade (τ) do meio e do coeficiente de difusão molecular D_M :

$$D_L = \varepsilon \cdot \tau \cdot D_M \quad (2.5)$$

3. Migração iônica

O fluxo migracional mássico (J^M) é proporcional à concentração do íon e à força do campo elétrico, expressa como o gradiente negativo do potencial elétrico (ϕ):

$$J^M = \tau \cdot \varepsilon \cdot \frac{Z}{|Z|} \cdot \mu \cdot C \cdot \nabla(-\phi) \quad (2.6)$$

A chamada relação de Einstein correlaciona a mobilidade iônica (μ) ao coeficiente de difusão (D_i):

$$\mu = \frac{D_i \cdot |Z| \cdot F}{R \cdot T} \quad (2.7)$$

Nas equações, Z representa a carga iônica, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

4. Eletrosmose

O fluxo mássico eletrosmótico (J^{EO}) é também proporcional à concentração iônica e ao campo elétrico aplicado:

$$J^{EO} = K_{EO} \cdot C \cdot \nabla(-\phi) \quad (2.8)$$

Na equação 2.8, aparece o termo K_{EO} que designa a permeabilidade eletrosmótica, que é uma medida do fluxo de fluido por unidade de área do solo por unidade de gradiente elétrico. O valor de K_{EO} é uma função do potencial zeta da interface solo-fluido intersticial, da viscosidade do fluido, porosidade do solo e permissividade elétrica do solo. Considerando os poros do solo como tubos, o coeficiente de permeabilidade eletrosmótica é dado por:

$$K_{EO} = \frac{\omega \cdot \zeta}{\eta} \cdot \varepsilon \quad (2.9)$$

Enquanto a condutividade hidráulica é significativamente influenciada pelo tamanho do poro e a sua distribuição no meio, o coeficiente de permeabilidade eletrosmótica K_{EO} , de acordo com a teoria de Helmholtz-Smoluchowski (Teoria H-S) é dependente principalmente da porosidade e do potencial zeta. O potencial zeta, por sua vez, é influenciado pelas variações de pH e concentração iônica do fluido intersticial (ALSHAWABKEH, 2001).

5. Eletroforese

A existência de transporte por eletroforese está restrita a aplicações particulares, nas quais há proposital formação de colóides que são movidos sob a influência de um campo elétrico. Nas condições usuais de trabalho, não há transporte de contaminantes por eletroforese.

6. Reações químicas

Vários tipos de reações químicas, induzidas propositamente ou consequência da aplicação do campo elétrico, podem ocorrer durante o processo eletroquímico. Para descrição matemática, geralmente consideram-se que não ocorrem múltiplas reações nem no cátodo, nem no ânodo. Há o domínio de uma única reação em cada eletrodo, ou seja:

$$R_a = R_c = I/F \quad (2.10)$$

Onde R_a = Taxa de reação no ânodo; R_c = taxa de reação no cátodo; I = corrente elétrica através do meio.

Yu e Neretnieks (1996) apresentam as expressões para cinética das reações eletrolíticas da água nos eletrodos:

Evolução de oxigênio do ânodo

$$R_a = 4 \cdot A_a \cdot K_a \cdot C_{Ha}^{-0,5} \cdot \exp \frac{F \cdot E_a}{2 \cdot R \cdot T} \quad (2.11)$$

Evolução de hidrogênio no cátodo

$$R_c = 2 \cdot A_c \cdot K_c \cdot C_{Hc}^{-0,5} \cdot \exp \frac{-F \cdot E_c}{2 \cdot R \cdot T} \quad (2.12)$$

Note-se que os sub-índices **a** e **c**, referem-se aos termos relacionados ao ânodo e ao cátodo, respectivamente. Nas equações 2.11 e 2.12, **A** representa a área de contato dos elétrodos, **K** é a constante de reação, C_H é a concentração de hidrogênio na solução adjacente ao eletrodo e **E** é o potencial anódico ou catódico.

7. Adsorção

Em alguns tipos de solos, adsorção é um processo significante que pode influenciar a especiação química e o transporte. A isoterma linear é freqüentemente uma boa aproximação para o equilíbrio de adsorção quando a concentração do adsorbato é muito baixa, como é o caso de contaminantes traço nos solos. A isoterma linear de adsorção é expressa por:

$$q = K_d \cdot C \quad (2.13)$$

onde, **q** é a concentração na fase adsorvida e K_d é a constante de equilíbrio de adsorção.

O fluxo de massa global do sistema é resultado de contribuições várias dentre os mecanismos de transporte citados. Muitas variáveis composicionais e estruturais determinam a parcela de contribuição de cada mecanismo: composição mineral do meio, composição e condutividade do fluido nos interstícios, propriedades eletroquímicas das espécies no fluido, tamanho dos poros, tamanho da partícula e tortuosidade do meio poroso.

2.6.3 O processo eletrosmótico

Componentes orgânicos insolúveis, como hidrocarbonetos de petróleo, são essencialmente não ionizados. A remoção desses produtos utilizando campo elétrico só é possível pelo seu movimento no solo através de eletrosmose do líquido de purga, algumas vezes com água e surfactante para solubilizar os compostos.

A eletrosmose em um solo saturado de água caracteriza-se pelo movimento da água em relação ao solo, impulsionado por um gradiente elétrico ao qual está submetido o sistema. Quando uma corrente direta é aplicada através do meio poroso preenchido com o líquido, há movimentação do líquido em relação à superfície sólida estacionária e carregada. Quando a superfície é negativamente carregada, o líquido flui para o cátodo.

Está comprovado que um excesso de carga negativa existe em todos os tipos de solos. Por exemplo, muitas argilas são polieletrólitos coloidais aniônicos. A densidade de carga superficial aumenta na seguinte ordem:

areia < sedimentos < caulinita < ilita < montimorilonita.

O excesso de carga negativa das argilas minerais é devido a substituições isomórficas desenvolvidas no arranjo durante sua formação. ACAR et al. (1995) apontam também outras causas: imperfeições de ângulo e existência de espécies orgânicas naturais (como ácidos úmicos) na massa do solo.

A interação das espécies no fluido intersticial com uma superfície negativamente carregada promove o alinhamento das espécies iônicas. O excesso de carga negativa no solo resulta na atração e agregação do excesso de cátions próximo da superfície, enquanto o fluido global do poro permanece neutro.

Quando água é adicionada às partículas do solo, estes cátions adsorvidos dissolvem-se na água e tendem a difundirem-se, afastando-se das partículas superficiais para homogeneizar a concentração de cátions no fluido intersticial. Contudo, a tendência de difusão é contrabalançada pela força de atração eletrostática exercida pela superfície negativa do solo. Uma dupla camada é então formada. Nas adjacências da superfície negativa, forma-se uma rígida camada de contra-íons, que é conhecida como a camada de Stern. Outros íons positivos atraídos

pela superfície são repelidos pela camada de Stern. Este equilíbrio dinâmico resulta na formação de uma camada difusa de contra-íons (camada de Gouy), que diminui gradualmente com a distância da superfície.

A superfície negativa e sua atmosfera carregada positivamente produzem um potencial elétrico relativo à solução. O potencial da região entre a camada de Stern e a camada difusa é chamado de Potencial Zeta (ζ).

Quando um campo elétrico é estabelecido, o excesso de cátions próximos à superfície move-se em direção ao cátodo. O movimento dessas espécies e de quaisquer outras associadas a estas, provocam uma tensão que se traduz em força de arraste no fluido dos interstícios. Visto que há usualmente um grande excesso de cátions próximos à superfície, a força resultante e o momento na direção do cátodo, resultam em um fluxo de fluido na mesma direção. Este fluxo do fluido intersticial, resultante do gradiente de potencial elétrico ao longo dos capilares é chamado de eletrosmose.

ACAR et al. (1995) afirmam que, em geral, o fluxo eletrosmótico será máximo ($\approx 10^{-4}$ (cm³/s)/cm²) sob um gradiente elétrico de 1V/cm em argilas de baixa atividade, alto conteúdo de água e baixa concentração de eletrólitos.

Vários experimentos atestam que este processo se aplica bem aos solos finamente granulosos e pode ser usado para remover poluentes solúveis, mesmo que estes não sejam iônicos. As moléculas neutras dissolvidas simplesmente são arrastadas pelo fluxo. Têm sido desenvolvidas técnicas usando eletrosmose, por exemplo, para a remoção de benzeno, tolueno, tricloroetano e m-xileno de argilas saturadas (ACAR et al., 1995)

Experimentos têm determinado a dependência do potencial zeta das partículas carregadas com o pH da solução, força iônica, tipos de espécies iônicas, temperatura e tipo de argilas minerais. Para siltitos e argilas saturadas de água, o potencial zeta é tipicamente negativo, com valores medidos no intervalo de 10-100 mV (VANE e ZANG, 1997).

Se os íons produzidos na eletrólise da água não forem removidos ou neutralizados, eles baixarão o pH do ânodo e aumentarão o do cátodo, acompanhado pela propagação de uma frente ácida para dentro dos poros do solo,

vinda do ânodo e uma frente básica do cátodo. Este processo pode afetar significativamente o potencial zeta do solo (queda do potencial zeta), como também a solubilidade, estado iônico e carga, nível de adsorção dos contaminantes metálicos.

É consenso, portanto, que para se obter resultados eficientes e confiáveis e controle do processo de remediação, é necessário promover um controle contínuo do pH nas vizinhanças dos eletrodos. Uma maneira possível de alcançar isto é através do enxágüe periódico dos eletrodos com água limpa ou utilização de métodos com circulação de eletrólitos (LEE e YANG, 2000).

2.6.4 Considerações operacionais

O sucesso da remediação eletroquímica depende das condições específicas encontradas no campo, incluindo os tipos e quantidade de contaminantes presentes, tipo de solo, pH e conteúdo orgânico.

Para condições in-situ, o sítio contaminado juntamente com os eletrodos nele imersos, formam um tipo de célula eletrolítica. Usualmente, a célula eletrocinética planejada no laboratório consiste de um arranjo de eletrodos, a fluxo aberto, o qual permite a injeção do fluido a ser processado dentro do meio poroso; simultaneamente, água ou uma solução de purga é alimentada continuamente no ânodo para ajudar na remoção das espécies indesejadas por arraste em virtude do efeito eletrosmótico. Posteriormente é feita no cátodo a remoção do fluido contaminado.

Embora haja uma certa controvérsia quanto à colocação dos eletrodos de modo a obter os melhores resultados, está claro que a imposição de um gradiente elétrico, tendo eletrodos inertes, resulta em um fluxo eletrosmótico para o cátodo.

Os eletrodos mais adequados usados com esse propósito podem ser de grafite, platina, ouro e prata. Para estudos em plantas piloto, contudo, é mais apropriado o uso de materiais mais baratos.

Com o objetivo de melhorar o processo eletrocinético de remediação, vários autores recomendam o uso de sistemas de múltiplos ânodos, como é mostrado na Figura 2.8. (VIRKUTYTE et al., 2002).

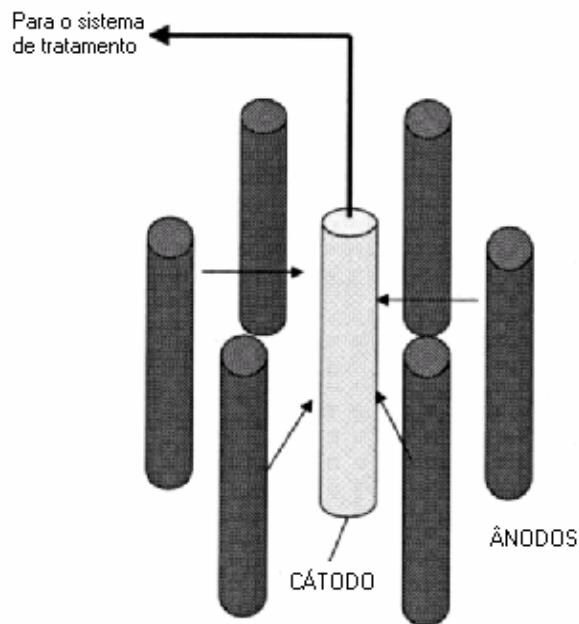


Figura 2.8 – Sistema de múltiplos ânodos.

Quanto ao arranjo adequado dos eletrodos, ALSHAWABKEH (1999) et al. discutem os aspectos práticos e teóricos para aplicações uni e bidimensionais de eletrodos, analisando espaçamento ótimo, tempo e gastos energéticos.

2.7 O PROCESSO LASAGNA™

Vários grupos empresariais americanos se dispuseram a trabalhar em projetos que envolvam a técnica da eletrosmose para a descontaminação de sítios complexos. Destas investidas, o projeto que demonstrou maior aplicabilidade foi o Lasagna, patenteado pela Monsanto e já em uso comercial.

Em 1995, um novo método para remediação eletrocinética de solos in-situ, chamado Lasagna™, foi desenvolvido e implementado no sítio de Paducah, no Kentucky, EUA. A técnica envolve o uso de um campo elétrico para mover contaminantes através de zonas de tratamento no solo.

A Monsanto detém a patente do processo que consiste na localização de zonas de tratamento entre placas de eletrodos para então, usando eletrocinética, promover o movimento de água e contaminantes dentro de tais zonas. O sistema facilita a aplicação da eletrosmose para remoção de contaminantes de solos heterogêneos, de baixa permeabilidade. O processo foi chamado Lasagna™ por causa dos leitos de eletrodos e zonas de tratamento.

Resumidamente, o processo Lasagna™ baseia-se nos seguintes termos:

- A criação de várias zonas permeáveis de tratamento, bem próximas, através de toda a matriz do solo, pela adição de solventes, reagentes catalíticos, soluções reguladoras de pH, agentes oxidantes, etc.
- Aplicação de uma corrente elétrica com o objetivo de transportar contaminantes para dentro das zonas de tratamento criadas.

O processo Lasagna™ apresenta várias vantagens em comparação com outras técnicas. Primeiro, é possível reciclar o efluente do cátodo visando sua volta ao compartimento do ânodo, o que pode favorecer a neutralização do pH. Adicionalmente, o fluxo pode ser revertido por simples inversão de polaridade. A inversão de polaridade promove a múltipla passagem do contaminante através das zonas de tratamento e ajuda a diminuir a possibilidade de não uniformidade de potencial e variações de potencial no sistema.

Dois modelos esquemáticos foram sugeridos para o sistema Lasagna™: configuração horizontal (Figura 2.9) e configuração vertical (Figura 2.10). A formação de fraturas horizontais nos sedimentos devido aos eletrodos horizontais e o sistema de pressão vertical fazem este método especialmente eficiente na remoção de contaminantes de leitos profundos do solo.

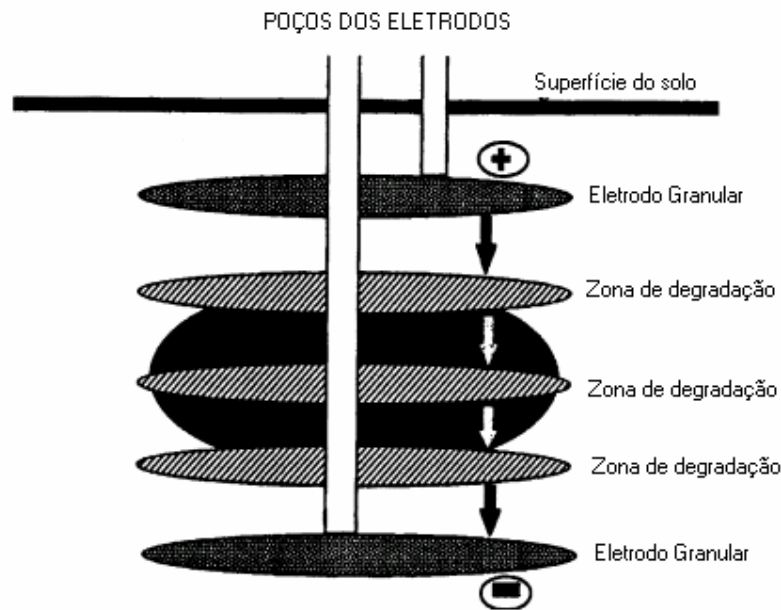


Figura 2.9 – Sistema Lasagna™, configuração horizontal.

Por outro lado, para contaminações superficiais, que não excedam 15 m e em solos não consolidados, a configuração de tratamento vertical é mais apropriada.

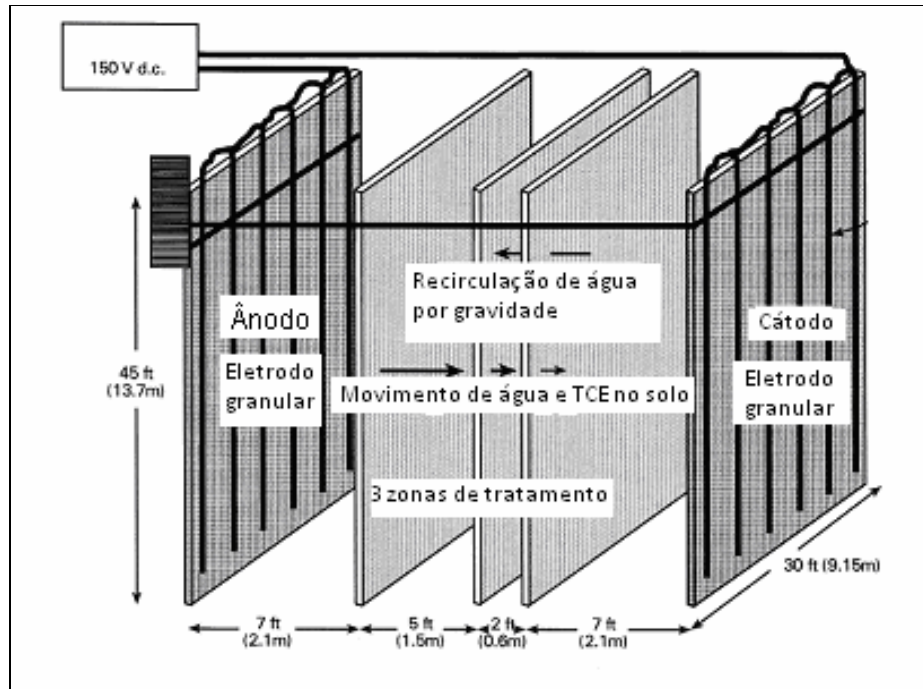


Figura 2.10 - Processo Lasagna™, configuração vertical.

Para aumentar a eficiência do processo, há tentativas de implementação de biorremediação nas zonas de tratamento. Acredita-se que biorremediação juntamente com remediação eletrocinética poderá aumentar significativamente a remoção de metais pesados e outros contaminantes de argilas e outros solos.

A maior desvantagem desse processo está na necessidade de enterrar amplos eletrodos sob o solo. Isto é tecnicamente difícil e limita a profundidade a qual o sistema pode ser implementado.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo da eletrosmose em solos argilosos contaminados pelos compostos orgânicos Tolueno, Xileno e gasolina, os trabalhos de laboratório foram subdivididos nas seguintes etapas:

1. Realização de experimentos com eletrodos de grafite (ânodo e cátodo) visando avaliar a possibilidade do uso desse material na remediação eletrocinética de solos.
2. Execução de ensaios preliminares, sem o contaminante, para observação dos limites desejáveis e/ou plausíveis das variáveis de entrada: tempo de processamento, umidade inicial do solo e intensidade de campo elétrico (ICE),.
3. Estando estabelecidas as condições de investigação quanto às variáveis de entrada, foram realizados experimentos direcionados à avaliação da significância de cada variável e suas interrelações dentro do processo eletrosmótico. Esta etapa encontra-se fundamentada no planejamento experimental. O acompanhamento dos resultados se fez através de medidas de concentração e leitura de pH em posições estratégicas do solo.

As características dos materiais e descrição dos métodos necessários à execução das etapas previstas são relatadas nas seções subseqüentes deste capítulo.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 O solo

O solo utilizado nos experimentos foi obtido pela mistura de argila bentonítica, areia fina e vermiculita. A proporção de mistura de cada material está exposta na Tabela 3.1. Essa composição escolhida tem como base dados bibliográficos que reportam a baixa permeabilidade das argilas, baixa condutividade hidráulica e alta capacidade de adsorção (PUPPALA et al., 1997).

Tabela 3.1 – Composição do solo argiloso usado nos experimentos.

COMPONENTE	% mássica	Dimensão das partículas
Areia fina	47,0	3 mm
Bentonita	48,0	700 mesh (20 μm)
Vermiculita	5,0	Escamas de 3mm

A areia fina foi obtida em fornecedores de material de construção. A bentonita e a vermiculita são originárias da região de Boa Vista – PB e foram gentilmente cedidas pela empresa Bentonit União Nordeste S.A.(BUN), situada no distrito Industrial de Campina Grande-PB.

Para pesagem dos sólidos, utilizou-se uma balança Mettler PC 440, capacidade de 500g, com precisão de leituras 0,001g, fabricada pela Mettler Instruments AG – SUÍÇA.

Argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio. Podem conter ainda outros metais, matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físicoquímico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 μm . A maioria

dos argilominerais é subdividida em função de suas propriedades estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho do material para as mais diversas aplicações .

A argila bentonita é caracterizada pela predominância dos argilo-minerais esmectita, illita e caulinita. No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, é realizada a ativação, pela adição do carbonato de sódio (barrilha) transformando-se a bentonita, naturalmente cálcica em sódica.

Segundo o último levantamento do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, referente ao ano de 2000, as reservas de bentonita de Boa Vista, PB, estão estimadas em 16 milhões de toneladas e a quantidade de bentonita bruta e beneficiada (bentonita sódica) produzida na Paraíba representa 96% da produção nacional.

As empresas mineradoras e beneficiadoras locais de argila bentonita utilizam as cores como guia para as operações de lavra, estoque e beneficiamento. As principais tonalidades observadas são chocolate, verde, bofe, vermelho e branco, embora nas jazidas seja comum a classificação em cores de combinação das principais mencionadas acima.

As propriedades tecnológicas das argilas demonstram uma certa dependência às cores existentes. Gopinath et al. (2003) realizaram um estudo comparativo quanto à composição química de diversas variedades de argilas bentoníticas da Paraíba, no qual observaram que as argilas de cor verde e chocolate geralmente contêm alto teor de esmectita e pouco de impurezas tais como illita e caulinita. Essas argilas também são quimicamente diferentes em que elas contem teor de silício baixo e alumínio alto em relação às outras cores.

Dos Santos et al. (2002) também trabalharam no sentido de caracterizar as argilas bentoníticas da região de Boa Vista-PB. Os resultados numéricos de tais autores para a bentonita da Paraíba e para a vermiculita são apresentados na Tabela 3.2 .

Tabela 3.2 –Características das argilas estudadas.

Argila	Umidade	Teor de carbono	MO	pH	CTC/100 meq
Bentonita–Na	7,62	0,2	0,3	9,8	68,88
Bentonita-Ca	8,5	0,23	0,4	9,0	88,28
Vermiculita	8,33	0,48	0,83	9,4	99,92

Fonte: DOS SANTOS et al., 2002.

Dos Santos et al. (2002) apresentam também a composição percentual em óxidos determinada para as argilas. Seus resultados, mostrados na Tabela 3.3, são razoavelmente concordantes com os valores apresentados posteriormente por Gopinath et al. (2003) quando da investigação dos mesmos parâmetros para as argilas da Paraíba.

Tabela 3.3 - Composição Química (% em óxidos) e perda ao fogo das Argilas Bentonita e vermiculita.

Óxidos de	Bentonita Sódica	Bentonita Cálcica	Vermiculita
Al	17,72	14,64	8,29
Si	59,74	55,92	38,6
Na	1,81	0,48	0,22
K	0,46	0,55	2,86
Mg	2,1	2,65	25,37
Mn	0,05	0,03	0,07
Zn	-	-	0,014
Cu	-	-	0,015
Cr	-	0,037	0,20
Ni	0,06	0,06	0,19
Ti	0,38	0,54	0,66
Fe	5,2	8,12	8,93
Ca	0,61	1,26	0,71
Perda ao Fogo	9,72	16,02	14,02

Fonte: DOS SANTOS et al.,2002.

São observações dos autores que o teor de alumínio diverge de maneira significativa, principalmente para a bentonita cálcica. A vermiculita apresenta óxidos de Cu^{2+} e Zn^{2+} , embora em pequenos teores, o que não acontece com as bentonitas. O teor de magnésio (Mg) é bastante significativo para a vermiculita, pois é uma argila magnesianas, por excelência.

Alguns parâmetros físicos do solo preparado para os trabalhos experimentais foram determinados pelo LASP – Laboratório de Água, Solos e Plantas da EMBRAPA-Solos-RJ e estão listados na Tabela 3.4.

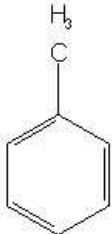
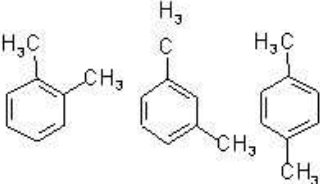
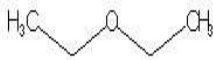
Tabela 3.4 – Propriedades do solo argiloso usado nos experimentos.

Parâmetros	Valores medidos
Condutividade elétrica	5,5 mS/cm a 25°C
Densidade do solo	1,12 g/cm ³
Densidade de partículas	2,63 g/cm ³
Porosidade total	57%
Microporosidade	70,4%

3.1.2 - Compostos orgânicos

Foram usados como contaminantes Tolueno e Xileno como solvente de extração éter dietílico. Estes compostos orgânicos foram obtidos do fornecedor Merck na forma de reagentes comerciais grau para análise, sendo utilizados no processo sem nenhuma purificação prévia. As propriedades citadas na Tabela 3.5 são informadas pelo próprio fornecedor na sua página da Internet (www.merck.com.br).

Tabela 3.5 – Estrutura química e propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos usados no processo.

	TOLUENO	XILENO	ÉTER DIETÍLICO
Fórmula Estrutural			
Fórmula Química	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2O$
Sinônimos	Metilbenzeno	Dimetilbenzeno	Éter etílico ou óxido etílico
Massa molar	92.14 g/mol	106.17 g/mol	74.12 g/mol
Densidade	0.87 g/cm ³ (20 °C)	0.86 g/cm ³ (20 °C)	0.71 g/cm ³
Ponto de congelamento	-95 °C	>-34 °C	-116.3 °C
Ponto de ebulição	110.6 °C	137 - 143 °C	34.6 °C (1013 hPa)
Pressão de vapor	29 hPa (20 °C)	10 hPa (20 °C)	587 hPa (20 °C)
Solubilidade em água	0.52 g/l (20 °C)	0.2 g/l (20 °C)	69 g/l (20 °C)

Fonte: www.merck.com.br.

Para iniciar os estudos de laboratório, foram adquiridos três litros de gasolina comum de um posto de distribuição que foram armazenados no laboratório,

em recipiente fechado. As propriedades da gasolina tipo C comercializada são normatizadas pela Agência Nacional do petróleo, Portaria ANP N° 309, de 27.12.2001 - Dou 28.12.2001 (ANP, 2005).

Tabela 3.6 – Especificações da gasolina Tipo C comercializada nos postos de abastecimento.

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO
Densidade* (g/cm ³)	0,78
Pressão de vapor a 37,8°C (Kpa)	69 max.
Enxofre Max. (% massa)	0,10
Benzeno (% volume)	1,0
Chumbo Max. (g/L)	0,005
Aromáticos Max.	45
Olefínicos Max.	30

* Determinada por picnometria a 27°C.

Fonte: ANP, 2005.

3.1.3 - Eletrodos

Nos ensaios de laboratório, foram usados dois tipos de eletrodos:

- Eletrodos de grafite – três unidades em forma de bastão, cada uma com diâmetro de 3,0 mm e comprimento de 30,0 cm, usadas unidas, constituindo um único elemento eletródico;
- Eletrodos de DSA – Bastão de DSA, medindo 1,0 cm de diâmetro por 30,0 cm de comprimento.

3.1.4 Descrição do aparato experimental

Para condução dos ensaios de laboratório foi construída uma maquete em acrílico (Figura 3.1) para o estudo qualitativo e quantitativo dos fenômenos de transporte envolvidos durante o processo de eletrosmose.

Os parâmetros dimensionais do processo como: Tempo de processamento, umidade inicial do solo, e Intensidade de campo elétrico aplicado sobre o solo foram estudados sobre a faixa de valores descrita no planejamento experimental e os resultados observados em termos do deslocamento do contaminante.

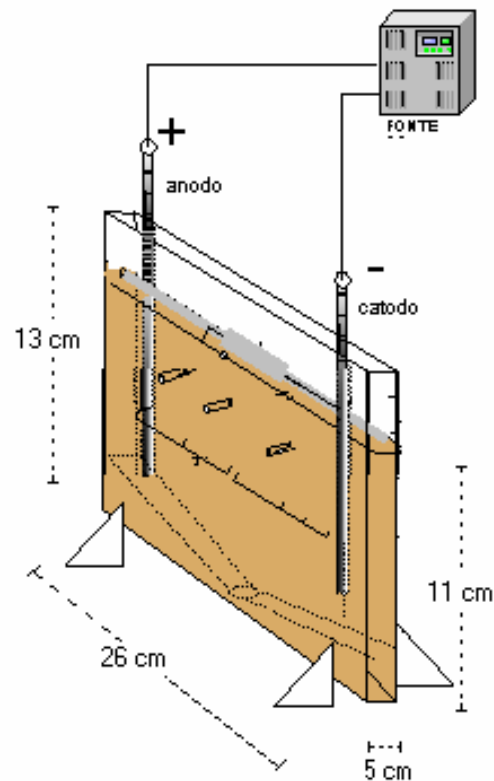


Figura 3.1 – Representação da maquete experimental.

Junto ao ânodo foi acoplado um dispositivo para gotejamento de água deionizada numa vazão de $12 \text{ cm}^3/\text{h}$, calculada como suficiente para repor a umidade removida do solo pelo movimento de eletrosmose. O gotejamento foi mantido durante todo o tempo de processamento.

Embora o reator possua altura de 13 cm, o preenchimento do espaço interno com o solo foi limitado a 11 cm, altura estabelecida para acomodação de 1705 g do material preparado. A distância cátodo-ânodo foi fixada em 10 cm, de modo a permitir a variação da intensidade de campo elétrico aplicado no intervalo em três valores 1V/cm, 2V/cm e 3V/cm. Logo, o compartimento de solo efetivamente submetido à eletrorremediação possui área de seção transversal de 5×11 , perfazendo 55 cm^2 , e volume de 550 cm^3 .

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Planejamento Experimental

Usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos pode-se extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos.

Para o estudo do processo eletrosmótico em solos contaminados com gasolina, foi realizado um planejamento experimental apropriado a cada fase do trabalho em laboratório.

Para avaliação da influência das variáveis, optou-se por empregar um planejamento fatorial 2^3 , com três repetições no ponto central, totalizando 11 experimentos. As variáveis de entrada, com seus respectivos níveis estão mostradas na Tabela 3.7. Tomou-se como variável de resposta a máxima concentração relativa do contaminante (C/Co), termo representado pela razão entre a concentração medida ao final do processo (C) e a concentração inicial do contaminante no solo (Co). A Tabela 3.8 apresenta a matriz do planejamento 2^3 , com dois níveis e três variáveis.

Tabela 3.7 – Parâmetros que direcionam o planejamento experimental.

Variáveis de entrada			
Fatores	Níveis		
		-	+
1	Tempo de processamento (h)	48	72
2	Umidade inicial do solo (%)	20	50
3	Intensidade de campo elétrico- ICE (V/cm)	1	3
Resposta: Composição do meio (Máximo C/Co)			

Tabela 3.8 – Planejamento fatorial 2^3 para o estudo da resposta da remoção de contaminantes orgânicos do solo por via eletroquímica.

Ensaio	Tempo (h)	Umidade inicial (%)	I.C.E. (V/cm)
1	(-1) 48	(-1) 20	(-1) 1
2	(+1) 72	(-1) 20	(-1) 1
3	(-1) 48	(+1) 50	(-1) 1
4	(+1) 72	(+1) 50	(-1) 1
5	(-1) 48	(-1) 20	(+1) 3
6	(+1) 72	(-1) 20	(+1) 3
7	(-1) 48	(+1) 50	(+1) 3
8	(+1) 72	(+1) 50	(+1) 3
9	0 60	0 35	0 2
10	0 60	0 35	0 2
11	0 60	0 35	0 2

Ultrapassando a etapa de experimentos laboratoriais, buscou-se obter uma descrição mais detalhada para a influência das variáveis sobre o processo eletrosmótico, empregando a modelagem por mínimos quadrados.

Em todas as fases do planejamento experimental foram utilizados recursos computacionais, notadamente o programa Statistica, versão 6.0, para realização dos cálculos e obtenção dos gráficos de superfícies.

3.2.2 Preparação do solo

Os procedimentos de mistura dos componentes sólidos foram padronizados de modo a não permitir variações significativas entre as bateladas dos vários ensaios. Com o objetivo de minimizar as possíveis diferenças na preparação do solo, foi estabelecida uma seqüência ordenada de ações:

1. Secagem da areia e da vermiculita em estufa, a 110° C, por 24 horas;
2. Pesagem dos sólidos de acordo com as proporções estabelecidas na Tabela 3.1, em quantidade suficiente para preencher o reator (1.705 g);
3. Mistura e homogeneização das partes secas, através de movimentos mecânicos e manuais;
4. Medição com proveta graduada da quantidade suficiente de água deionizada contendo 0,860 g de KNO₃. A solução é usada para conferir a umidade necessária ao processo e para promover uma certa condutividade ao meio.
5. Pesagem do contaminante em balança analítica. Para cada ensaio, 17,050g do composto são pesados para um equivalente de 1.705 g do solo.
6. Acréscimo progressivo da solução aquosa e do contaminante aos materiais secos, utilizando seqüências de borrifamento e mistura mecânica até total incorporação dos líquidos ao meio sólido.
7. Preenchimento do reator com o solo preparado. A compactação se fez de forma manual.

3.2.3 Medidas de pH

As medidas de pH do solo seguiram a metodologia padronizada para determinação em água, descrita no Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes, publicado pela EMBRAPA-Solos (SILVA, 1999). As leituras foram efetuadas usando um potenciômetro com eletrodo combinado. Seguem-se transcritas as etapas do procedimento:

- Coloca-se 10 cm³ de solo em copo de 100 mL
- Adiciona-se 25 mL de água deionizada;
- Agita-se a mistura com bastão individual e deixa-se em repouso por uma hora;
- Agita-se novamente a mistura com bastão de vidro, mergulha-se o eletrodo na suspensão homogeneizada e efetua-se a leitura do pH.

Para cada batelada de solo preparado, realizaram-se medidas iniciais do pH do solo (em duplicata) e medidas finais em dez pontos de amostragem na região intereletródica, ao término do processo eletrocinético.

3.2.4 O campo elétrico

Os estudos eletrocinéticos foram realizados no intervalo de 1V/cm a 3 V/cm de intensidade de campo elétrico (ICE), tendo como referência linear a distância entre os eletrodos. O valor mínimo da ICE está baseado nas condições ótimas para a remoção eletrocinética de metais, encontradas por diversos autores (ACAR et al.,1995; ZHONGMING LI et al.,1997; POMÈS et al.,2001).

Para o estabelecimento do campo elétrico foram usadas fontes DC com capacidade máxima de 30 V, 10A.

3.2.5 Determinação da concentração de contaminantes no solo

A técnica analítica utilizada neste trabalho para determinação da concentração dos compostos orgânicos no solo foi a de medidas de absorvâncias por espectroscopia de UV.

Após o processamento eletrocinético, com o auxílio de um tubo de vidro, extraíam-se amostras de solo em dez locais pré-definidos. As 10 seções delimitadas na região intereletrodica tinham como referência a distância a partir do cátodo. Nesta operação de amostragem, o reator precisava ser aberto na porção frontal, expondo a matriz sólida. A Figura 3.2 representa o reator na ocasião da retirada de amostras para análise de concentração (na Figura , designada pela letra C) e para medidas do pH.

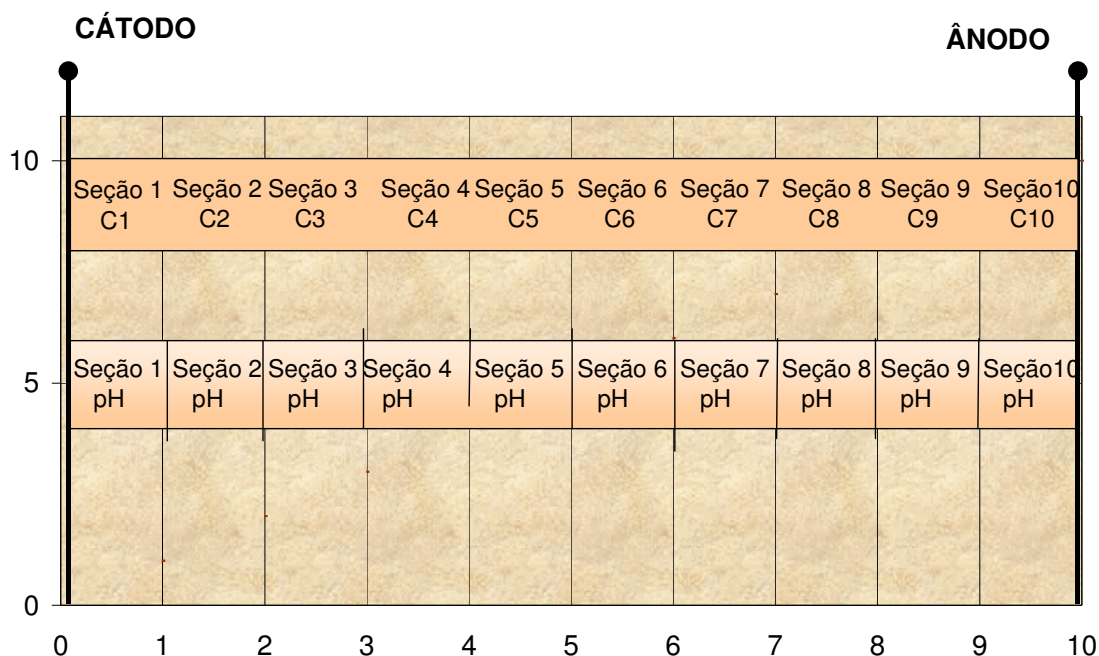


Figura 3.2 – Diagramação dos locais estabelecidos para amostragem na matriz sólida ao término do processo eletrolítico.

Com o objetivo de determinar a concentração de contaminante em cada ponto amostrado, 1,000g da massa sólida era mantida em contato direto com 5,0 mL de éter etílico, em recipiente fechado, sob refrigeração por 24 horas. A solução, resultante da extração com o éter, era separada da fase sólida e conduzida à análise espectrofotométrica nos laboratórios da EMBRAPA-algodão (Campina Grande-PB).

3.2.6 Espectroscopia de UV-Vis

Os métodos espectroscópicos são conhecidos pela sua relativa simplicidade e versatilidade. Mesmo reconhecendo que as medidas de absorvância por espectroscopia não fornecem informações seletivas, visto que compostos quimicamente diferentes podem apresentar absorvância em um mesmo comprimento de onda, é possível trabalhar com acurácia, desde que seja bem conhecida a composição da contaminação. Vogt et al. (2000) demonstram a utilização dos métodos de espectroscopia UV no monitoramento de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) dissolvidos em água, sugerindo um aparato capaz de detectar concentrações da ordem de 10 µg/L. Silva (2001) também faz uso do método para detecção de fenol em solução aquosa, obtendo resultados satisfatórios de análise.

Neste estudo, a determinação da concentração dos compostos Tolueno, Xileno e gasolina foi realizada por espectrofotometria de absorção no UV, tendo éter como solvente. As medidas foram obtidas por meio de um espectrofotômetro Spectronic GENESYS 10 UV-vis, disponibilizado pela EMBRAPA-Algodão. As curvas de varredura para os três compostos no intervalo de 190 a 290 nm, apresentam bandas de máxima absorção em 259 nm. Além do mais, mostra-se adequada a escolha do solvente pois o éter tem uma alta transparência no intervalo de UV usado.

Para o levantamento das curvas de calibração, foi tomado, portanto, o comprimento de onda de 259 nm, relativo ao pico de máxima absorvância para diversas concentrações de Tolueno, Xileno e gasolina, utilizando éter dietílico como solvente de extração. As Figuras 3.3., 3.4 e 3.5 apresentam paralelamente as curvas de varredura e as de calibração para estes compostos .

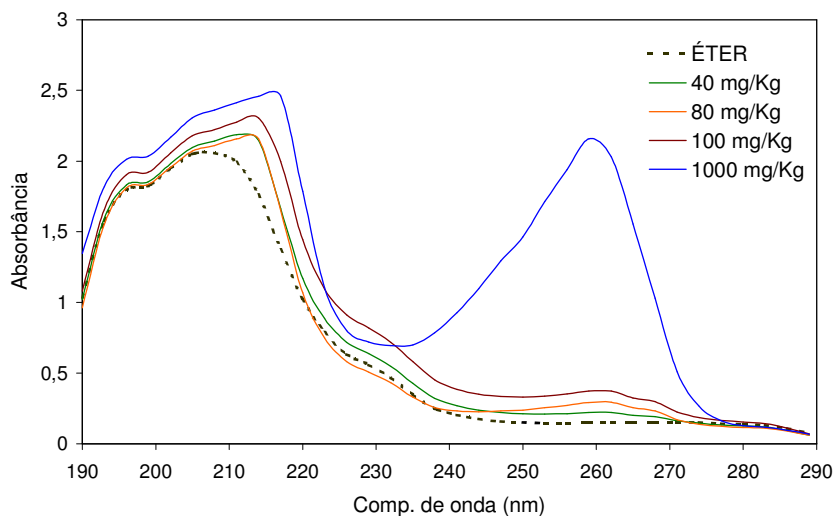
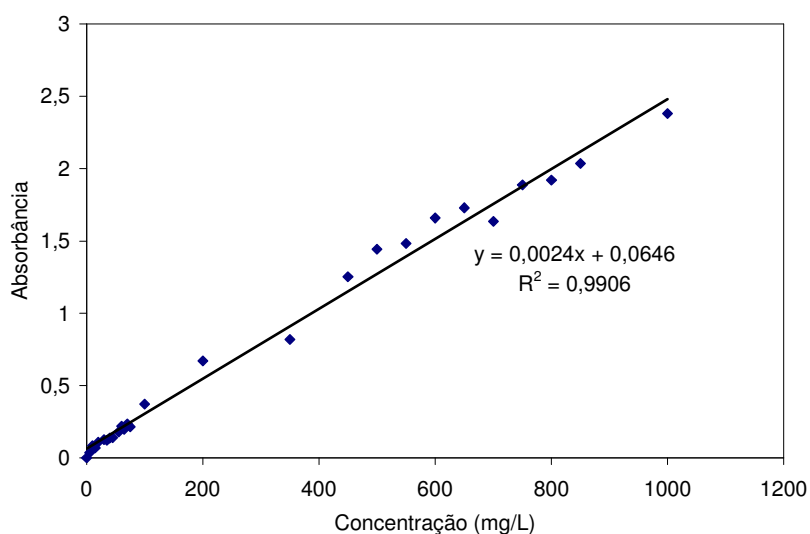
**a****b**

Figura 3.3 – **a)** Espectro de absorção no UV do Éter puro e de diversas soluções de tolueno em éter, apresentando a banda máxima de absorção em 259 nm. **b)** correspondente curva de calibração para concentrações crescentes de **tolueno** em solução.

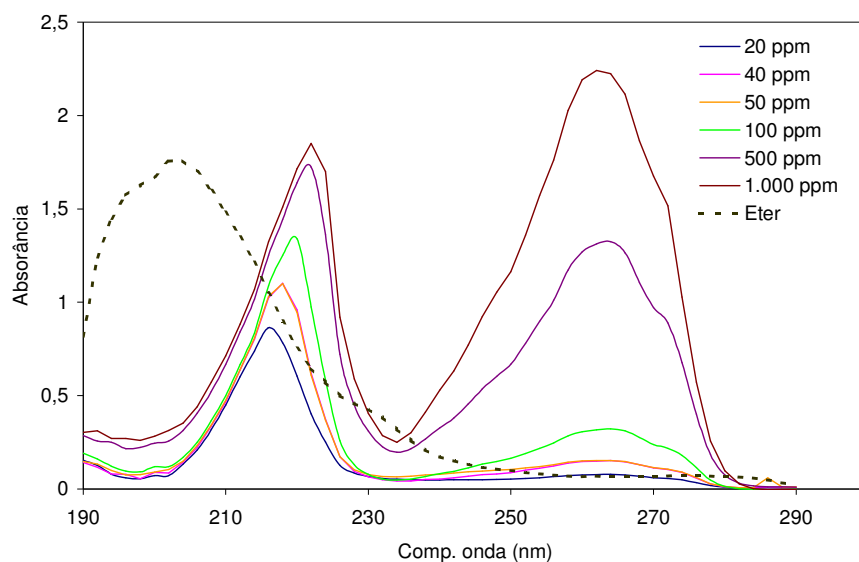
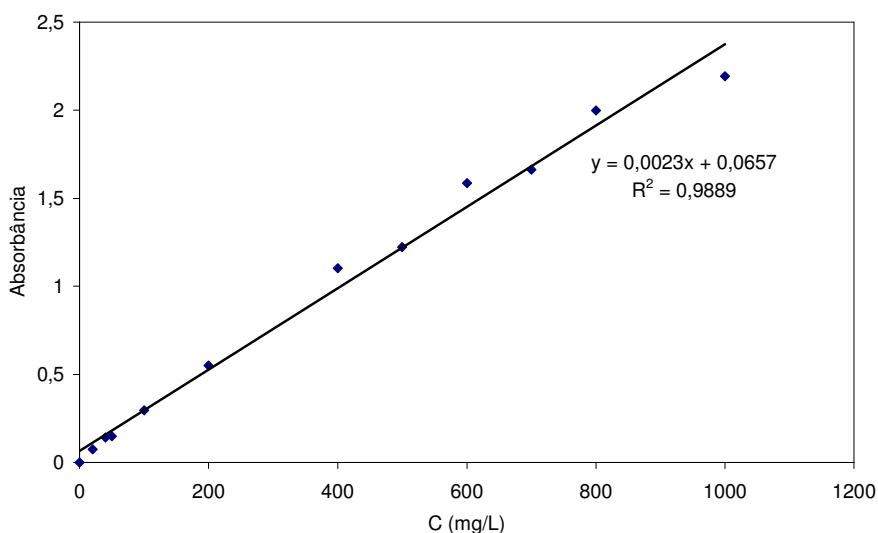
**a****b**

Figura 3.4 – **a)** Espectro de absorção no UV do Éter puro e de diversas soluções de Xileno em éter, apresentando a banda máxima de absorção em 259 nm. **b)** correspondente curva de calibração para concentrações crescentes de **Xileno** em solução.

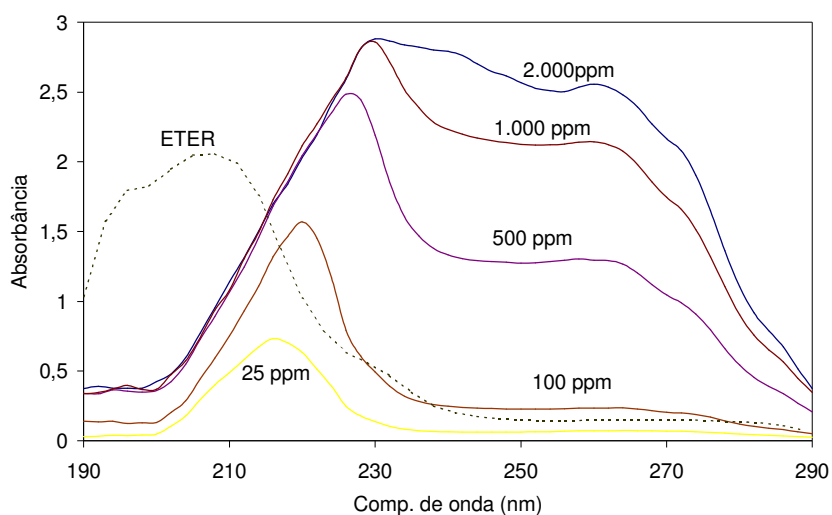
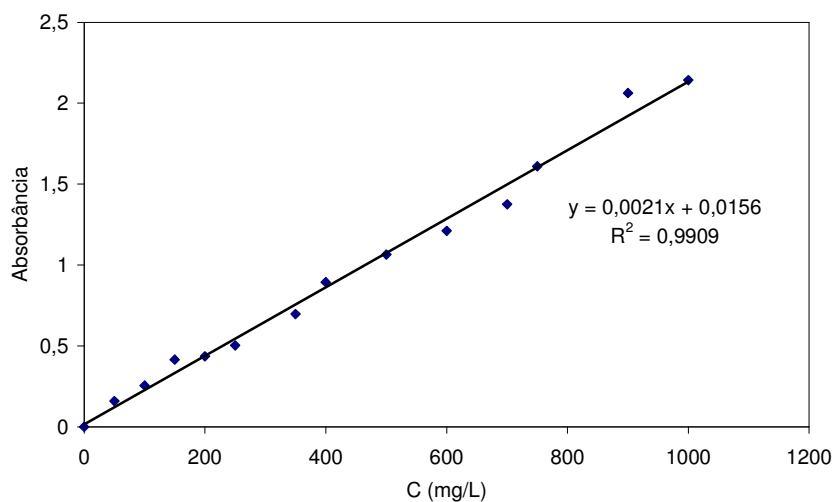
**a****b**

Figura 3.5 – **a)** Espectro de absorção no UV do Éter puro e de diversas soluções de gasolina em éter, apresentando a banda máxima de absorção em 259 nm. **b)** correspondente curva de calibração para concentrações crescentes de **gasolina** em solução.

3.2.7 - Descrição do procedimento experimental

No desenvolvimento dos ensaios experimentais, os seguintes procedimentos foram adotados:

1. Preparação do solo – consiste na pesagem, mistura, homogeneização dos materiais que compõem o solo e adição do volume de água, contaminante e nitrato de potássio necessários às condições dos experimentos.
2. Retirada de amostras para determinação do pH e concentração iniciais;
3. Empacotamento do reator;
4. Inserção dos eletrodos diretamente no solo, cátodo e ânodo de DSA, separados pela distância de 10 cm;
5. Promoção da vazão de gotejamento de 12 cm³/h, junto ao ânodo;
6. Ligações elétricas, estabelecimento do potencial de operação;
7. Acompanhamento do processo por 2, 3 ou 4 dias, seguindo o planejamento;
8. Final do tempo de operação, desligamento das conexões elétricas;
9. Remoção da parte frontal do reator; extração das amostras para análise de pH e concentração final nas regiões designadas;

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MATERIAL DOS ELÉTODOS

Para composição dos elétrodos são escolhidos materiais quimicamente inertes e eletricamente condutivos. Além destas, Alshawabkeh et al. (1999) citam outras características também importantes como: facilidade de moldagem para a forma do eletrodo requerida pelo processo, facilidade de instalação no campo e custos do material, da instalação e da fabricação.

Materiais como grafite, titânio ou platina podem ser usados como elemento anódico. Cuidados adicionais devem ser tomados para prevenção da dissolução do eletrodo e geração de indesejáveis produtos de corrosão no meio ácido. Da mesma forma, qualquer material condutivo que não sofra corrosão no meio básico pode ser usado como cátodo.

No estudo da remoção eletroquímica de compostos orgânicos, aqui desenvolvido, dois tipos de materiais foram escolhidos para composição dos elétrodos: bastões de grafite, pelo seu baixo custo e grande disponibilidade, e bastões de DSA por sua alta performance.

Os primeiros experimentos foram realizados com elétrodos de grafite, três bastões unidos para conferir maior resistência (cada bastão com diâmetro interno de 3 mm e 30 cm de comprimento), constituindo assim tanto o cátodo quanto o ânodo.

Durante o processo eletrosmótico, contudo, dois eventos atestaram contra a utilização do material grafite. Na região do cátodo, a acentuada elevação da umidade resultou na fragilização do eletrodo; junto ao ânodo, a evolução de oxigênio promovida pela eletrolise da água levou o grafite a sofrer degradação pela formação de CO₂.

Como consequência, os ensaios com eletrodos de grafite não puderam prosseguir em decorrência da corrosão, partição e fragmentação do elemento anódico e fragilização do elemento catódico.

Julgado inadequado, o grafite foi substituído por bastões de DSA (ânodo dimensionalmente estável), material que passou a ser utilizado tanto no cátodo como no ânodo.

4.2 EFEITO JOULE

A manutenção do campo elétrico aplicado ao meio poroso proporciona a elevação da temperatura do mesmo. Esse efeito de aquecimento do solo é particularmente útil na remoção de compostos orgânicos retidos em matrizes de fina granulometria. Com a maior temperatura, há diminuição da viscosidade do fluido nos poros, aumento da volatilização dos contaminantes e, portanto, facilitação do transporte.

A Figura 4.1 mostra os valores de temperatura do solo registrados em função do tempo de processamento eletroquímico transcorrido. O comportamento típico encontrado nos ensaios realizados sem reposição da umidade deslocada por eletroosmose, ou seja, sem gotejamento junto ao ânodo, é de rápida elevação da temperatura nas primeiras dez horas, seguida por um período de gradual arrefecimento, com retorno do solo a temperatura ambiente em aproximadamente 48 horas. Esse comportamento é coincidente com o próprio comportamento do processo eletrosmótico que, sem gotejamento, tende a diminuir progressivamente pela excessiva desidratação nas vizinhanças do ânodo, condição incompatível com a manutenção da eletroosmose.

As máximas diferenças de temperatura registradas não ultrapassaram 5°C. Esta variação discreta está em conformidade com as pequenas dimensões do reator e as baixas intensidades de campo elétrico aplicadas.

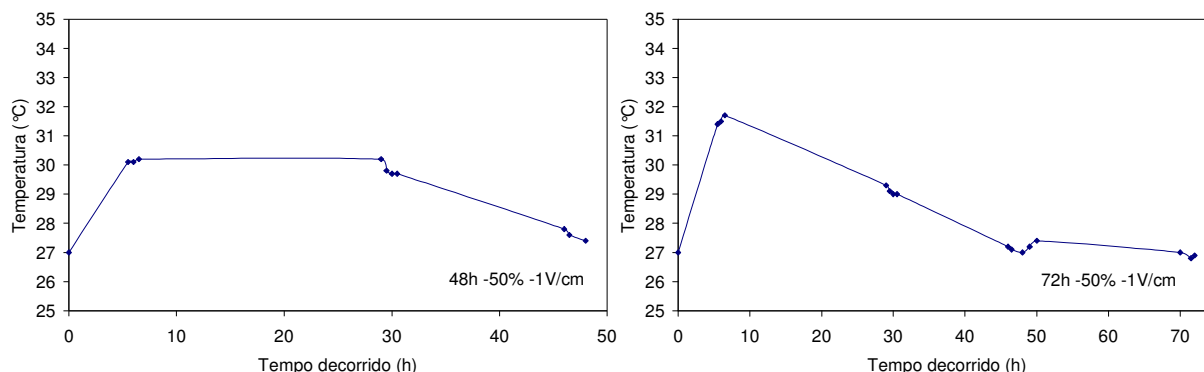


Figura 4.1 – Perfis de temperatura encontrados no processamento eletroquímico de solo argiloso contaminado com gasolina.

Nas experiências feitas com restabelecimento contínuo da umidade deslocada por eletrosmose (gotejamento de $12 \text{ cm}^3/\text{h}$ de água deionizada no ânodo), a temperatura do solo aumenta à semelhança dos gráficos da Figura 4.1, entretanto não há arrefecimento do meio, permanecendo a alteração de cinco ou seis graus centígrados até o término do processo.

O gotejamento, portanto, garante a manutenção das condições térmicas e de fluxo idênticas por todo o período enquanto durar a remediação.

4.3 CURVAS DE PH

A aplicação do campo elétrico ao meio sólido provoca reações de eletrólise da água contida nos poros. Os íons H^+ e OH^- originados de tais reações conduzem à formação de regiões bem distintas dentro da matriz porosa: junto ao ânodo verificam-se baixos valores de pH, menores que 2, dependendo das condições aplicadas; nas proximidades do cátodo, por outro lado, são observadas elevadas leituras, podendo alcançar 10 ou mais pontos na escala de pH.

À formação dos íons, segue-se a migração em direção dos eletrodos. O ácido gerado no ânodo avança através do solo na direção do cátodo, impulsionado tanto pela migração iônica quanto pelo arraste eletrosmótico. A base, desenvolvida inicialmente no cátodo, avança em direção ao ânodo por difusão e também por migração iônica. O fluxo eletrosmótico caracterizado por direção contrária (ânodo-cátodo) tende a retardar a difusão e migração da frente básica. Observa-se, portanto, que o avanço da frente básica é mais vagaroso que o avanço da frente ácida por dois fatores: devido a ação contrária do fluxo eletrosmótico e, principalmente, pela diferença de mobilidade iônica – o íon H^+ é aproximadamente 1,76 vezes mais móvel que o OH^- . Como consequência a frente ácida domina as interações químicas no meio poroso em sua quase totalidade, exceto em pequenas seções próximas ao cátodo.

As Figuras 4.2 e 4.3 referem-se aos perfis de pH observados nos experimentos com o contaminante Tolueno, nos períodos de 48 e 72 horas respectivamente, em condições de baixa umidade inicial do solo (20%) e campo elétrico estabelecido de 1V/cm ou 3V/cm.

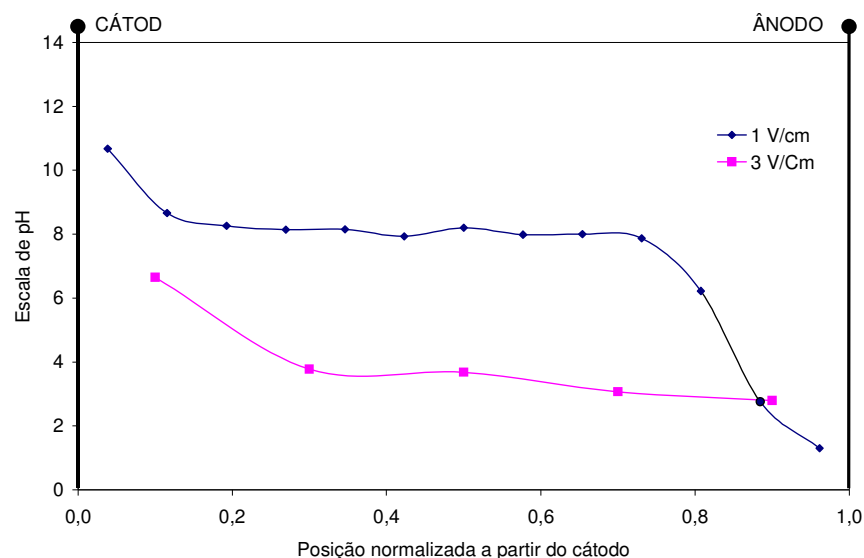


Figura 4.2 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Tolueno, 20% de umidade inicial do solo, 48 horas.

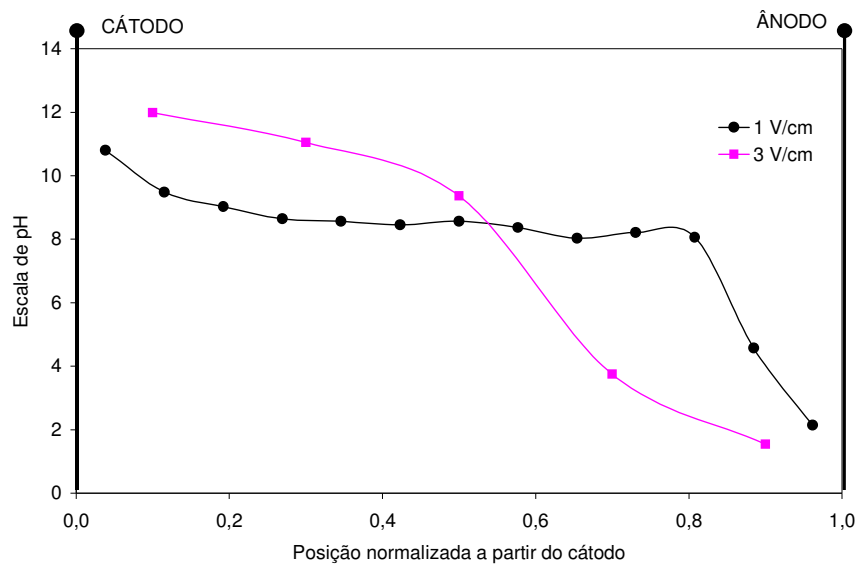


Figura 4.3 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Tolueno, 20% de umidade inicial do solo, 72 horas

A comparação entre os dois perfis comprova bem o comportamento característico já descrito para os sistemas submetidos à um campo elétrico. Após 48 horas de processamento (Figura 4.2) a região próxima ao ânodo tem caráter ácido com pH mínimo abaixo de 2,0 e representa cerca de 25% de toda a matriz porosa. Nas cercanias do cátodo, numa faixa muito estreita, o solo adquire caráter básico, com registro de pH acima de 8,0 (valor original do pH do solo antes da eletrólise), alcançando um máximo de 11.

Na faixa de solo intermediária, nota-se uma ampla área cujo pH não sofreu alteração, permanecendo em aproximadamente 8,0 como nas condições iniciais.

O aumento do tempo de processamento para 72 horas (Figura 4.3) não acrescenta mudanças significativas no perfil já descrito: pH acima de 10 próximo ao cátodo, ampla faixa de solo com pH inalterado e seção anódica ácida com um mínimo de pH 2,0.

As duas Figuras permitem ainda um confronto entre as situações de campo elétrico estabelecido em 1V/cm e 3V/cm. Na maior condição de força de campo elétrico (3V/cm), observa-se que toda a matriz argilosa adquiriu caráter ácido no tempo de 48 horas de processamento; após 72 horas, porém, somente a meia porção do solo diretamente ligada ao ânodo apresentou pH ácido. Estes dados refletem uma certa retração no deslocamento da fronteira de pH. Tal comportamento aqui observado não representa um fato isolado e tem sido relatado com alguma frequência por outros autores que trabalharam também com solos adsortivos (YU e NERETNIEKS, 1996; YEUNG et al, 1997; PUPPALA et al. 1997; REDDY e CHINTHAMREDDY, 2003).

Como é de se esperar, em condições de idêntica umidade, o aumento da força do campo elétrico e/ou no tempo de processamento conduz a maior geração e migração de íons. O retardo na expansão da fronteira de pH pode ser explicado pela possível adsorção dos íons H^+ no solo. Devido a concentração deste íon aumentar com o tempo, a quantidade adsorvida poderia também aumentar com o tempo. O resultado final é uma diminuição na migração de H^+ e redução da faixa de fronteira ácida.

Em solos com elevada umidade, as reações de eletrolise são intensificadas, resultando numa maior geração de íons, que tende a ultrapassar a capacidade adsortiva do meio.

As Figuras 4.4 e 4.5 descrevem as observações finais quanto ao pH da matriz argilosa (50% de umidade inicial) contaminada com tolueno para o período de 48 e 72 horas de processamento eletrocinético. Em ambos os casos, aproximadamente 80% do material sólido em estudo apresentam caráter ácido. Nota-se a ausência de regiões com pH inalterado, reflexo da ampla ação dos íons H^+ e OH^- sobre todo o meio poroso.

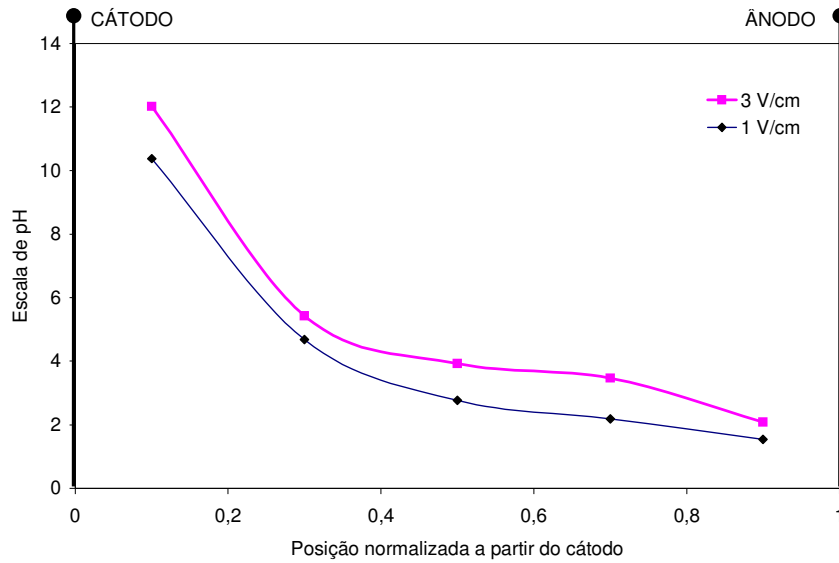


Figura 4.4 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Tolueno, 50% de umidade inicial do solo, 48 horas

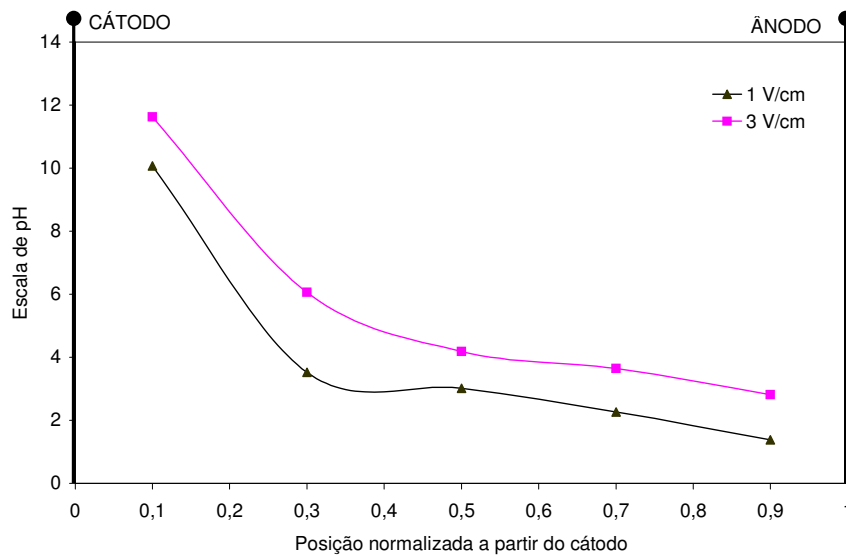


Figura 4.5 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Tolueno, 50% de umidade inicial do solo, 72 horas

Os gráficos referentes ao comportamento dos perfis de pH para a remediação eletrocinética de solos argilosos contendo Xileno são dados nas Figuras 4.6 a 4.9.

Em nenhum dos experimentos com Xileno verificou-se relevante retardamento no deslocamento da fronteira ácida.

Somente nas condições de parâmetros mínimos (20% umidade, 1 V/cm, 48 horas) há a permanência de região intermediária de pH inalterado (Figura 4.6). Nas demais circunstâncias há uma notável acidificação de praticamente todo o meio poroso com predomínio de pH abaixo de 8, exceção reservada ao experimento com 50% de umidade e 48 horas (Figura 4.7), no qual o pH junto ao cátodo assumiu valor maior que 10.

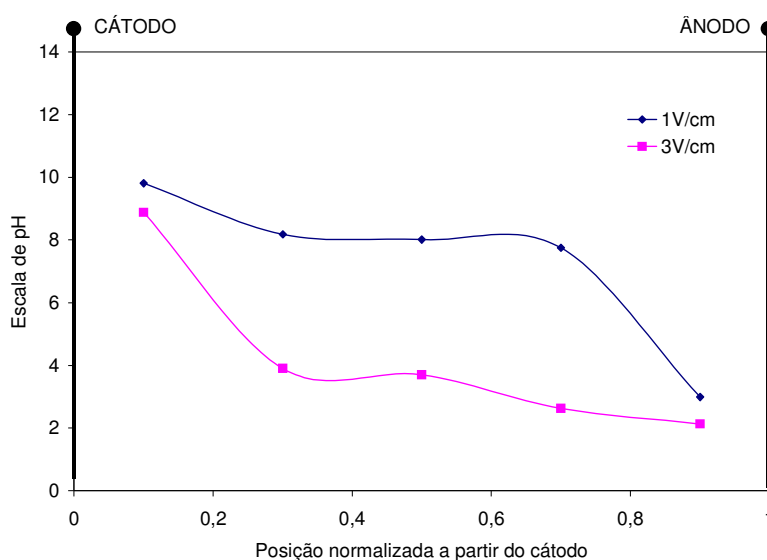


Figura 4.6 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Xileno, 20% de umidade inicial do solo, 48 horas

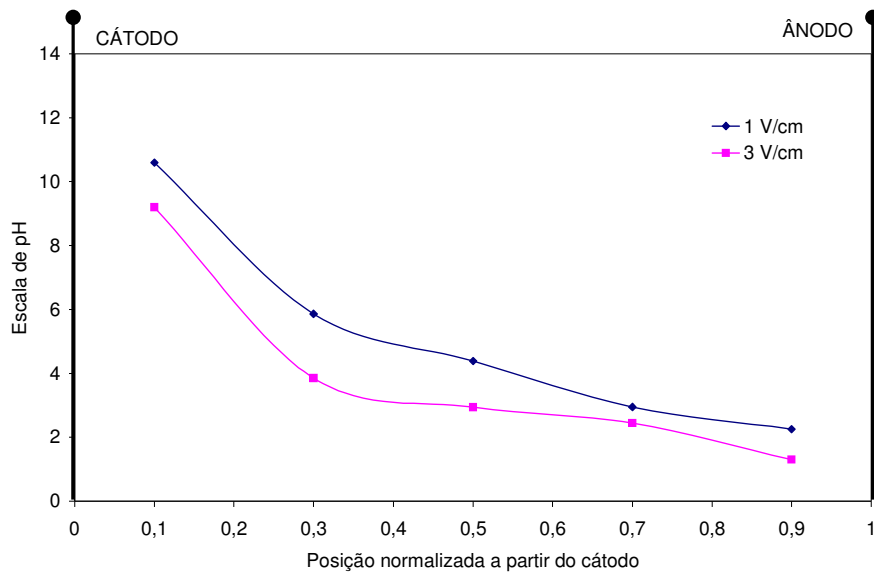


Figura 4.7 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Xileno, 50% de umidade inicial do solo, 48 horas.

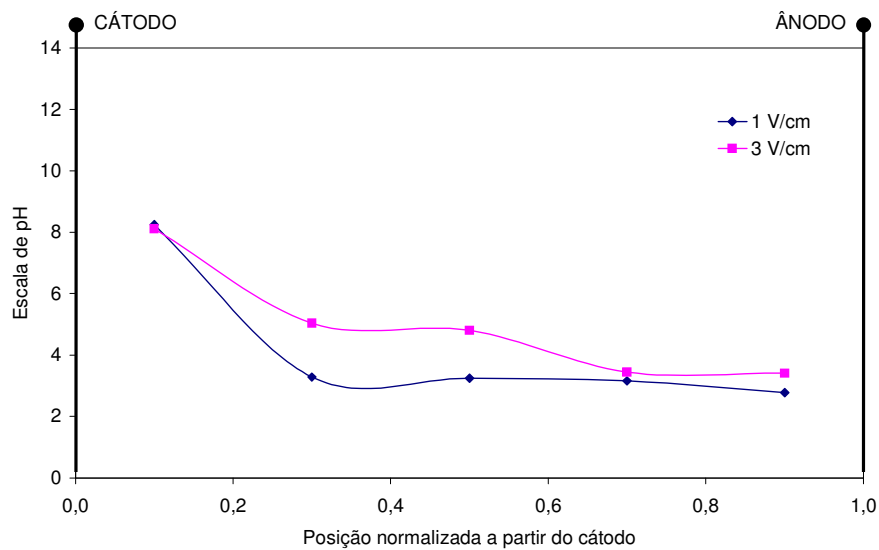


Figura 4.8 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Xileno, 50% de umidade inicial do solo, 72 horas.

Os dois ensaios realizados no ponto médio entre os valores limites de investigação apresentam notável semelhança, conforme pode ser visto na Figura 4.9, estando toda a curva localizada na zona ácida da escala de pH.

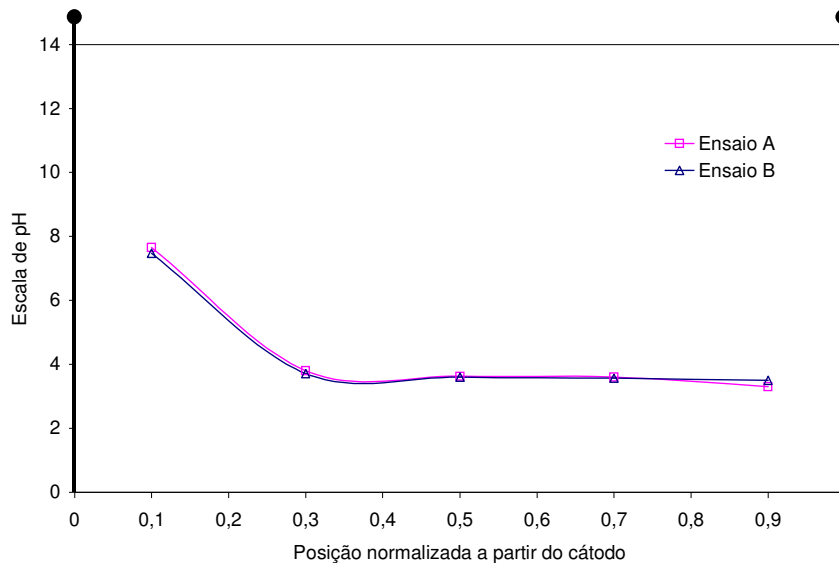


Figura 4.9 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Xileno, 35% de umidade inicial do solo, 60 horas.

Quanto ao contaminante gasolina, a Figura s 4.10 a 4.13 elencam as variações ocasionadas no pH do solo pela aplicação do campo elétrico nas condições experimentais.

Nos ensaios com 20% de umidade, o confronto entre os perfis estabelecidos após 48 horas (Figura 4.10) e após 72 horas (Figura 4.11), ambos em 1V/cm, revelam pH máximo de 12 na posição catódica, largo patamar de pH em torno de 8 e porção ácida junto ao ânodo com mínimo de pH 2,0. Pode-se notar também discreta retenção da frente ácida. As curvas respectivas para maior intensidade de campo elétrico (3V/cm) atestam a expansão do caráter ácido á praticamente todo o solo.

Mais uma vez, os experimentos realizados com elevada umidade inicial, 50%, demonstram um perfil típico de máximo pH na posição catódica, ausência de área não afetada por modificações no pH e grande porção do meio poroso

relacionada a pH muito baixo. Nas Figuras 4.12 e 4.13, o mais alto pH medido foi 11 nas vizinhanças do cátodo e o mais baixo encontrado foi 2,0 perto do ânodo.

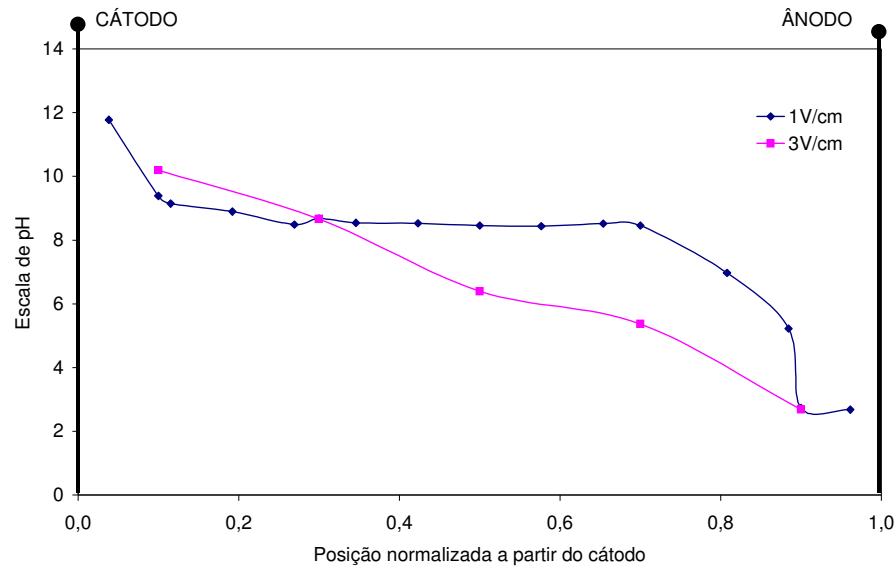


Figura 4.10 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, 20% de umidade inicial do solo, 48 horas.

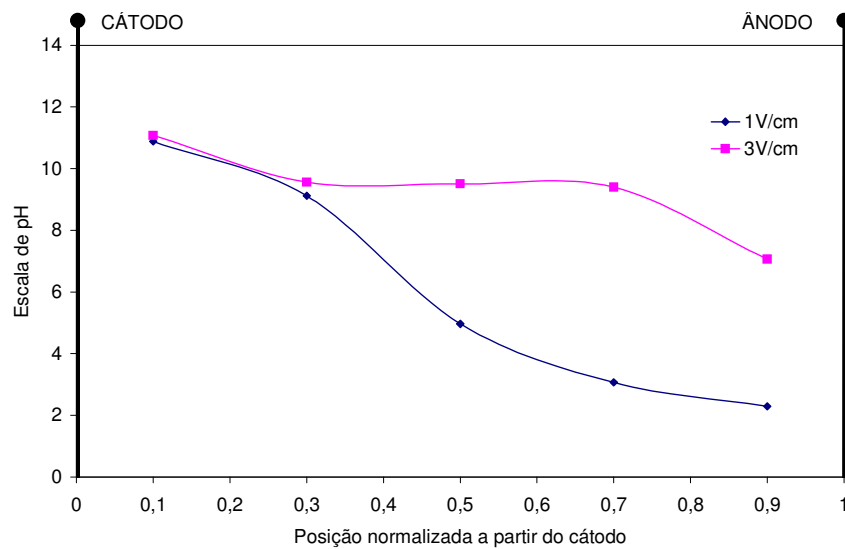


Figura 4.11 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, 20% de umidade inicial do solo, 72 horas.

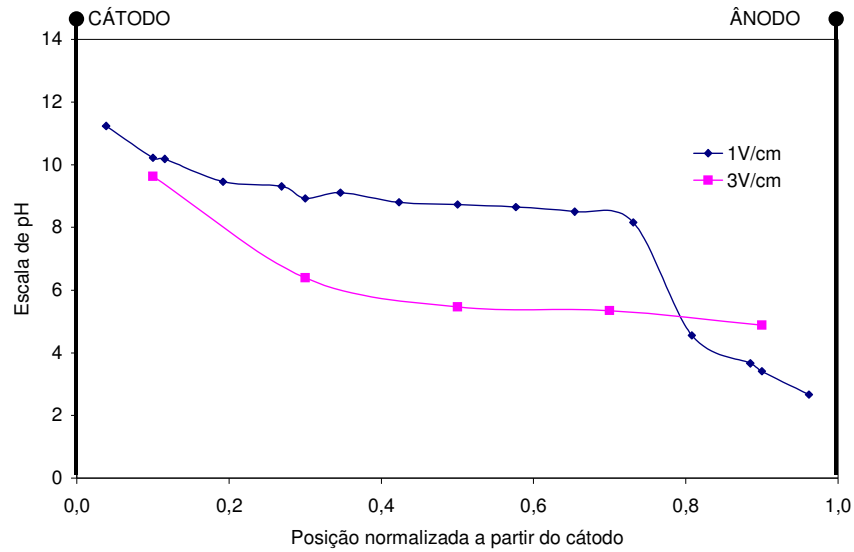


Figura 4.12 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, 50% de umidade inicial do solo, 48 horas.

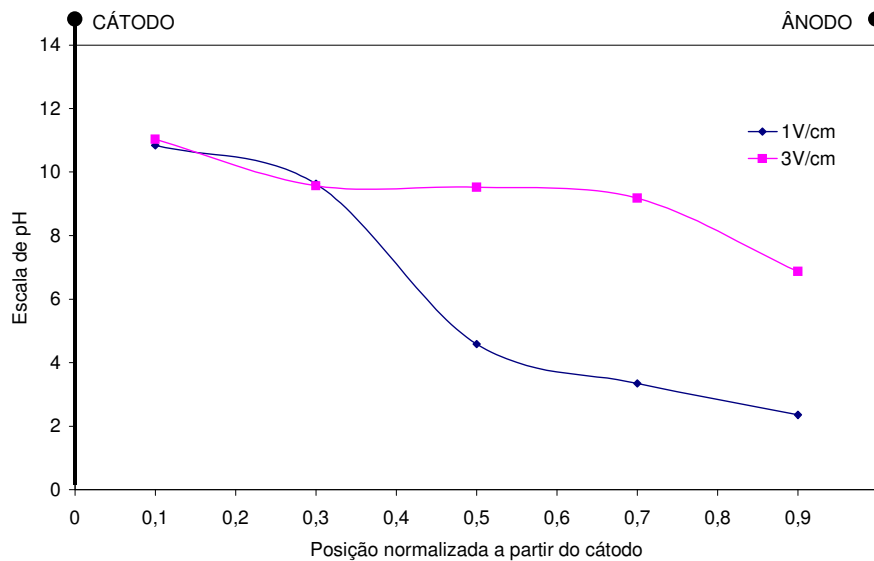


Figura 4.13 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, 50% de umidade inicial do solo, 72 horas.

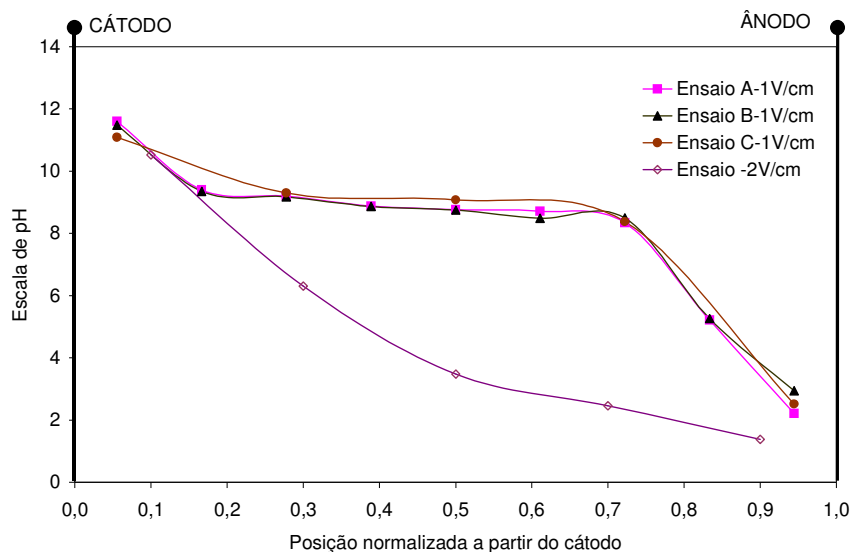


Figura 4.14 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, 35% de umidade inicial do solo, 60 horas.

Os ensaios realizados no ponto médio (35% de umidade, 60 horas) foram investigados sob duas situações de campo elétrico 1V/cm e 2V/cm. O perfil obtido está relatado na Figura 4.14 e não traz dados surpreendentes que mereçam ser discutidos.

Resumindo as diversas condições experimentais, as Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 fornecem um comparativo para os contaminantes Tolueno, Xileno e Gasolina, respectivamente. Além das curvas nas condições limites do intervalo de máximo e mínimo dos parâmetros analisados (tempo, umidade, intensidade de campo elétrico) estão plotadas também as curvas obtidas no ponto médio. Estas últimas guardam boa concordância com o comportamento esperado e já descrito anteriormente.

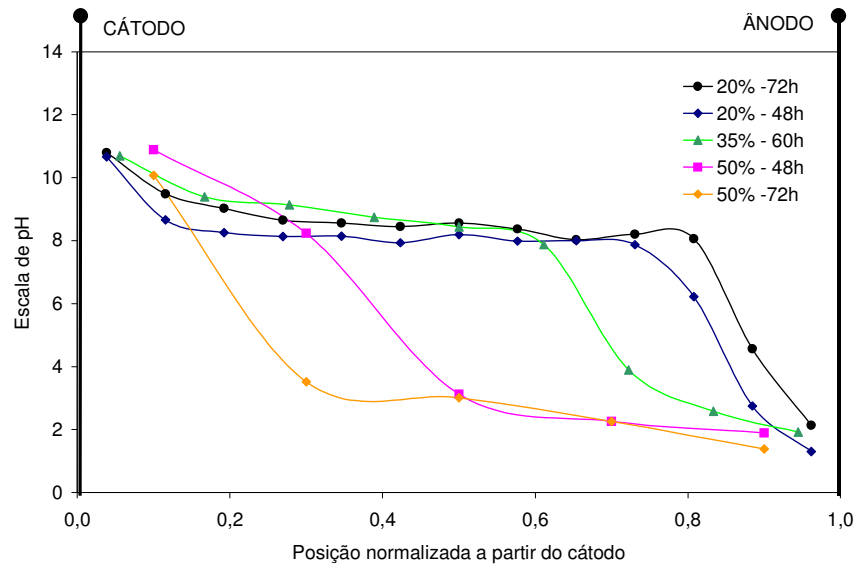


Figura 4.15 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Tolueno, comparativo em 1V/cm.

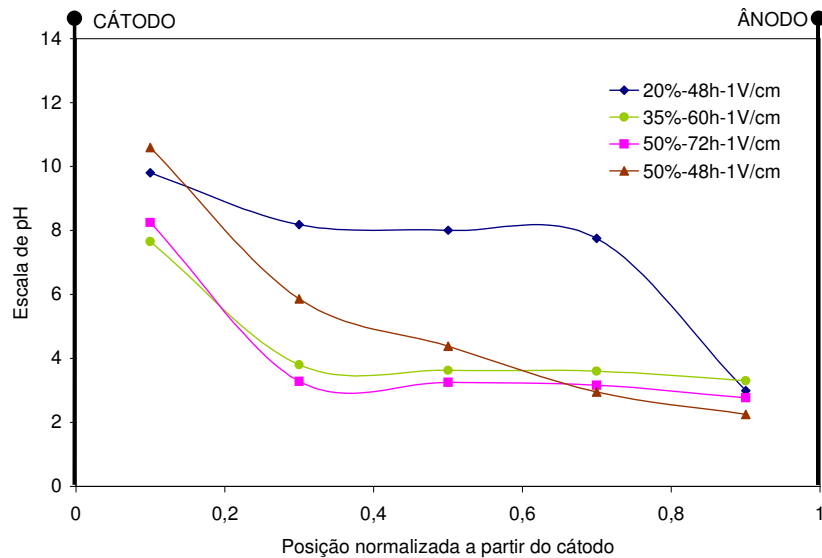


Figura 4.16 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Xileno, Comparativo em 1V/cm.

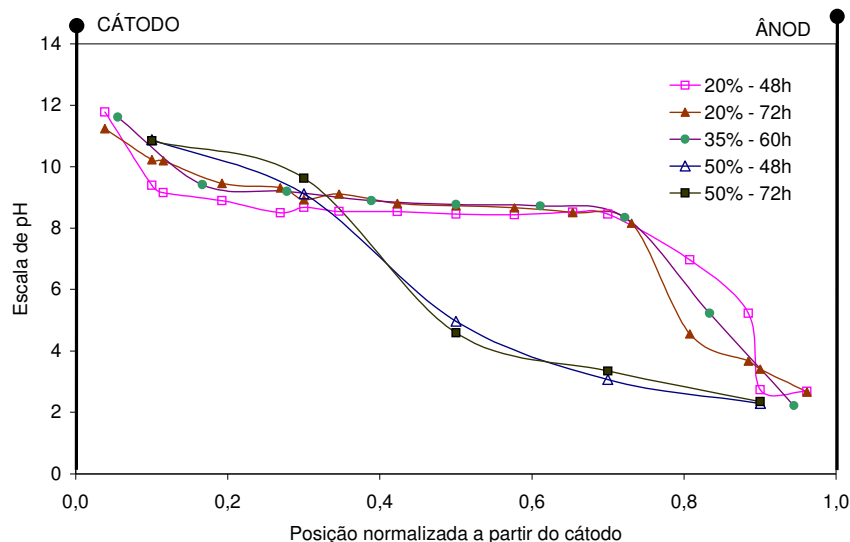


Figura 4.17 – Perfil de pH verificado após processo eletroquímico. Contaminante: Gasolina, comparativo em 1V/cm.

Em última análise, é possível constatar pela observação das Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 que, uma vez garantida a umidade necessária para manutenção das reações eletroquímicas, aqui assegurada pelo gotejamento de água deionizada junto ao ânodo ($12 \text{ cm}^3/\text{h}$), um maior tempo de processo não corresponde a modificações importantes no perfil do pH. Os perfis, entretanto, são nitidamente influenciados pelo conteúdo de umidade presente no solo e disponível às reações de eletrólise.

As condições de pH geradas pelo processo eletrocinético determinam reações geoquímicas nos poros do solo e impactam significativamente a remediação, seja beneficiando ou retardando a movimentação de contaminantes.

No tratamento de sítios contaminados por metais em particular, elevados valores de pH da superfície desencadeiam reações de precipitação e sorção que inibem o transporte e limitam a extração. Também são comuns em meios básicos as reações de complexação. A formação de hidroxicomplexos pode modificar a carga do íon e, portanto, inverter a direção da migração.

Por outro lado, o movimento da frente ácida do ânodo causa a dessorção de metais e sua dissolução.

Os compostos orgânicos são transportados por advecção eletrosmótica desde que o composto permaneça pobremente adsorvido e não ionizado durante o processo.

É sobre este mecanismo de eletrosmose que se revela a influência do pH desenvolvido no solo. O principal efeito é ocasionado pelo avanço da frente ácida. Em pH suficientemente baixo, há uma diminuição no coeficiente de permeabilidade eletrosmótica (K_{E0}), associado com o aumento da condutividade na região anódica e a correspondente queda no potencial zeta.

Quando não se promovem condições controladas nos elétrodos, o ponto de carga nula do solo mineral (ponto isoelétrico) é alcançado, o potencial zeta desses minerais então muda de sinal, reduzindo o fluxo eletrosmótico devido a um excesso de H^+ . Como consequência, a continuidade do processo eletrosmótico e a completa remoção do contaminante podem não ser alcançados sem um preciso controle de pH mantido durante todo o processo.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Os dados obtidos para o processamento eletroquímico do solo argiloso foram analisados estatisticamente para cada um dos contaminantes em estudo: tolueno, xileno e gasolina.

As respostas para cada ensaio estão na Tabela 4.1, junto com o planejamento experimental, e foram apresentadas em termos da relação entre a concentração máxima observada ao final do processo eletrosmótico (C) e a concentração inicial do solo (C/Co).

Tabela 4.1. Planejamento experimental e resultados obtidos para cada ensaio.

Ensaio	Tempo (h)	Umidade (%)	ICE* (V/cm)	TOLUENO C/Co	XILENO C/Co	GASOLINA C/Co
1	-1 (48)	-1 (20)	-1 (1)	1,466	1,600	1,670
2	+1(72)	-1 (20)	-1 (1)	2,250	1,630	1,910
3	-1 (48)	+1(50)	-1 (1)	1,346	1,090	1,210
4	+1(72)	+1(50)	-1 (1)	1,231	1,130	1,138
5	-1 (48)	-1 (20)	+1(3)	1,310	1,740	1,740
6	+1(72)	-1 (20)	+1(3)	2,440	1,950	2,244
7	-1(48)	+1(50)	+1(3)	1,170	1,340	1,250
8	+1(72)	+1(50)	+1(3)	1,530	1,240	1,288
9	0 (60)	0 (35)	0 (2)	1,870	1,570	1,620
10	0 (60)	0 (35)	0 (2)	1,820	1,530	1,564

* ICE = Intensidade de campo elétrico

Através do programa STATISTICA, versão 6.0, obtiveram-se os valores da análise da variância (Tabela 4.2) para o ajuste do modelo linear.

Tabela 4.2. Análise da variância (ANOVA) para C/Co dos compostos estudados.

Análise Estatística	TOLUENO	XILENO	GASOLINA
Coefficiente de correlação (R^2)	0,9505	0,9602	0,9916
% Máxima de variância explicada	99,94	99,64	99,907
Teste F calculado	9,6	12,0	78,19
Teste F tabelado com 95% de confiança	8,14	6,16	6,16
$F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$	1,073	1,95	12,69
Erro puro	0,00120	0,00245	0,00103
Falta de ajuste	0,096009	0,02514	0,008367

É importante verificar a significância dos resultados estatísticos fornecidos na Tabela 4.2 com o objetivo de produzir um modelo empírico através de uma regressão, partindo dos dados experimentais para cada contaminante.

4.4.1 Análise estatística para o contaminante Tolueno

Os parâmetros oriundos da análise estatística sobre os dados coletados correspondentes a eletrosmose do Tolueno estão listados na Tabela 4.2. Pode-se comprovar que há evidências estatísticas suficientes para atribuir uma relação linear ajustada aos dados experimentais, visto que o percentual de variância explicada pelo modelo linear é acima de 95%.

Além dos valores tabulados, a investigação estatística sugere uma equação codificada que permite identificar a resposta do sistema em pontos diferentes dos que foram investigados nos ensaios experimentais, respeitando os limites do intervalo de estudo para cada variável fixados no planejamento. A partir da análise estatística dos resultados foi estabelecido um modelo linear, descrito pela Equação 4.1, que expressa a mobilização de Tolueno por eletrosmose em termos de C/Co.

$$C/Co = \mathbf{1,6607} + \mathbf{0,29175 T} - \mathbf{0,2955 U} - 0,00225 V - \mathbf{0,2305 TU} + 0,08075 TV + 0,033 UV \quad (4.1)$$

Onde **T** é o tempo em horas do processo eletrosmótico, **U** é o percentual de umidade inicial do solo e **V** designa a intensidade de campo elétrico aplicado em V/cm. Os valores em negrito na equação são os termos de maior contribuição para o modelo matemático.

Para ratificação do ajuste, torna-se necessário a apreciação do gráfico dos resíduos. Os resíduos devem ser pequenos, com distribuição aleatória e avaliam a qualidade do ajuste de qualquer modelo. A Figura 4.18 traz a representação dos resíduos encontrados pelo modelo estatístico para os ensaios com o Tolueno.

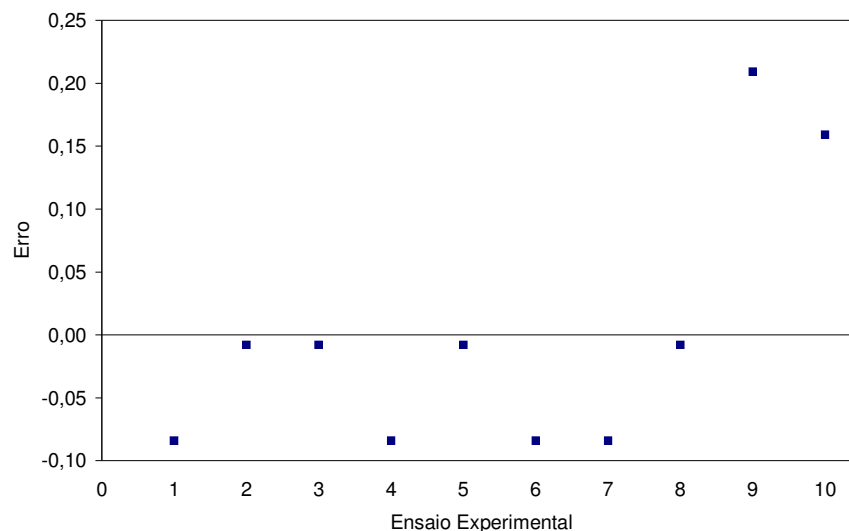


Figura 4.18 – Resíduos deixados pelo ajuste do modelo linear aplicado aos experimentos realizados com Tolueno.

Conforme se observa a maioria dos resíduos para o conjunto de testes é negativa, o que significa que as previsões do modelo superestimam as respostas observadas. As piores previsões correspondem aos ensaios 9 e 10.

Segundo afirmam Barros Neto et al. (2001), a regressão é útil para fins de previsão quando o valor de F calculado for maior que o valor da distribuição F com o número apropriado de graus de liberdade no nível de confiança estabelecido. No caso do Tolueno, nota-se que o teste F calculado é 1,07 vezes superior ao F tabelado

no intervalo de confiança de 95%. Este valor é baixo, mas o modelo empírico linear encontrado é válido estatisticamente, não sendo um modelo altamente preditivo.

Para obtenção de um melhor modelo, o próximo passo é a inclusão de termos quadráticos. Para ter graus de liberdade suficientes, seria necessário também acrescentar ao conjunto ensaios em níveis diferentes de ± 1 .

O estudo dos principais efeitos lineares de interação entre as variáveis foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas. Os diagramas de superfície correlacionando as variáveis tempo, umidade e campo elétrico (ICE) estão apresentados nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21.

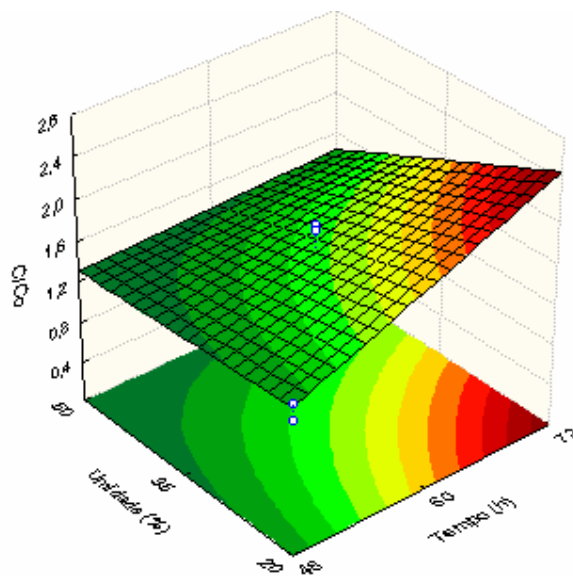


Figura 4.19 – Efeito do tempo e umidade inicial do solo sobre a concentração de tolueno após o processo eletroquímico.

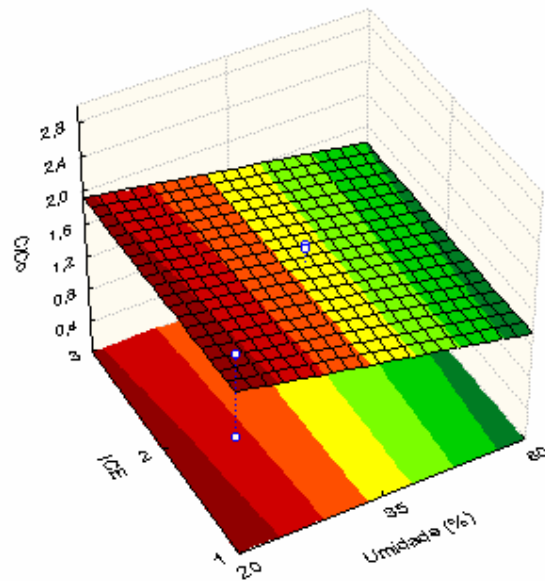


Figura 4.20 – Efeito da intensidade de campo elétrico e umidade inicial do solo sobre a concentração de tolueno após o processo eletroquímico.

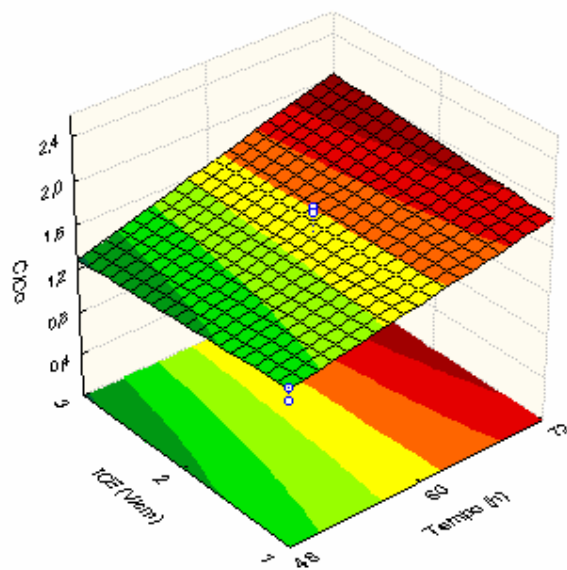


Figura 4.21 – Efeito do tempo e da intensidade de campo elétrico sobre a concentração de tolueno após o processo eletroquímico.

Através das superfícies de resposta, pode-se observar a influência das variáveis sobre o deslocamento eletrosmótico do tolueno, utilizando C/Co como variável de resposta.

Na Figura 4.19, são verificados os efeitos do tempo e umidade sobre o processo, mantendo-se a variável ICE fixa no ponto central (2 V/cm). Observa-se que o aumento do tempo de processo associado ao menor teor de umidade do solo traz como resposta maior concentração relativa (C/Co) de tolueno junto ao ânodo. A Figura 4.20 complementa essa avaliação: a diminuição da umidade em parceria com um aumento da intensidade de campo elétrico, no tempo médio fixado (60h), responde por um maior valor de C/Co.

Logo, as melhores condições para C/Co são alcançadas nos ensaios com menor teor de umidade, maior força de campo elétrico aplicado e maior tempo de processamento, padrão comportamental comprovado também na Figura 4.21. Nitidamente, mantendo-se a umidade no ponto médio (35%), há um aumento em C/Co ocasionado pelas contribuições da alta na ICE por um maior tempo.

4.4.2 Análise estatística para o contaminante Xileno

Avaliando os parâmetros estatísticos relacionados aos estudos com Xileno, mostrados na Tabela 4.2, pode-se verificar que o percentual de variância explicada (R^2) é de 96,02% e a razão do F calculado sobre o F tabelado é de 1,95. Estes valores atestam que há um ajuste significativo, embora não altamente preditivo, do modelo linear sugerido na equação 2. A expressão codificada para o ajuste linear dos dados experimentais obtidos para o Xileno toma a seguinte forma:

$$C/Co = \mathbf{1,483} + 0,0225 T - \mathbf{0,265 U} + \mathbf{0,1025 V} - 0,0375 TU + 0,005 TV - 0,0125 UV \quad (4.2)$$

Lembrando que T , U e V representam, respectivamente, o tempo de eletrosmose, umidade inicial do meio e intensidade de campo elétrico. Os valores em negrito são os termos de maior significado estatístico.

Apesar de o teste F apresentar um valor relativamente baixo, a análise do gráfico dos resíduos (Figura 4.22), mostra uma distribuição aleatória, insuspeita de anormalidades.

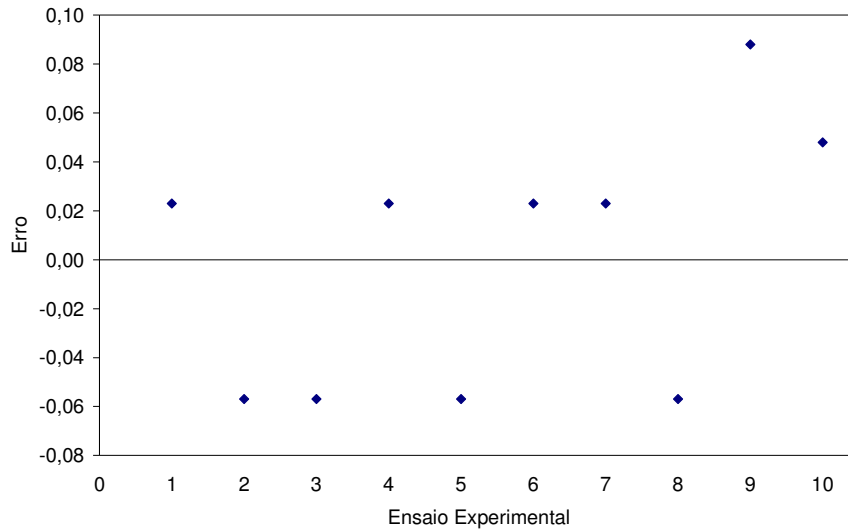


Figura 4.22 – Comparação entre os valores preditos e os resíduos gerados pela análise estatística para o Xileno.

Nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 são mostradas as superfícies de resposta construídas a partir do modelo linear. Através das superfícies de resposta pode-se observar a influência das variáveis (T, U, ICE) sobre o deslocamento do Xileno por eletrosmose, tendo C/Co como variável de resposta.

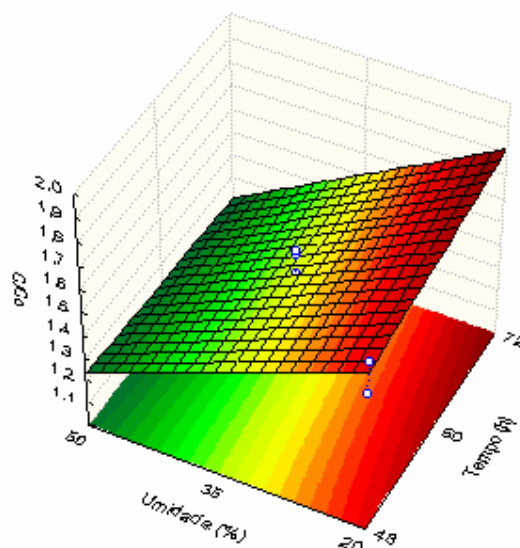


Figura 4.23 – Efeito do tempo de processamento e umidade inicial do solo sobre a concentração do xileno após o processo eletroquímico.

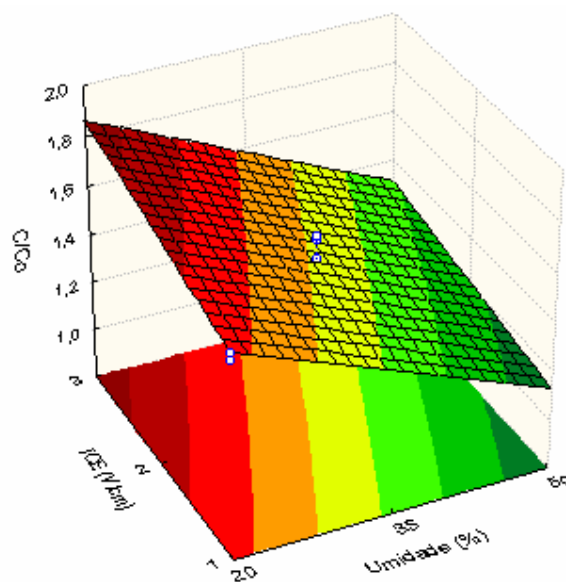


Figura 4.24 – Efeito da intensidade de campo elétrico e umidade inicial do solo sobre a concentração do xileno após o processo eletroquímico.

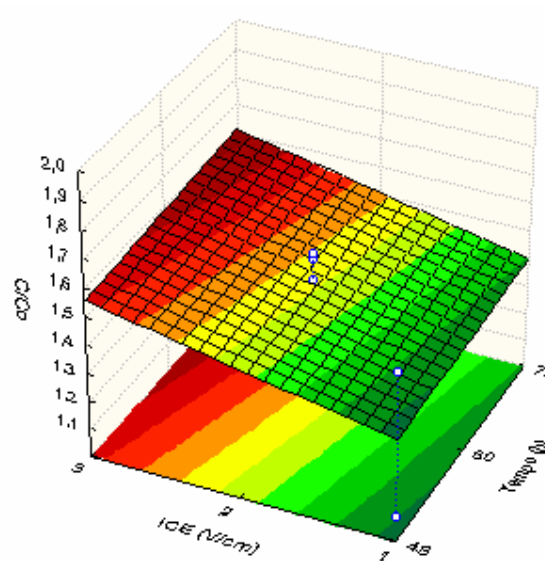


Figura 4.25 – Efeito da intensidade de campo elétrico e o tempo sobre a concentração do Xileno após o processo eletroquímico.

Também para o Xileno, a umidade aparece contribuindo como um parâmetro negativo ao andamento do processo. Nota-se nos diagramas de superfície representados nas Figuras 4.23 e 4.24 que, estando fixados no ponto central a ICE (2V/cm) e o tempo (60h), o aumento da umidade diminuiu significativamente a resposta C/Co para o Xileno.

Por sua vez, estando o percentual de umidade fixado no ponto médio (35%) há uma clara tendência de aumento na mobilidade do Xileno beneficiada pelos acréscimos no tempo e na intensidade de campo elétrico.

4.4.3 Análise estatística para o contaminante Gasolina

Os resultados obtidos no estudo do contaminante gasolina foram os que apresentaram melhor ajuste estatístico, conforme demonstrado na Tabela 4.2. Pode-se comprovar que o modelo linear não apresenta evidência de falta de ajuste, no nível de 95% de confiança. Ele explica 99,16% da variação em torno da média e tem

F calculado de 78,19 que é mais de 12 vezes o valor de $F_{6,4}$. A regressão é, portanto, altamente significativa e útil para fins de previsão. A equação do modelo linear para o contaminante gasolina é dada por:

$$C/Co = 1,568 + 0,0888 T - 0,33475 U + 0,07425 V - 0,09725TU + 0,0468 TV - 0,0268 UV \quad (4.3)$$

O ajuste é também evidente pelo gráfico dos resíduos (Figura 4.26) que mostra uma distribuição aleatória.

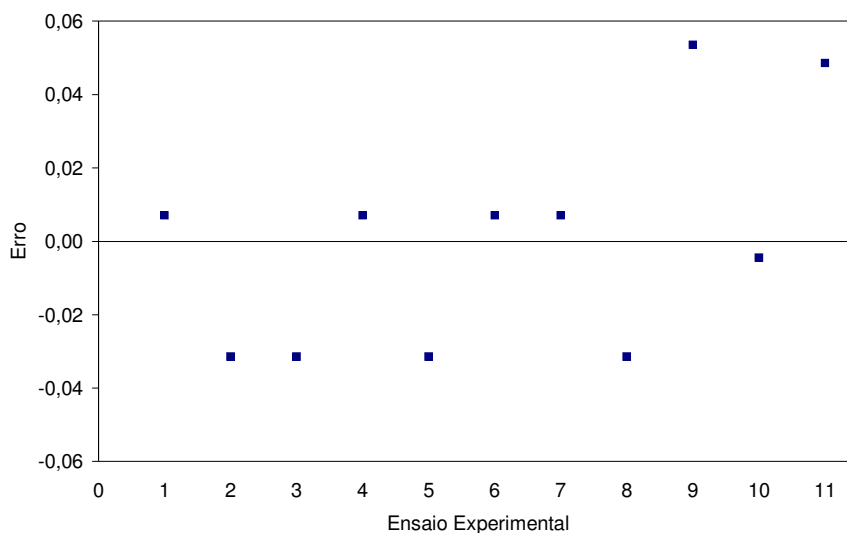


Figura 4.26 – Resíduos deixados pelo ajuste do modelo linear aplicado aos experimentos realizados com Gasolina.

Os diagramas de superfície de respostas dados nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 mostram os efeitos das variáveis do sistema sobre a concentração final de gasolina ao término da eletrólise.

A exemplo dos dois contaminantes anteriormente analisados, da mesma forma, os efeitos relacionados ao teor de umidade são preponderantemente adversos à resposta C/Co , fato que pode ser conferido nas Figuras 4.27 e 4.28. De modo semelhante, observa-se na Figura 4.29 que o aumento do tempo de processo e da intensidade de campo elétrico representam contribuições positivas do modelo, ou sejam são parâmetros incrementadores de C/Co .

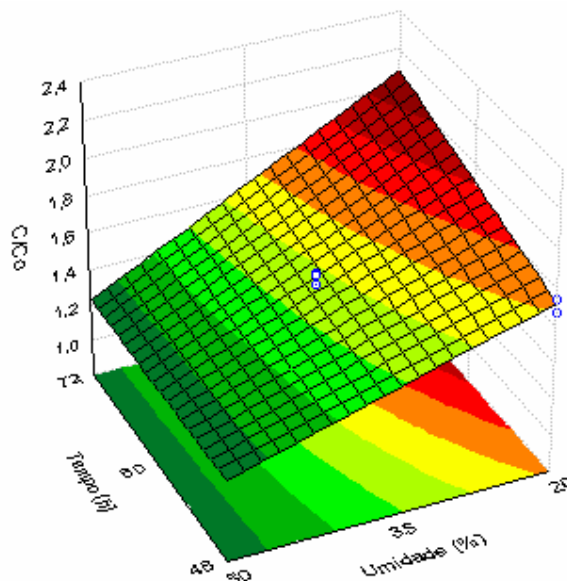


Figura 4.27 – Efeito da umidade e do tempo sobre a concentração da Gasolina após o processo eletroquímico.

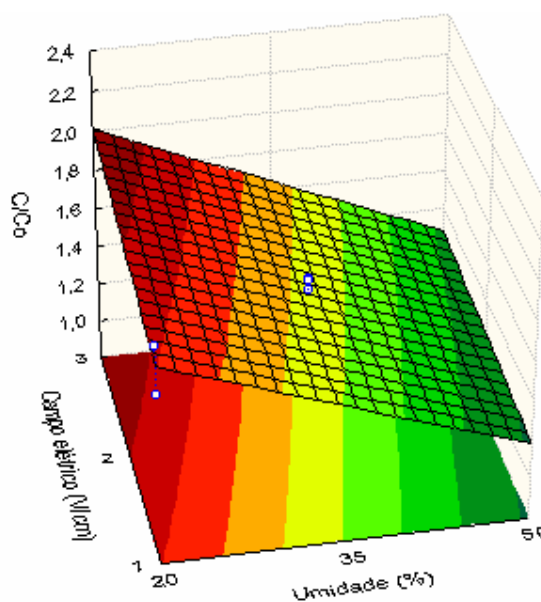


Figura 4.28 – Efeito da intensidade de campo elétrico e da umidade sobre a concentração da Gasolina após o processo eletroquímico.

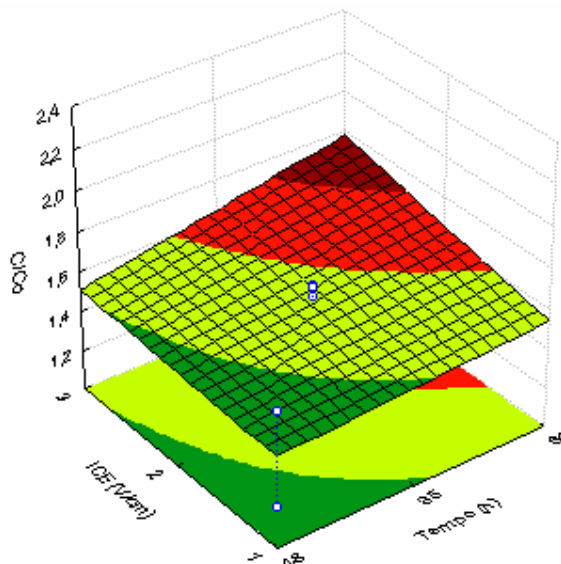


Figura 4.29 – Efeito da intensidade de campo elétrico e o tempo sobre a concentração da Gasolina após o processo eletroquímico.

Em resumo, os modelos de previsão estatística para os compostos estudados são apresentados no Quadro 4.1. As equações para o ajuste linear estão expressas com todos os termos, porém os parâmetros de maior significado estatístico aparecem em negrito.

Quadro 4.1 – Equações de ajuste dos dados experimentais ao modelo estatístico linear para Tolueno, Xileno e gasolina.

Composto	Equação do modelo linear*
TOLUENO	$C/Co = \mathbf{1,6607} + \mathbf{0,29175 T} - \mathbf{0,2955 U} - 0,00225 V - \mathbf{0,2305 TU} + 0,08075 TV + 0,033 UV$
XILENO	$C/Co = \mathbf{1,483} + 0,0225 T - \mathbf{0,265 U} + \mathbf{0,1025 V} - 0,0375 TU + 0,005 TV - 0,0125 UV$
GASOLINA	$C/Co = \mathbf{1,568} + \mathbf{0,0888 T} - \mathbf{0,33475 U} + \mathbf{0,07425 V} - \mathbf{0,09725TU} + 0,0468 TV \quad 0,0268 UV$

*Termos em negrito correspondem aos parâmetros de maior significado estatístico

Um exame abrangente sobre todas as condições experimentais para os três contaminantes em estudo revela conclusões semelhantes que podem ser conferidas na Figura 4.30. Pode-se observar que o maior potencial (3V/cm) e o maior tempo de eletrólise (72h) contribuem para um maior deslocamento do contaminante. A influência da umidade inicial do solo sobre o processo, entretanto, mostrou-se adversa à mobilização nos três casos estudados.

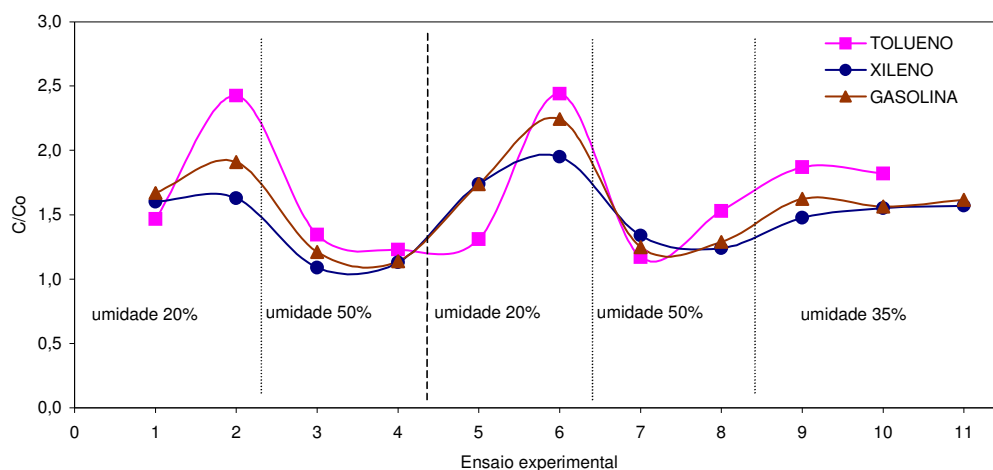


Figura 4.30 – Ponto de máxima concentração relativa observado para cada ensaio experimental.

É notória a concordância de comportamento entre os três compostos estudados. A Figura 4.30 confirma nitidamente que os ensaios de alta umidade cursam sistematicamente com baixo deslocamento do contaminante. Tanto se ratifica este perfil que o experimento de melhor resposta C/Co é o de número 6, (máximo ICE=3V/cm; máximo tempo=72h e mínima umidade=20%) indistintamente para Gasolina, Tolueno e Xileno.

Desse comportamento observado, poder-se-ia deduzir que solos com baixa umidade seriam ideais para remediação eletroquímica. Não é bem essa a verdade. A quantidade de água presente no meio é um fator importante para condução e manutenção das reações de eletrólise durante todo o processo eletrocinético. O que

se prefigura nos ensaios experimentais é, na realidade, um transporte de contaminantes que parece se opor ao fluxo eletrosmótico direto (sentido cátodo-ânodo).

Para explicar melhor esse efeito contrário entre a elevação do teor de umidade do solo e a diminuição no deslocamento dos contaminantes orgânicos examinados, torna-se necessária uma análise das curvas de concentração da região intereletródica, observadas para cada um dos ensaios experimentais, em condições descritas na matriz de planejamento.

4.5 ANÁLISE DOS PERFIS DE CONCENTRAÇÃO

Os onze ensaios previstos no planejamento experimental foram realizados em condições semelhantes para cada contaminante. Para maior clareza na exposição, as curvas de concentração serão mostradas em tópicos separados para Tolueno, Xileno e Gasolina.

4.5.1 Curvas de concentração para o contaminante Tolueno

Terminado o período apropriado para a eletrorremediação, tinha início a coleta de solo nos dez pontos de amostragem estabelecidos no meio poroso. As amostras, analisadas uma a uma por espectrofotometria de absorção no UV-Vis, forneceram a informação quanto à concentração do contaminante e sua distribuição no espaço intereletródico. As representações gráficas foram agrupadas de modo manter as variáveis umidade inicial do solo e Intensidade de campo elétrico em condições experimentais idênticas frente a uma modificação planejada da variável tempo. As Figuras 4.31 a 4.35 expõem os resultados organizados para o Tolueno.

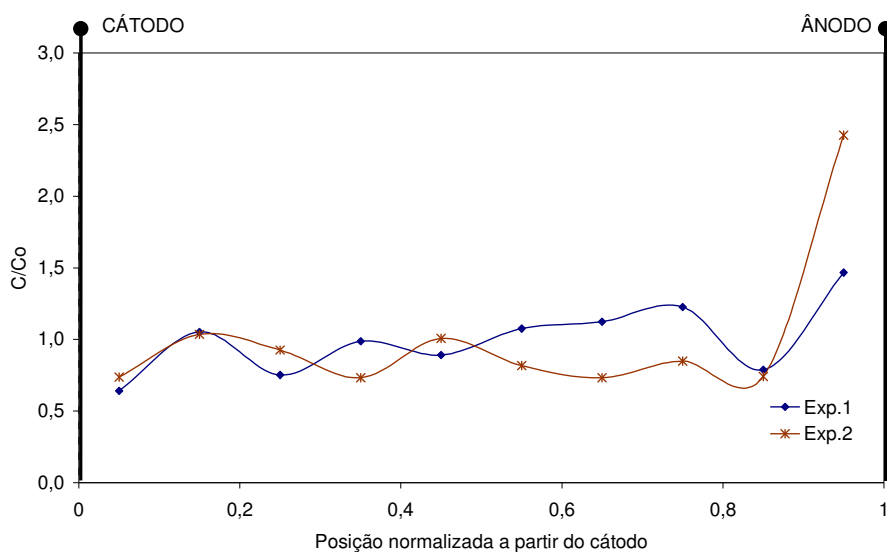


Figura 4.31 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose do Tolueno nas condições do exp. 1 (48h, 20% e 1V/cm) e exp.2 (72h, 20% e 1V/cm).

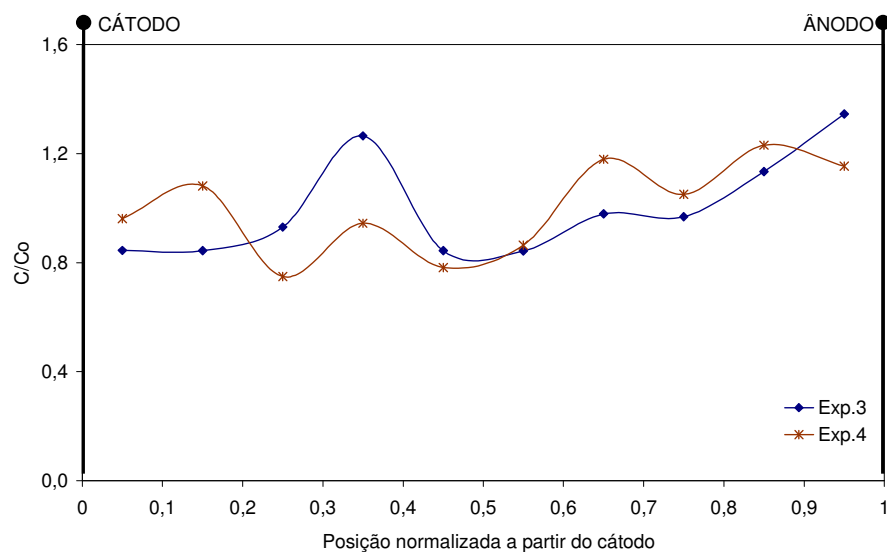


Figura 4.32 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose do Tolueno nas condições do exp. 3 (48h, 50% e 1V/cm) e exp.4 (72h, 50% e 1V/cm).

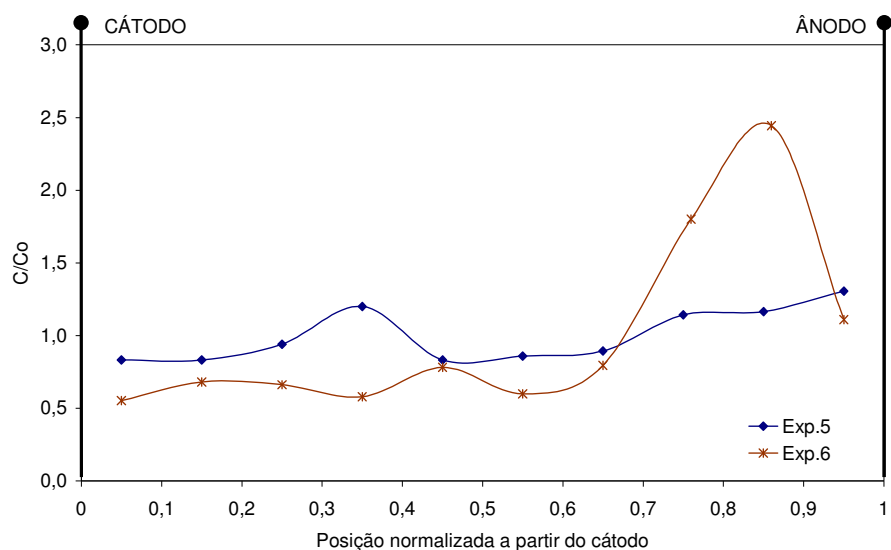


Figura 4.33 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose do Tolueno nas condições do exp. 5 (48h, 20% e 3V/cm) e exp.6 (72h, 20% e 3V/cm).

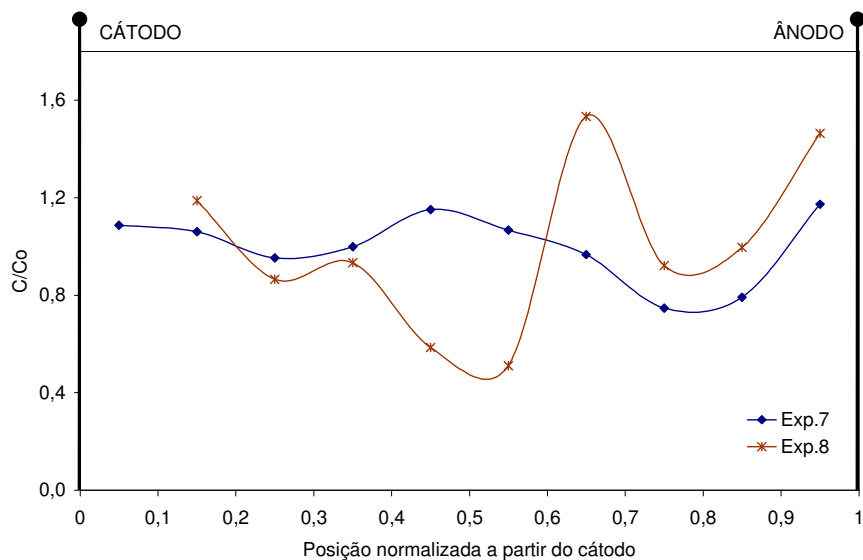


Figura 4.34 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose do Tolueno nas condições do exp. 7 (48h, 50% e 3V/cm) e exp.8 (72h, 50% e 3V/cm).

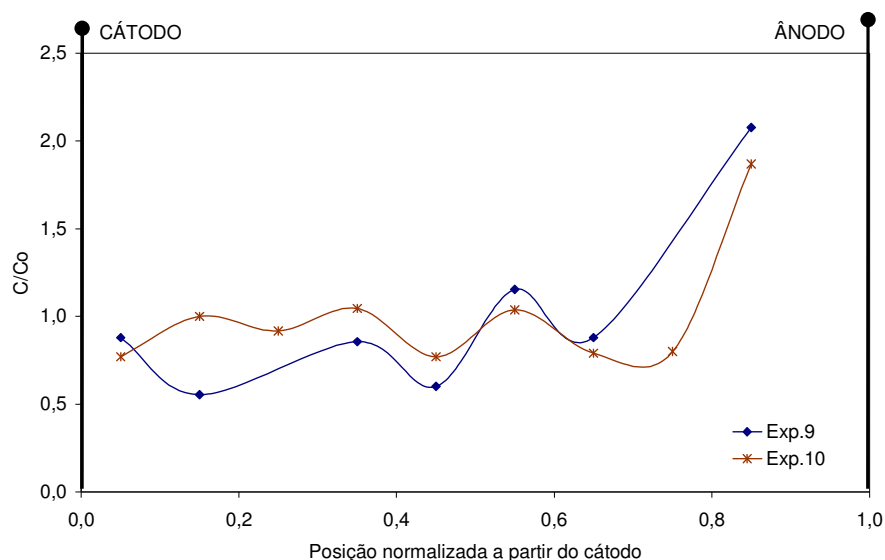


Figura 4.35 – Perfis de concentração obtidos com a eletroosmose do Tolueno no ponto médio: 35% de umidade inicial do solo, ICE de 2 V/cm e tempo de 60 horas.

Os resultados gráficos desenham nítidas regiões de concentrações relativas mínimas (próximas ao cátodo) e máximas (próximas ao ânodo), fato que atesta a movimentação do contaminante orgânico em direção ao compartimento anódico.

Visto que solos argilosos apresentam tipicamente carga superficial negativa, a aplicação de campo elétrico usualmente conduz à formação de fluxo eletroosmótico no sentido do cátodo, com conseqüente arraste para este eletrodo de substâncias não polares. O comportamento encontrado nos ensaios experimentais caracterizado pelo acúmulo material no ânodo é, portanto, atípico e indica mecanismos de transporte relacionados à atração eletrostática ou fluxo eletroosmótico reverso. Tais suposições merecem uma abordagem mais minuciosa e serão o ponto de partida das discussões após a apresentação de todas as curvas de concentração.

Os perfis plotados revelam também a influência das variáveis (tempo, umidade e ICE) sobre o processo eletroquímico.

De modo geral, o aumento do tempo de processo de 48 para 72 horas não correspondeu a um aumento significativo nas medidas finais de concentração relativa (C/Co), comportamento idêntico ao já relatado anteriormente para os perfis de pH. Devido as complexas características químicas e de transporte apresentadas pelos solos argilosos, qualquer processo de remediação tende a ser lento, logo são necessários períodos de tempo mais dilatados para que modificações efetivas sejam detectadas. Compreende-se, portanto, que o intervalo escolhido para os ensaios experimentais deve ser ampliado.

A variável intensidade de campo elétrico (ICE), conforme esperado, tem relação direta com o surgimento de altas concentrações. Ora, sendo o campo elétrico a força propulsora do movimento no meio poroso, é certo que seu aumento reflita em maior transporte no meio.

A umidade inicial do solo é mesmo o parâmetro de maior influência sobre os resultados. É fato que em menores umidades detectam-se maiores quantidades de tolueno armazenadas nas regiões próximas ao ânodo. Esse curioso comportamento já houvera sido detectado em experimentos anteriores utilizando o método do Carbono total para análise das amostras de solo colhidas. Tanto o método do Carbono total usado primeiramente, como a análise via espectroscopia de absorção no UV-vis utilizada para determinação dos dados de concentração aqui expressos, são métodos de análise inespecíficos. Logo, não se pode precisar a composição química exata das espécies que estão chegando no ânodo. É possível que alterações químicas associadas ao processo eletroquímico ocorram e sejam responsáveis por modificações na polaridade dos compostos originais. Um excesso de umidade promove aumento do fluxo eletrosmótico (sentido ânodo-cátodo) e representa maior oposição ao movimento do contaminante que claramente se direciona para o ânodo.

Neste ponto, cabe ressaltar a importância do gotejamento constante e controlado de água junto ao ânodo. Sendo a umidade um parâmetro significativo é indispensável garantir a idêntica hidratação em todas as seções do meio poroso. Caso contrário, o processo eletrosmótico tenderia a gerar seções progressivamente

desidratadas do cátodo ao ânodo, o que acarretaria modificações nas propriedades físico-químicas do meio, gerando diferentes condições em cada porção do solo.

A mobilidade no meio sólido apresentada pelo tolueno quando estabelecidas as diversas condições experimentais é mostrada nas Figuras 4.36 a 4.44. O percentual deslocado por cada seção é dado pela expressão matemática:

$$\% \text{ Tolueno} = \frac{C - C_0}{C_0} \times 100 \quad (4.4)$$

onde C é a concentração ($\text{mg}_{\text{Tolueno}}/\text{Kg}_{\text{Solo}}$) determinada em cada seção ao final do processo e C_0 é a concentração de tolueno inicial do solo.

Os valores percentuais negativos aparecem nas representações gráficas freqüentemente associados às seções próximas ao cátodo e denotam saída de contaminante. O acúmulo de Tolueno nas regiões anódicas também pode ser percebido. Os altos deslocamentos positivos, ou seja, porções do solo mais concentradas em tolueno estão, via de regra, nas cercanias do ânodo. Os experimentos de número 2 e 6 (Figura 4.37 e Figura 4.41, respectivamente) são os que apresentam os maiores deslocamentos pontuais (acima de 140%) e estão relacionados ao limite inferior do intervalo delimitado para o estudo da variável umidade (20%). Mais um reflexo dos efeitos contrários entre hidratação do meio e transporte do contaminante.

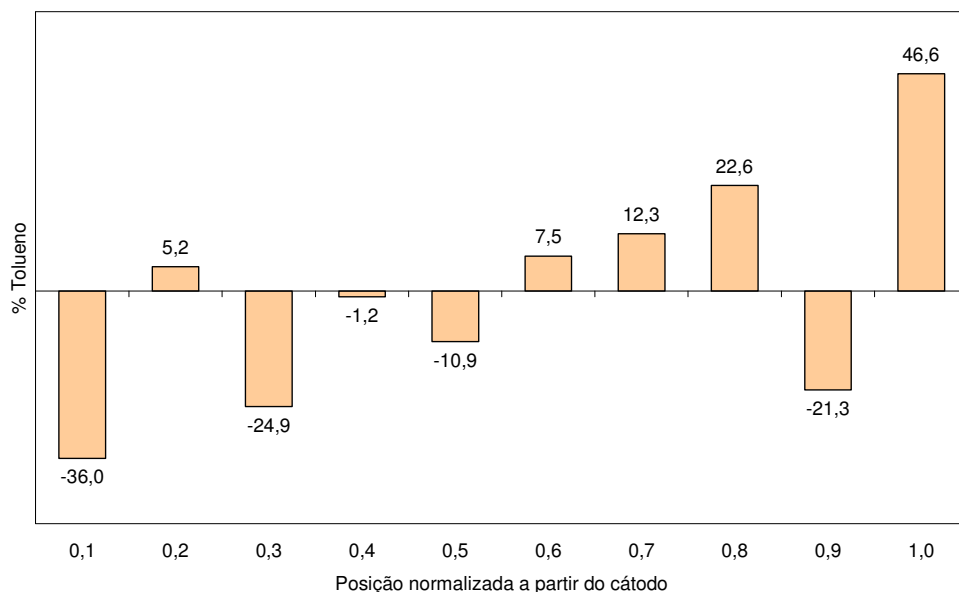


Figura 4.36 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 1 (48h,20%, 1V/cm).

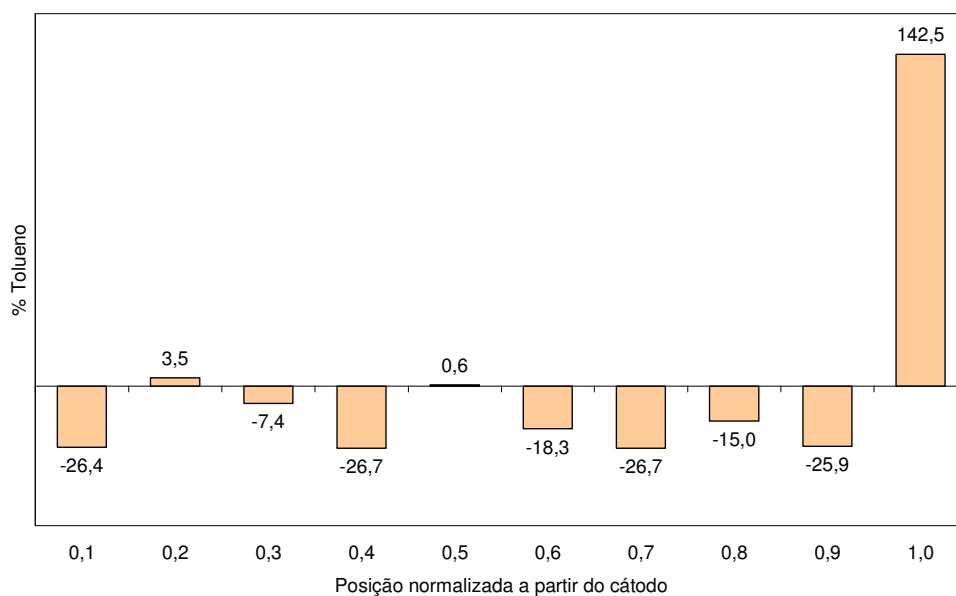


Figura 4.37 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 2 (72h, 20%, 1V/cm).

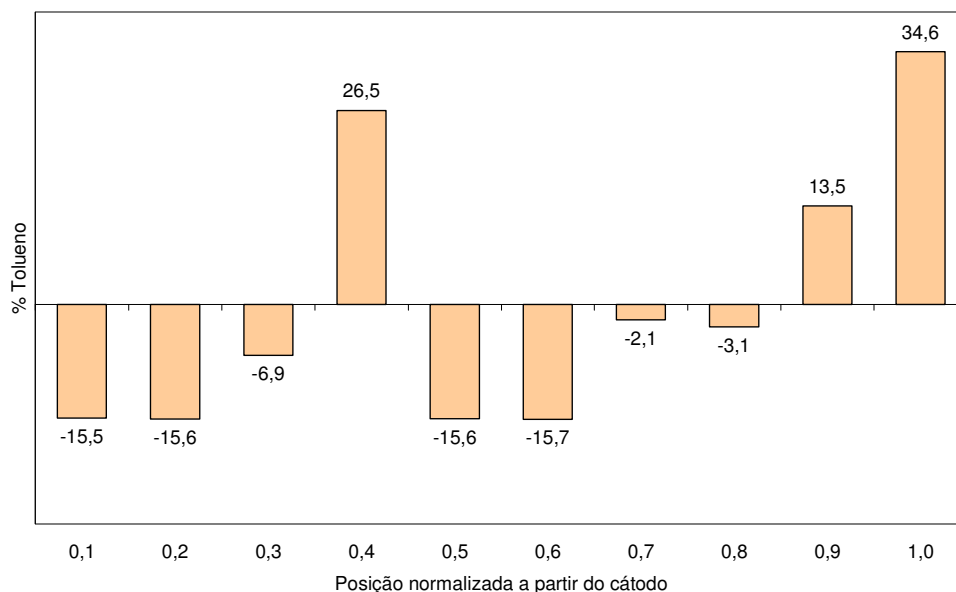


Figura 4.38 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 3 (48h,50%, 1V/cm).

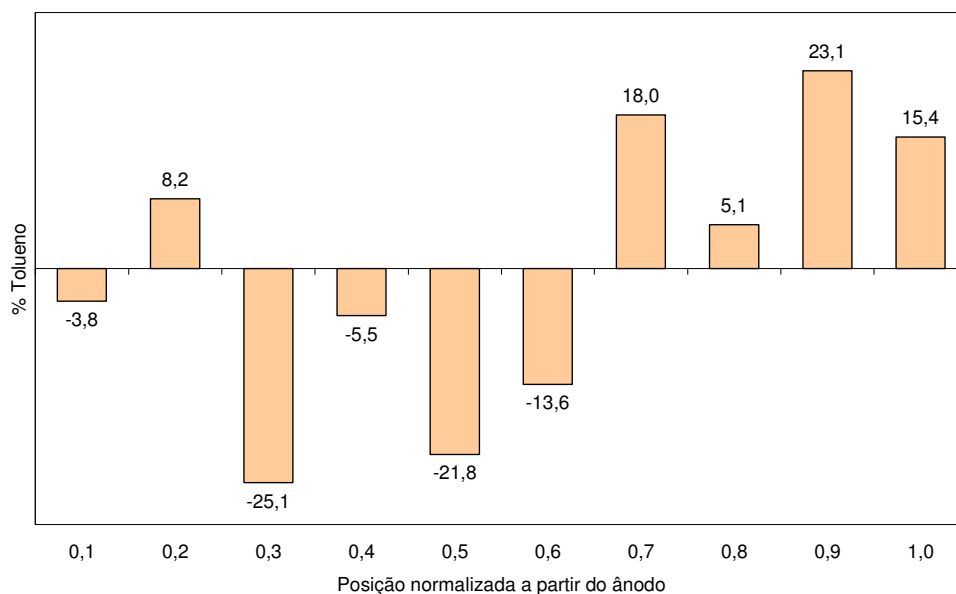


Figura 4.39 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 4 (72h, 50%, 1V/cm).

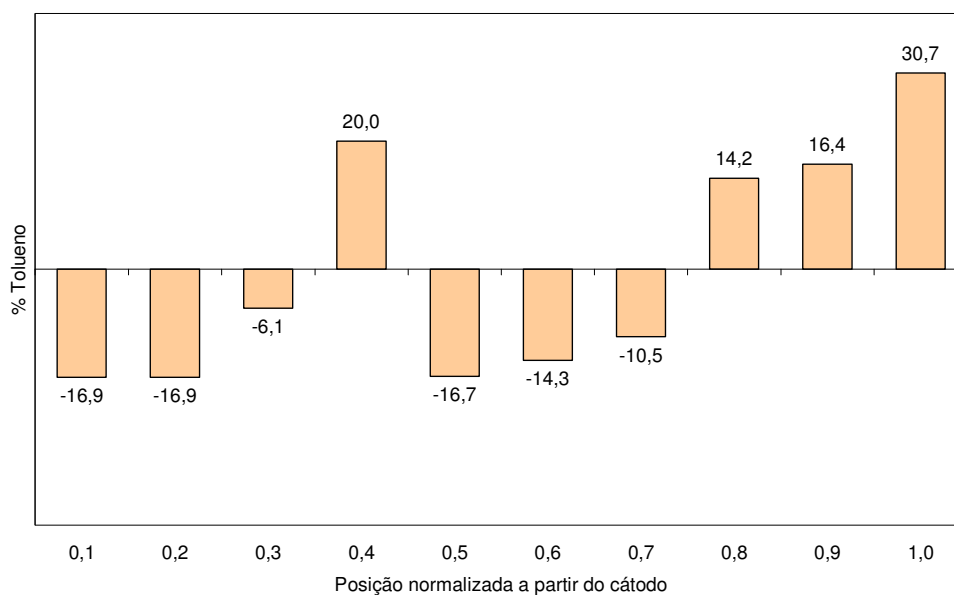


Figura 4.40 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 5 (48h,20%, 3V/cm).

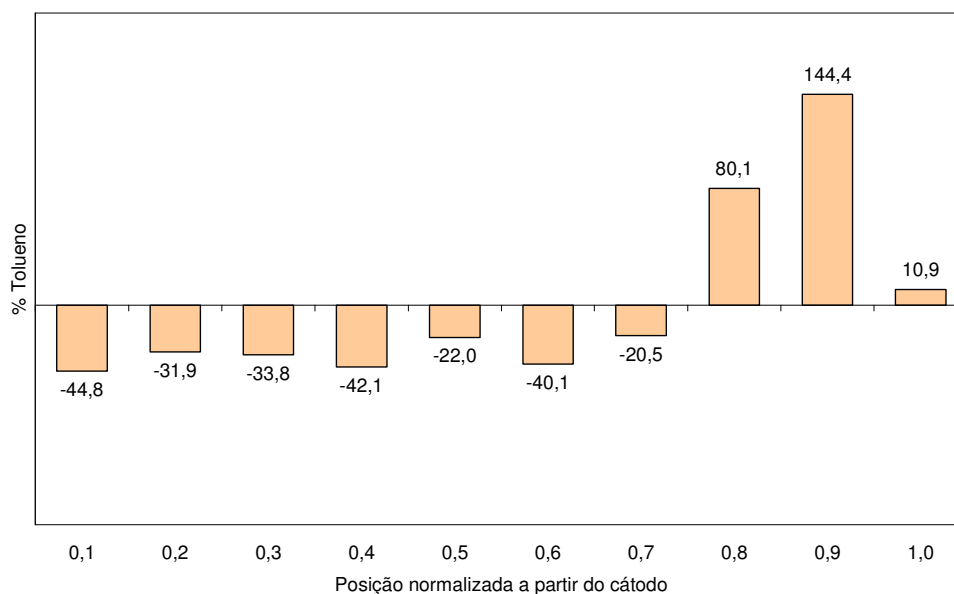


Figura 4.41 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 6 (72h,20%, 3V/cm).

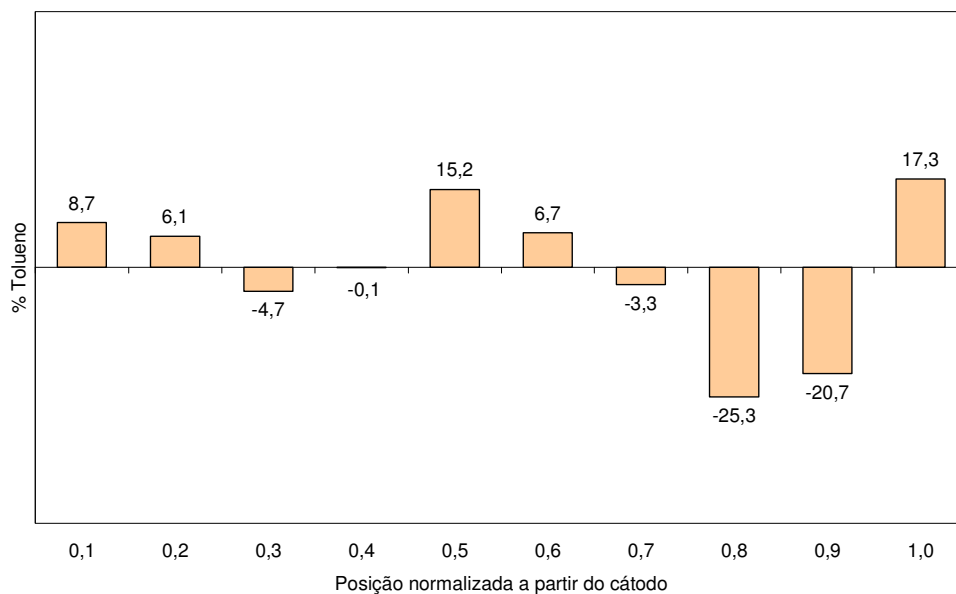


Figura 4.42 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 7 (48h, 50%, 3V/cm).

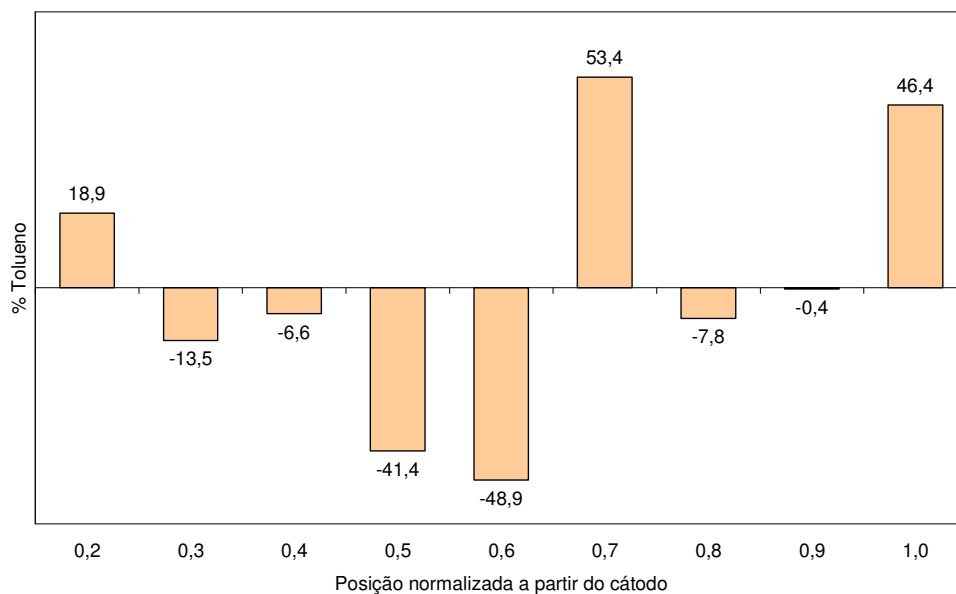


Figura 4.43 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 8 (72h, 50%, 3V/cm).

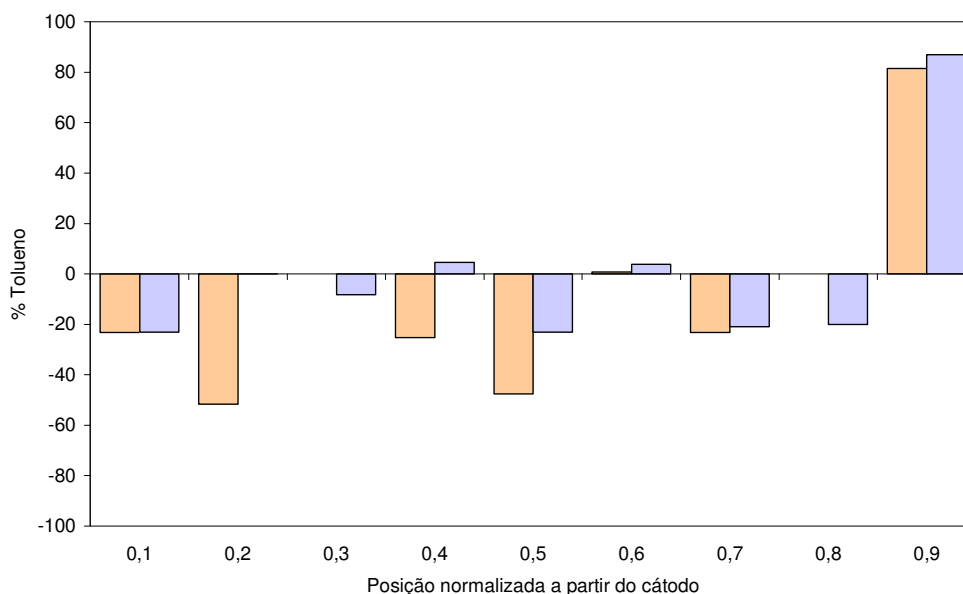


Figura 4.44 – Percentual de tolueno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem no ponto médio Exp. 9 e 10 (60h, 35%, 2V/cm).

A técnica eletroquímica, por si só, não conduz à remoção de contaminantes do meio e sempre deve estar associada a um método de extração. Para fins de remediação é importante que se identifique a melhor localização para instalação dos meios de extração. Um conhecimento da distribuição do contaminante no solo após o processo eletroquímico é, portanto, fundamental nas aplicações de campo. As Figuras 4.45 a 4.53 revelam a distribuição percentual do tolueno após o processamento eletroquímico tendo como base de cálculo a concentração total no solo:

$$\% \text{ Tolueno} = C / C_T \quad (4.5)$$

onde

C é a concentração medida em cada seção após o processo eletroquímico

C_T é a concentração total de tolueno no solo ($\text{mg}_{\text{Tolueno}}/\text{Kg}_{\text{Solo}}$)

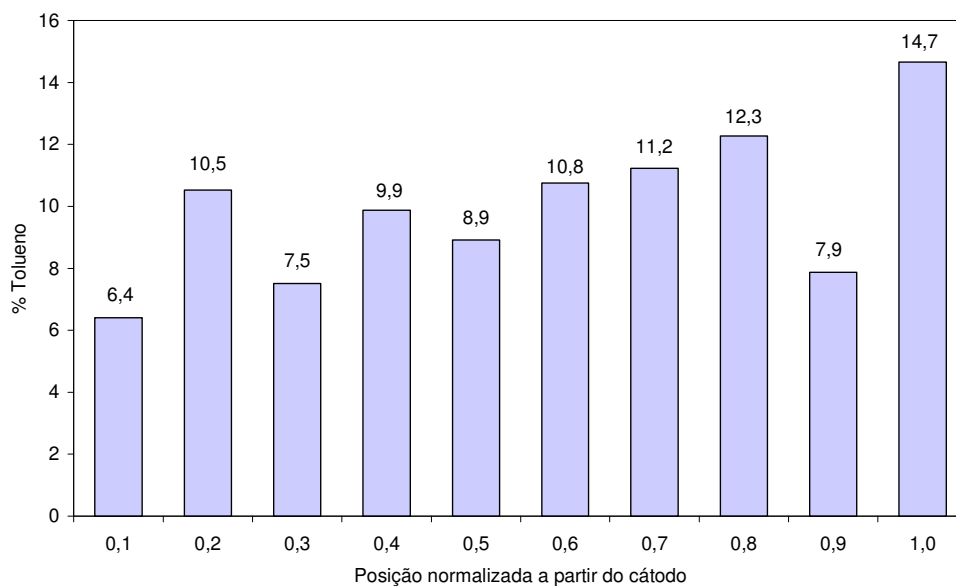


Figura 4.45 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.1 (48h,20%, 1V/cm).

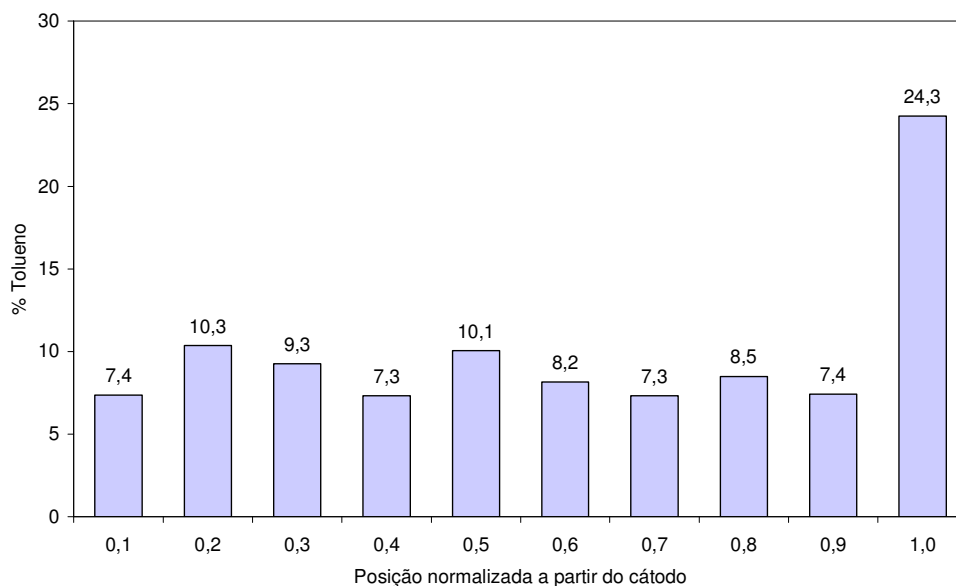


Figura 4.46 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 2 (72h, 20%, 1V/cm).

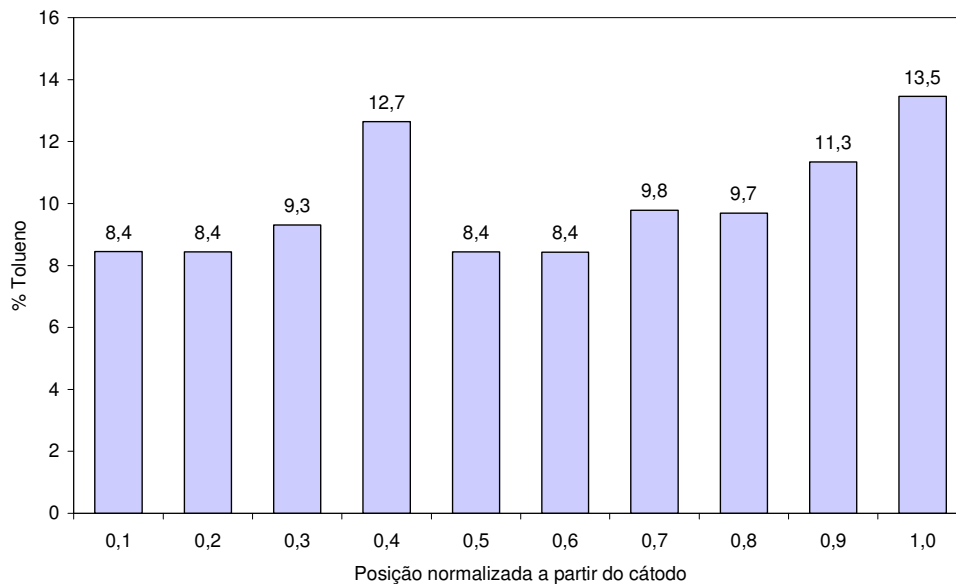


Figura 4.47 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do do exp. 3 (48h,50%, 1V/cm).

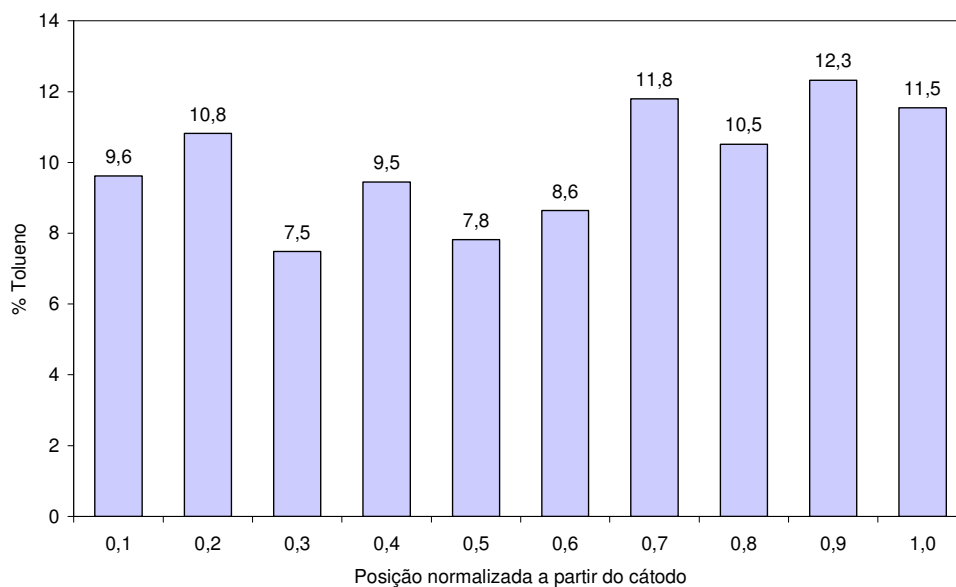


Figura 4.48 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 4 (72h, 50%, 1V/cm).

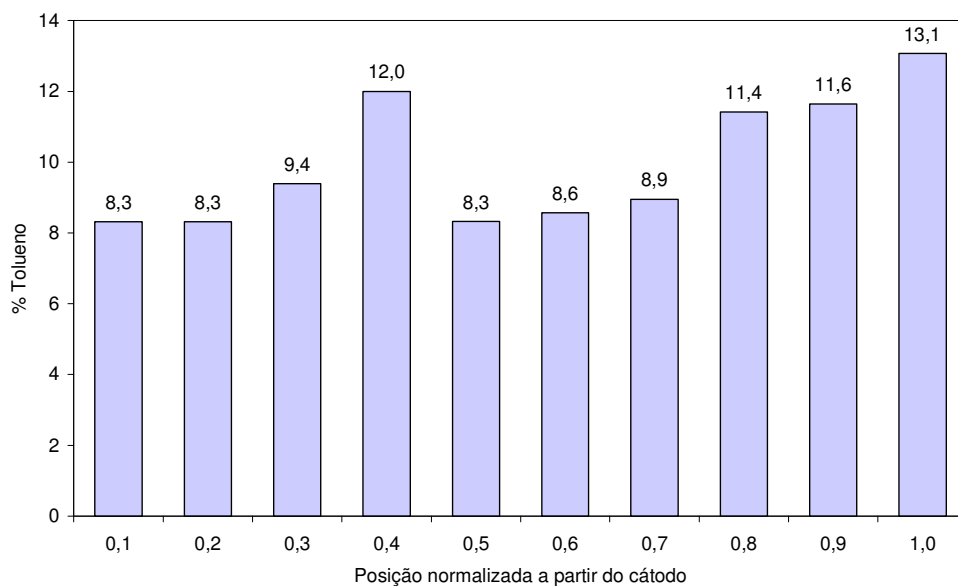


Figura 4.49 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 5 (48h,20%, 3V/cm).

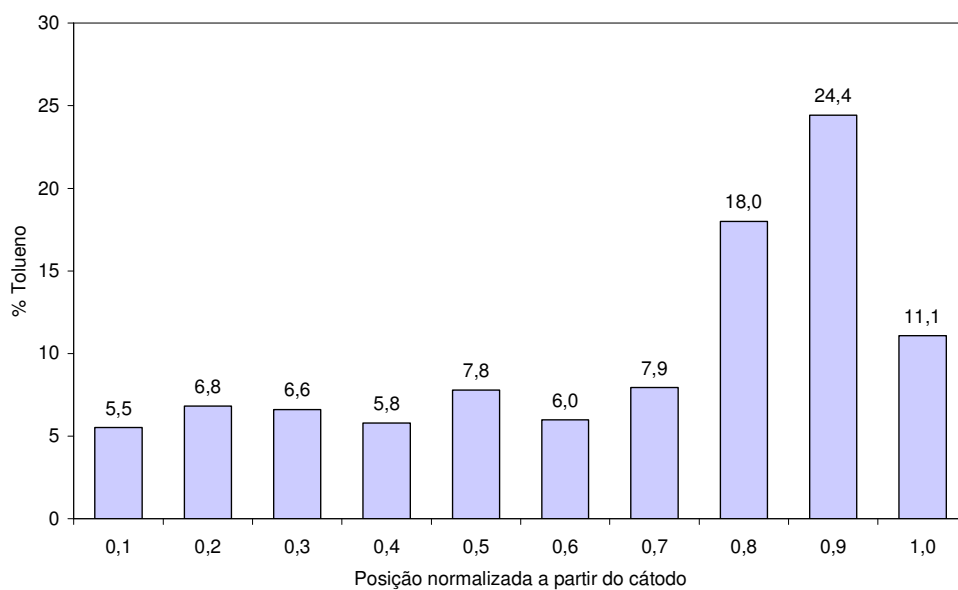


Figura 4.50 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 6 (72h,20%, 3V/cm).

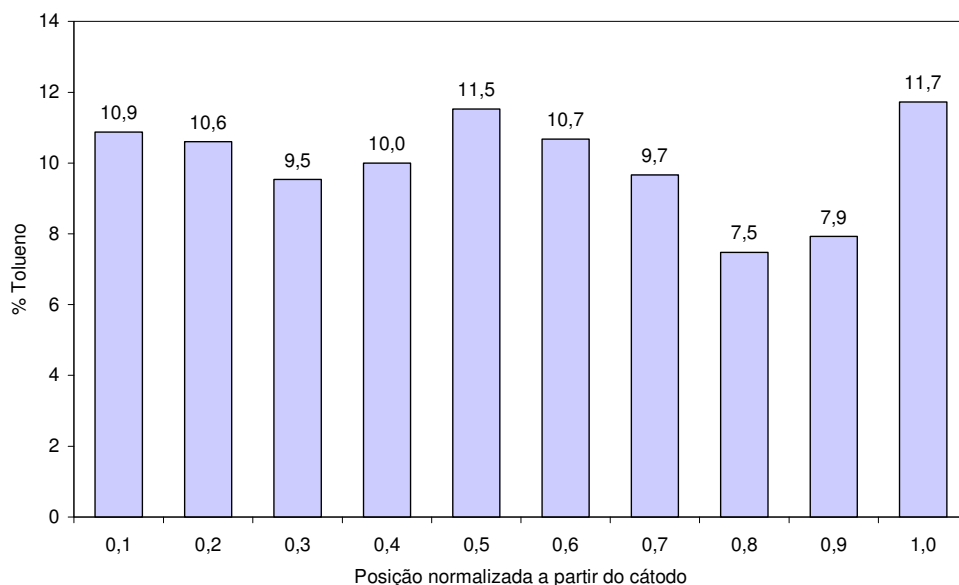


Figura 4.51 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 7 (48h, 50%, 3V/cm).

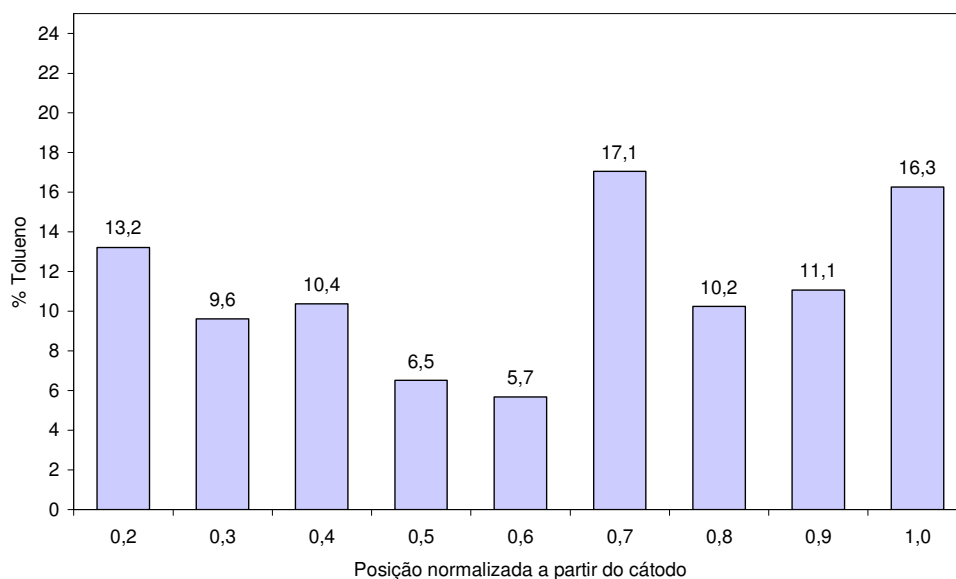


Figura 4.52 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp. 8 (72h, 50%, 3V/cm).

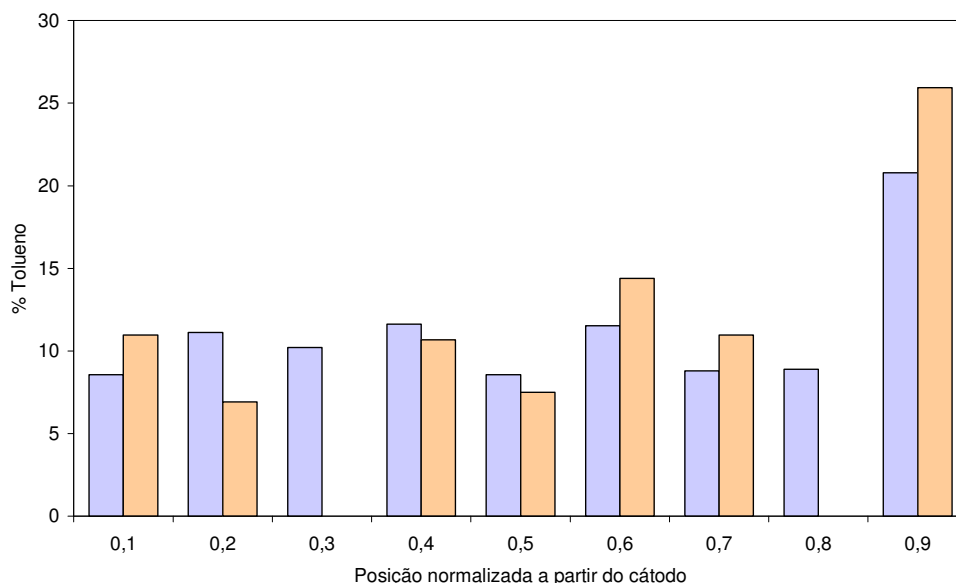


Figura 4.53 – Distribuição percentual de Tolueno presente no solo após a eletrólise, nas condições do ponto médio Exp. 9 e 10 (60h, 35%, 2V/cm).

A observação das Figuras de distribuição revela que, embora ocorra deslocamento do tolueno, as condições empregadas não foram suficientemente eficazes no sentido de agrupar grande percentual do contaminante em um único ponto. A configuração que melhor se ajustaria a um processo de extração corresponde ao experimento 6 (Figura 4.50), no qual 53,5% do tolueno estão acumulados nas duas seções bem próximas do ânodo (compreendendo 20% da massa do solo). Para os demais experimentos, nota-se uma distribuição do contaminante ainda muito uniforme em todo o solo, o que inviabilizaria uma remediação adequada.

4.5.2 Curvas de concentração para o contaminante Xileno

As curvas de concentração determinadas após o período de processamento eletroquímico do solo estão apresentadas nas Figuras 4.54 a 4.58 para o Xileno.

A transferência do Xileno para a zona anódica é bem evidente. O transporte é influenciado positivamente pelo maior tempo de processo e maior intensidade de campo elétrico aplicado. Excesso de umidade, também neste caso, age como uma barreira ao deslocamento do fluxo de Xileno. O resultado combinado destes efeitos é a formação de perfis de concentração discretamente alterados nos ensaios experimentais com umidade máxima (Figuras 4.55 e 4.57). Comparativamente, os resultados mais expressivos na variação da concentração são encontrados nos experimentos com umidade de 20% (Figuras 4.54 e 4.56).

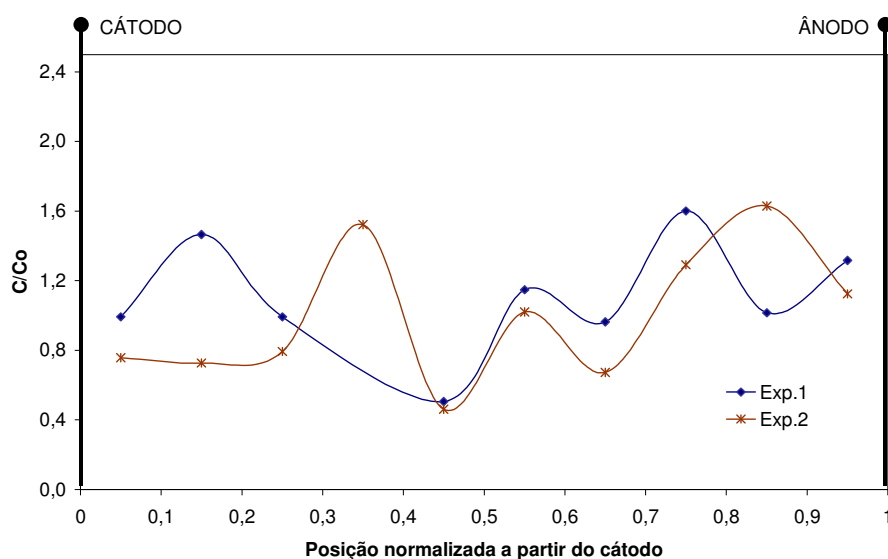


Figura 4.54 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose do Xileno nas condições do exp. 1 (48h, 20% e 1V/cm) e exp.2 (72h, 20% e 1V/cm).

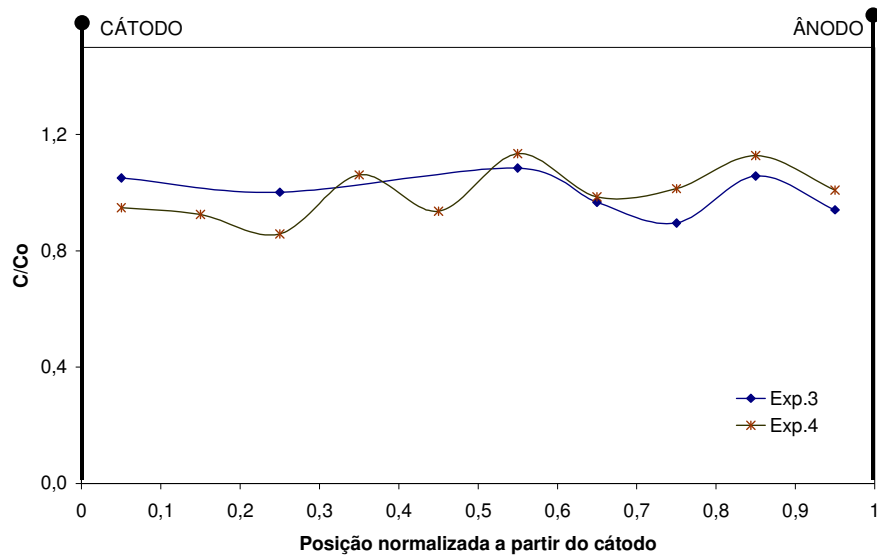


Figura 4.55 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose do Xileno nas condições do exp. 3 (48h, 50% e 1V/cm) e exp.4 (72h, 50% e 1V/cm).

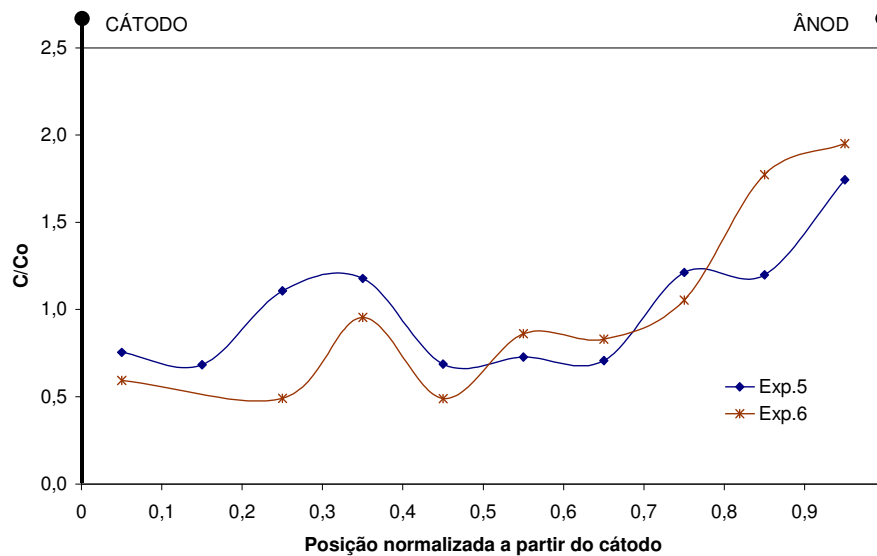


Figura 4.56 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose do Xileno nas condições do exp. 5 (48h, 20% e 3V/cm) e exp.6 (72h, 20% e 3V/cm).

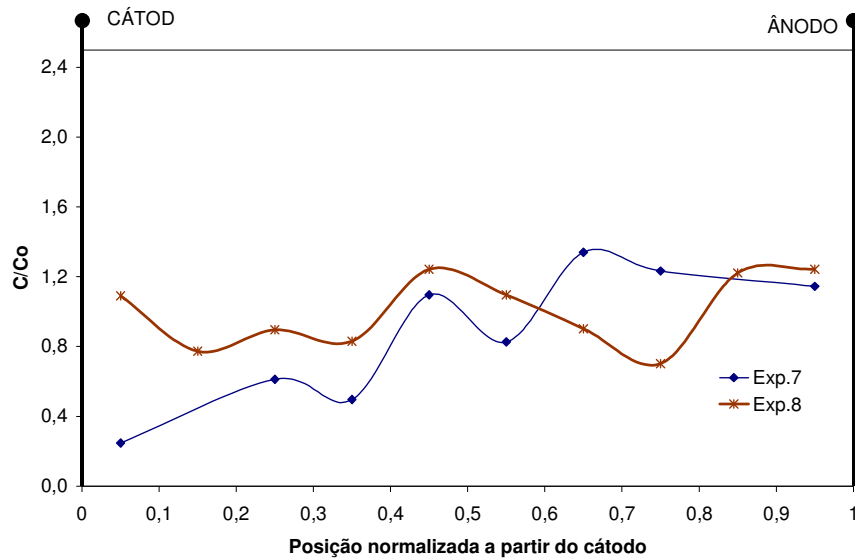


Figura 4.57 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose do Xileno nas condições do exp. 7 (48h, 50% e 3V/cm) e exp.8 (72h, 50% e 3V/cm).

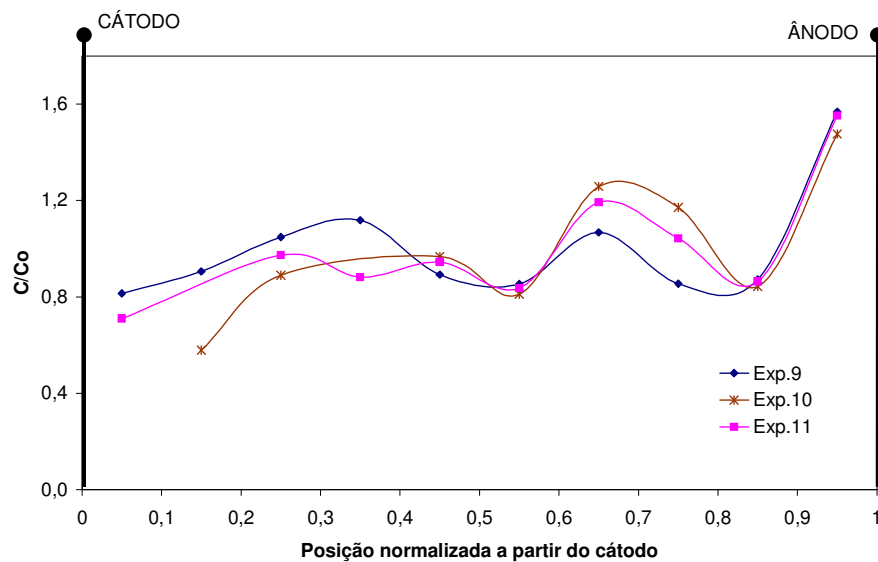


Figura 4.58 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose do Xileno nas condições do ponto médio (60h, 35% e 2V/cm).

O mapeamento do solo ao final do processo eletroquímico permitiu a execução dos gráficos de deslocamento (Figuras 4.59 a 4.67). Os pontos com sinal negativo significam diminuição da concentração em relação à quantidade inicialmente existente no solo. Os valores com sinal positivo indicam acréscimo do contaminante na seção examinada. Em todas as situações experimentais avaliadas há tendência dos deslocamentos negativos situarem-se nas zonas próximas ao cátodo, indicativo de acúmulo do xileno nas porções anódicas do solo.

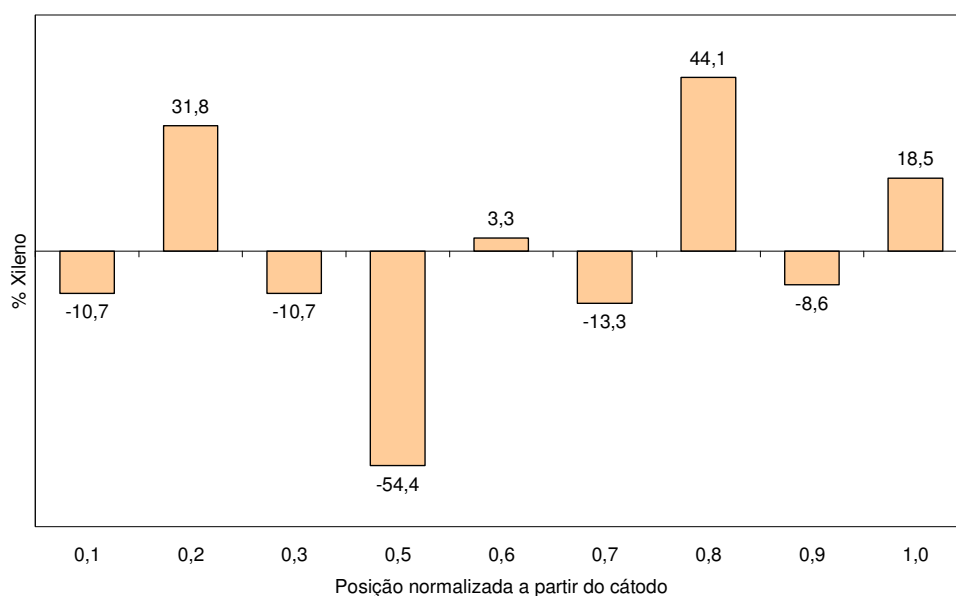


Figura 4.59 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 1 (48h, 20%, 1V/cm).

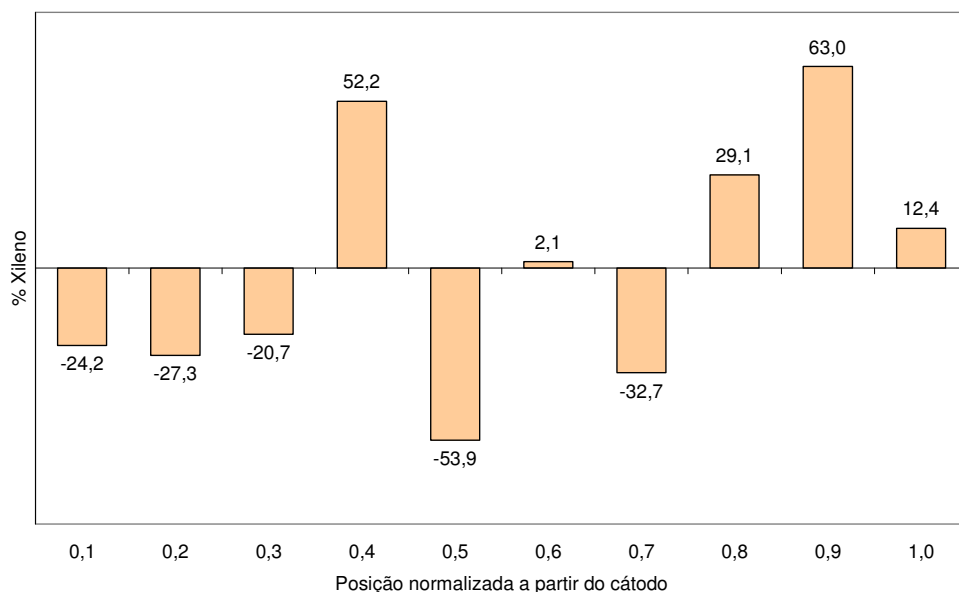


Figura 4.60 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 2 (72h, 20%, 1V/cm).

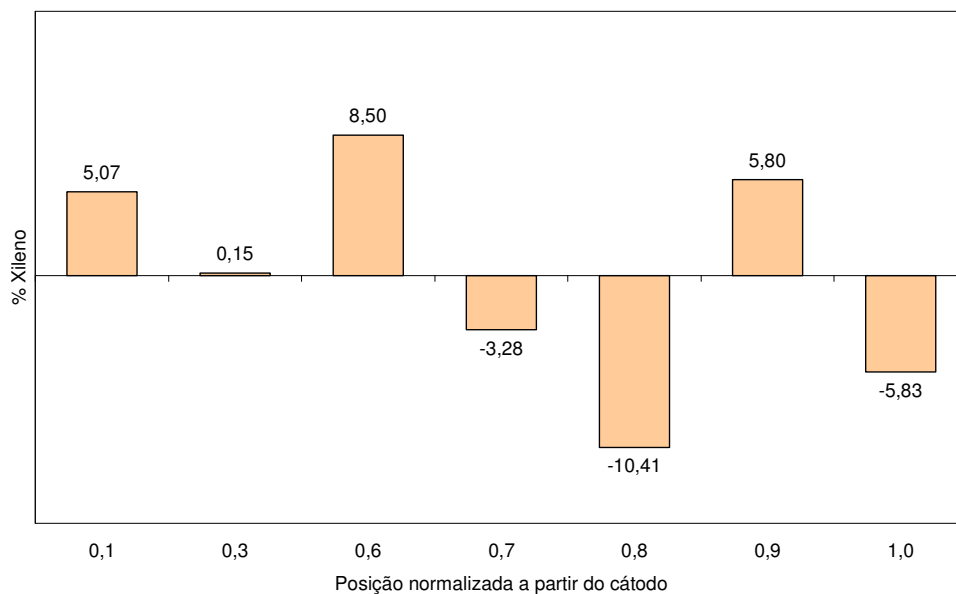


Figura 4.61 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 3 (48h, 50%, 1V/cm).

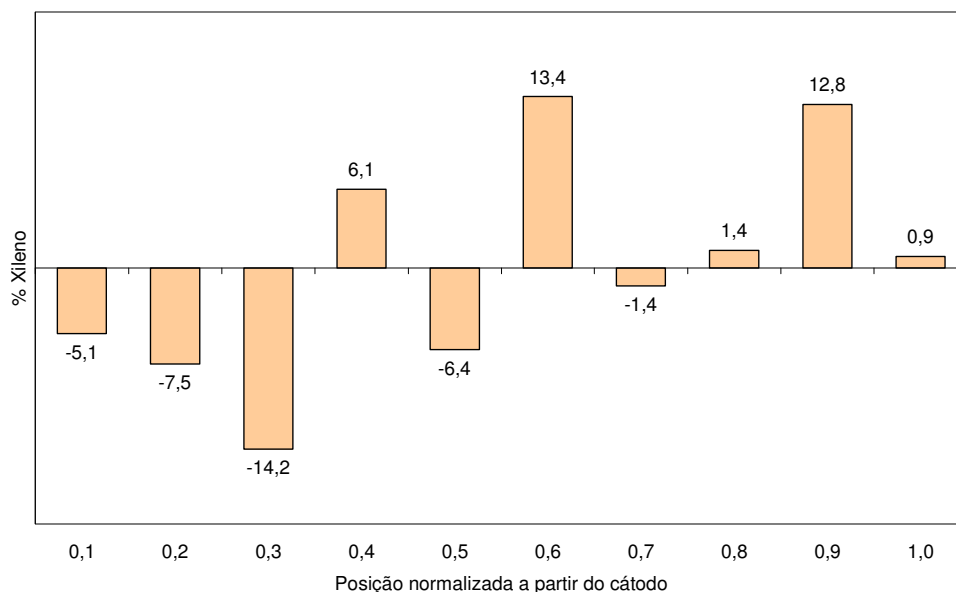


Figura 4.62 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 4 (72h, 50%, 1V/cm).

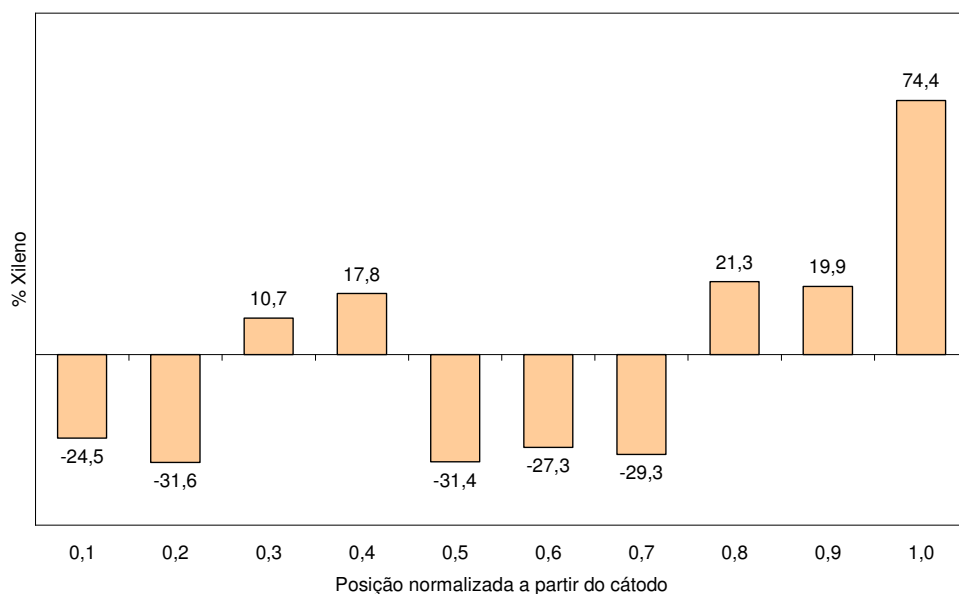


Figura 4.63 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 5 (48h, 20%, 3V/cm).

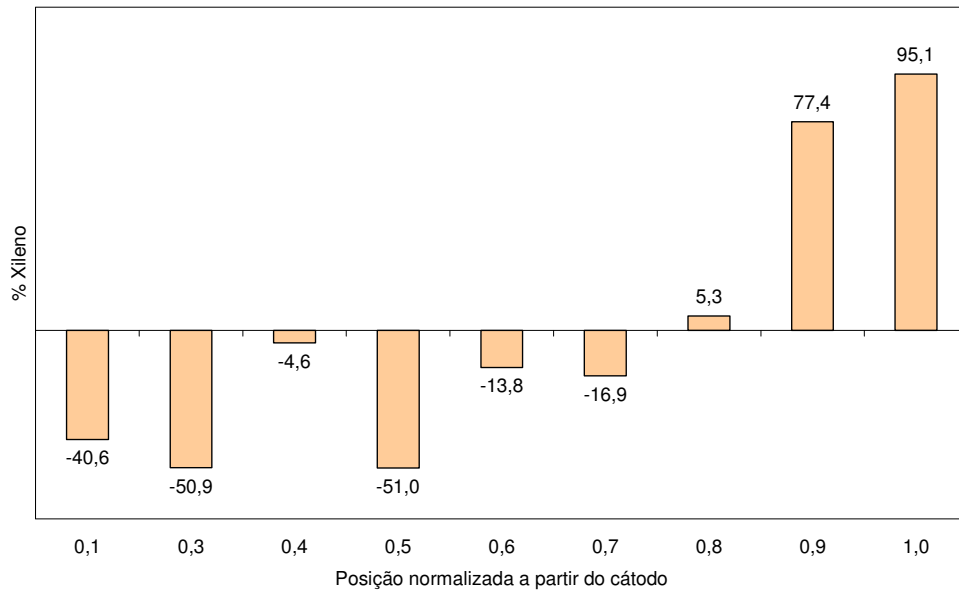


Figura 4.64 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 6 (72h, 20%, 3V/cm).

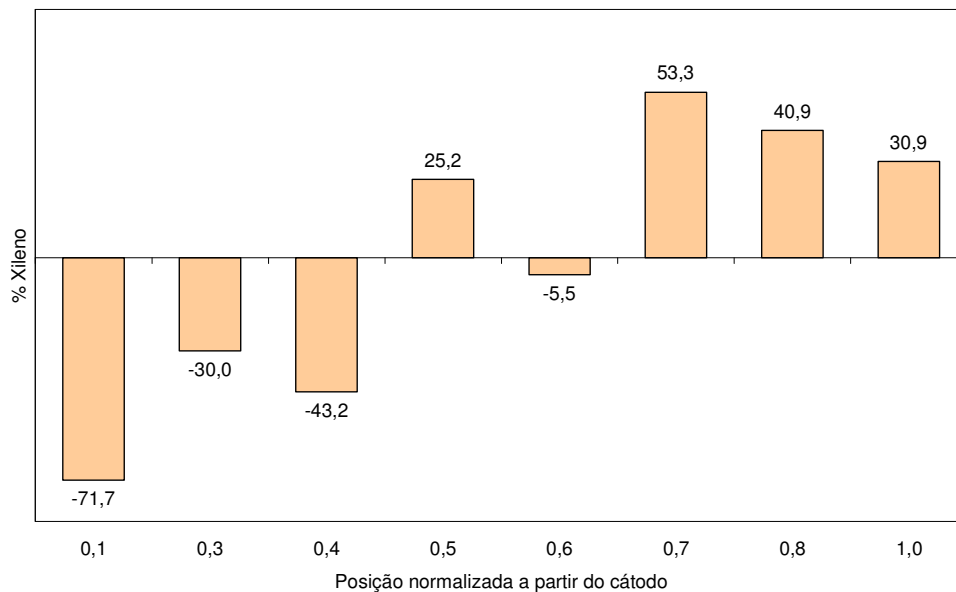


Figura 4.65 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 7 (48h, 50%, 3V/cm).

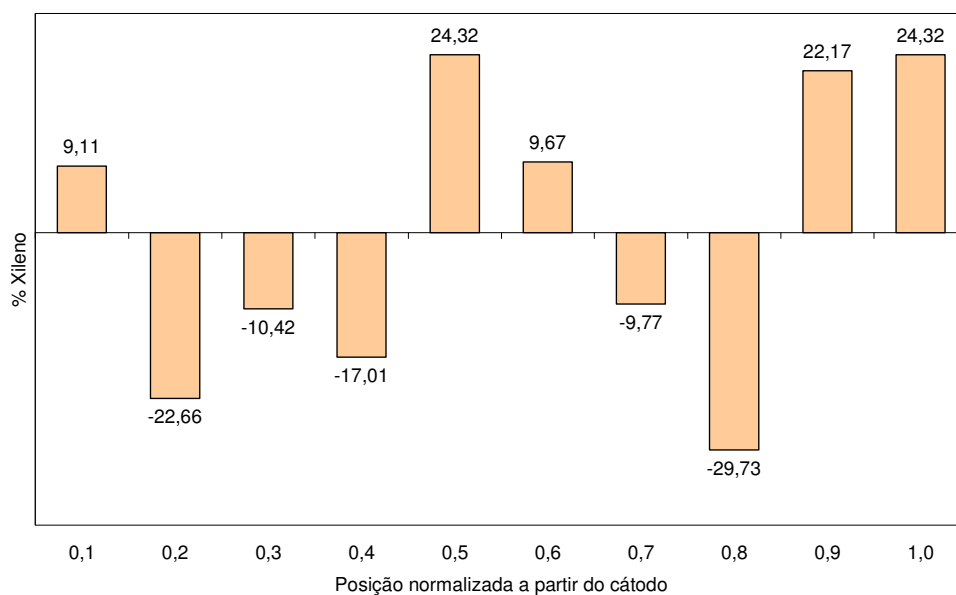


Figura 4.66 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 8 (72h, 50%, 3V/cm).

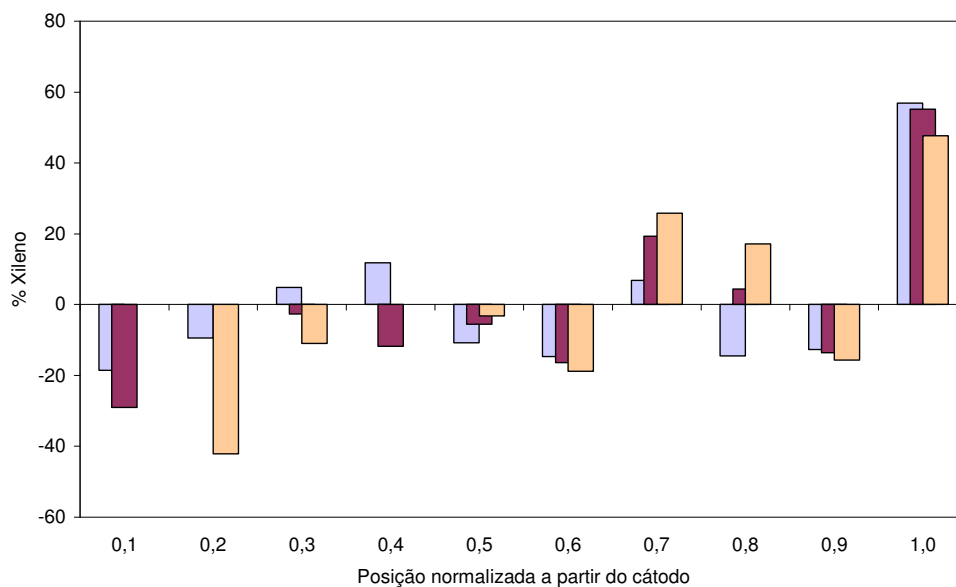


Figura 4.67 – Percentual de Xileno deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do ponto médio (60h, 35%, 2V/cm).

Ainda que esteja evidente a passagem do composto através do meio poroso impulsionada pela presença do campo elétrico, é imprescindível descrever a distribuição do mesmo em toda a matriz sólida de estudo. Quanto menos uniforme for a disposição do poluente após o processo eletrocinético, mais viável será a remoção. Ou seja, é desejável que estando encerrado o processo eletrosmótico haja uma máxima quantidade de contaminante localizada numa mínima porção do solo, tendo em vista uma eficiente extração final.

O percentual de Xileno encontrado em cada seção do solo ao término da eletrocinese está expresso nas Figuras 4.68 a 4.76. Em conformidade com a tendência de deslocamento em direção ao ânodo, observa-se que os maiores percentuais do composto estão na porção que compreende 20% do solo nas vizinhanças do ânodo. As distribuições, entretanto, apresentam contribuições percentuais relativamente uniformes entre as zonas, resultado provável do curto tempo de eletrorremediação e baixa intensidade de campo elétrico para deslocamento de orgânicos.

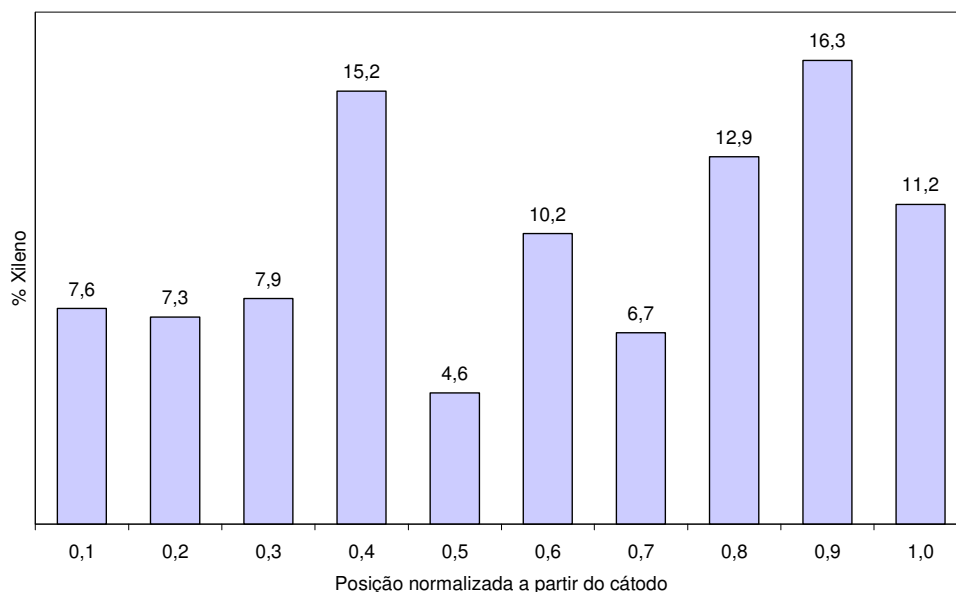


Figura 4.68 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.1 (48h,20%, 1V/cm).

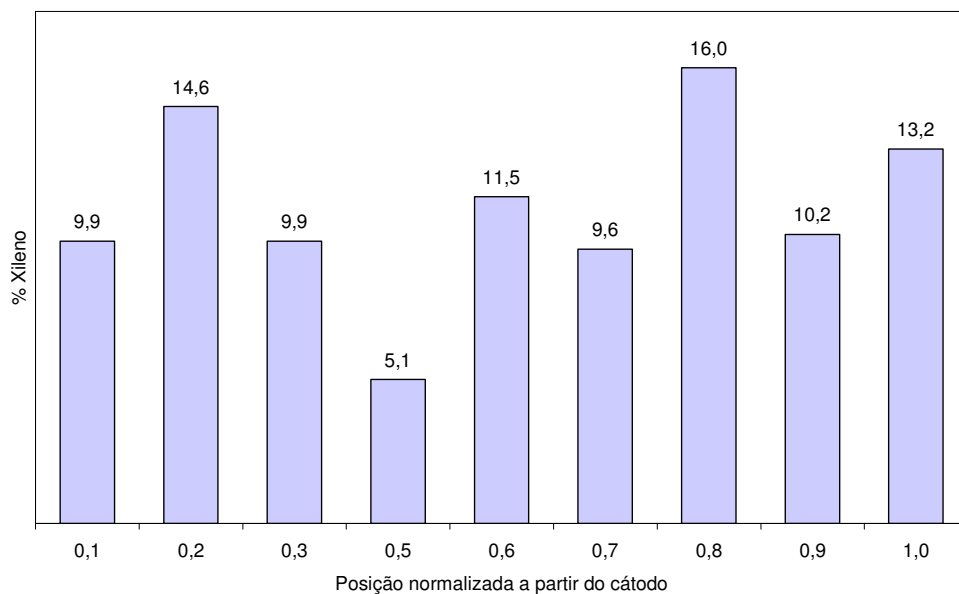


Figura 4.69 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.2 (72h,20%, 1V/cm).

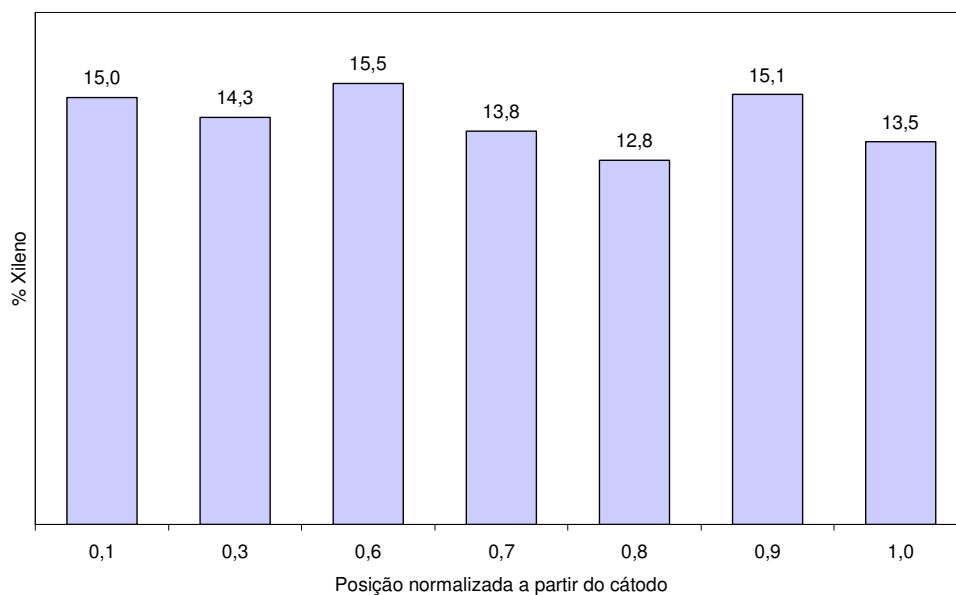


Figura 4.70 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.3 (48h,50%, 1V/cm).

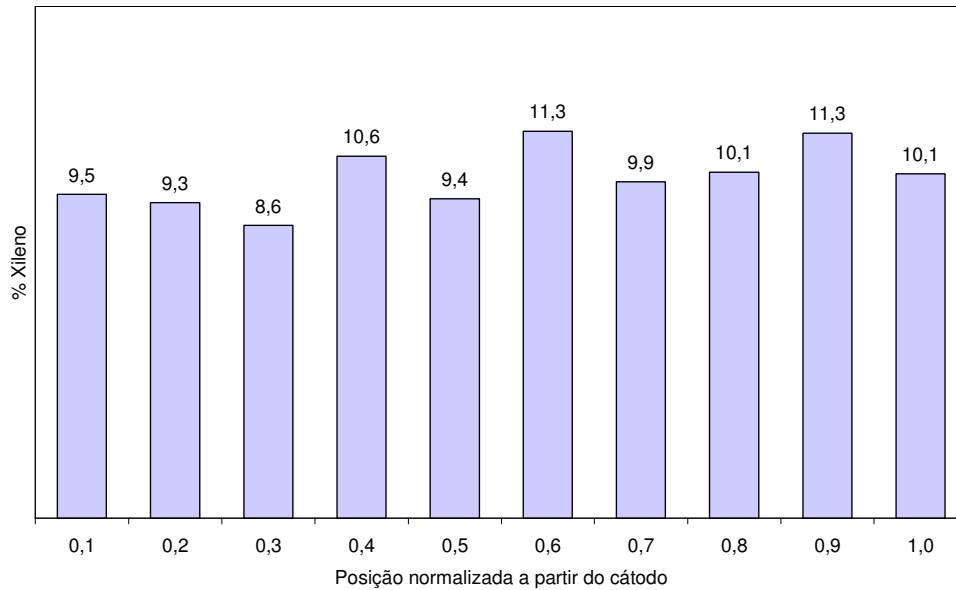


Figura 4.71 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.4 (72h,50%, 1V/cm).

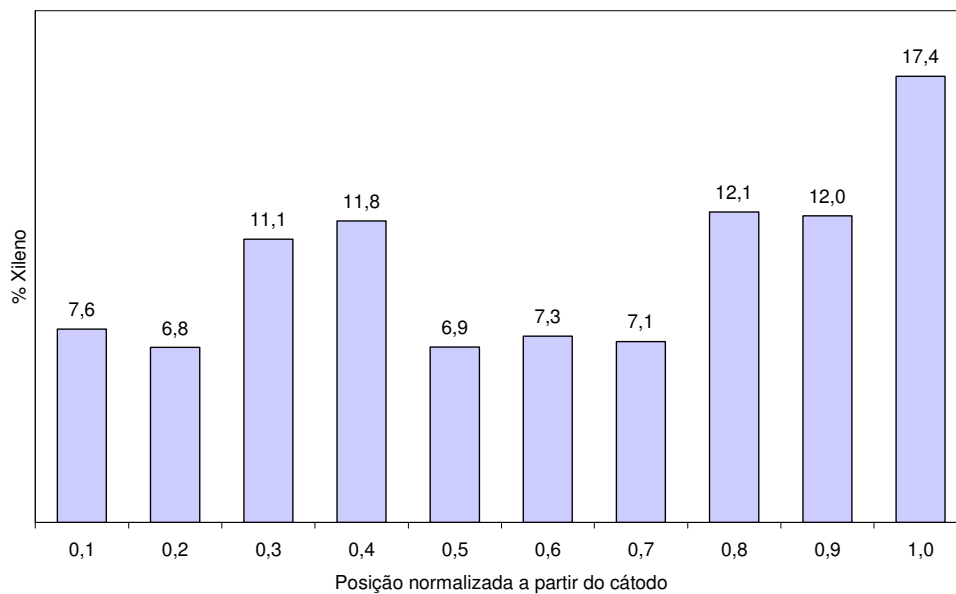


Figura 4.72 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.5 (48h,20%, 3V/cm).

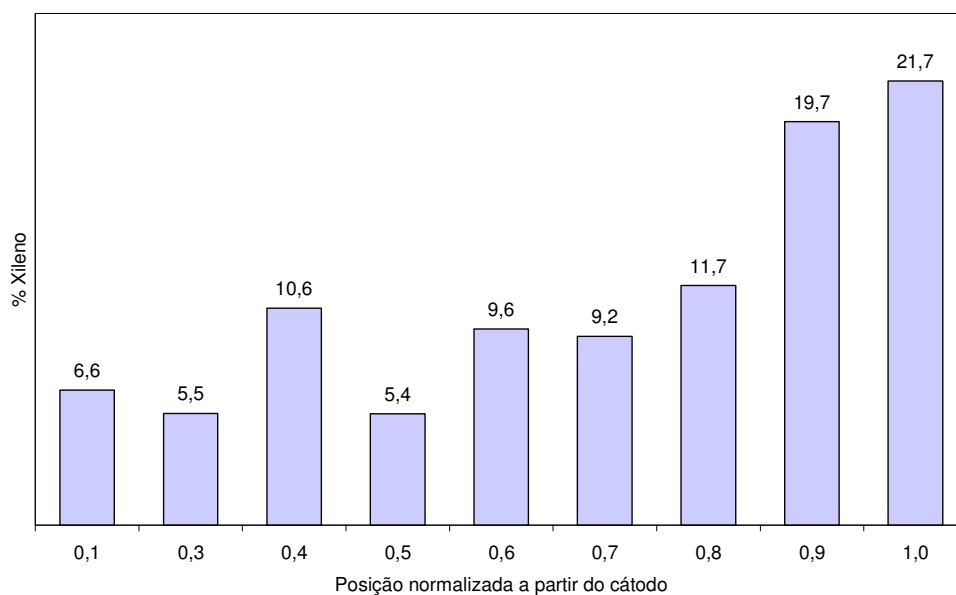


Figura 4.73 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.6 (72h,20%, 3V/cm).

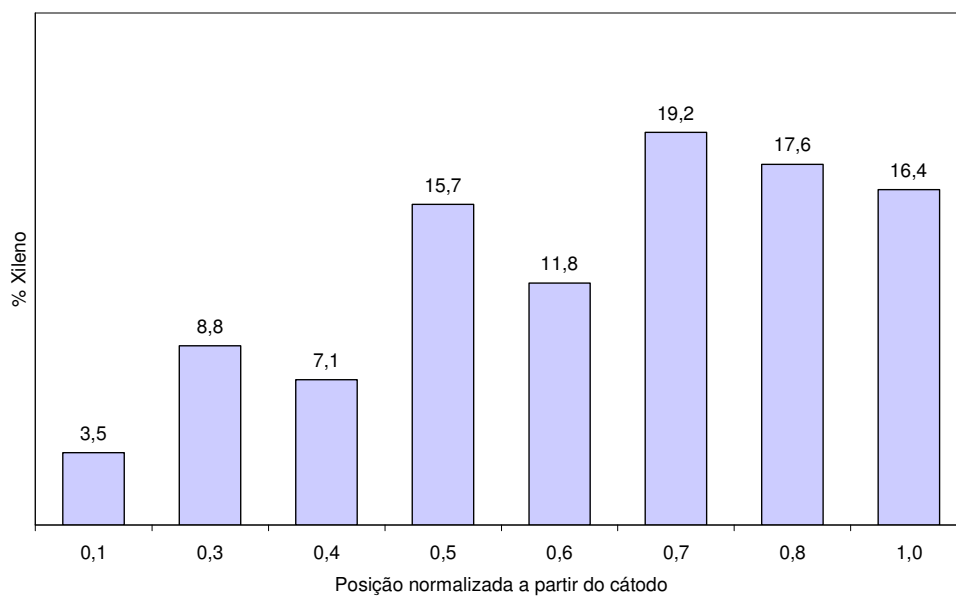


Figura 4.74 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.7 (48h, 50%, 3V/cm).

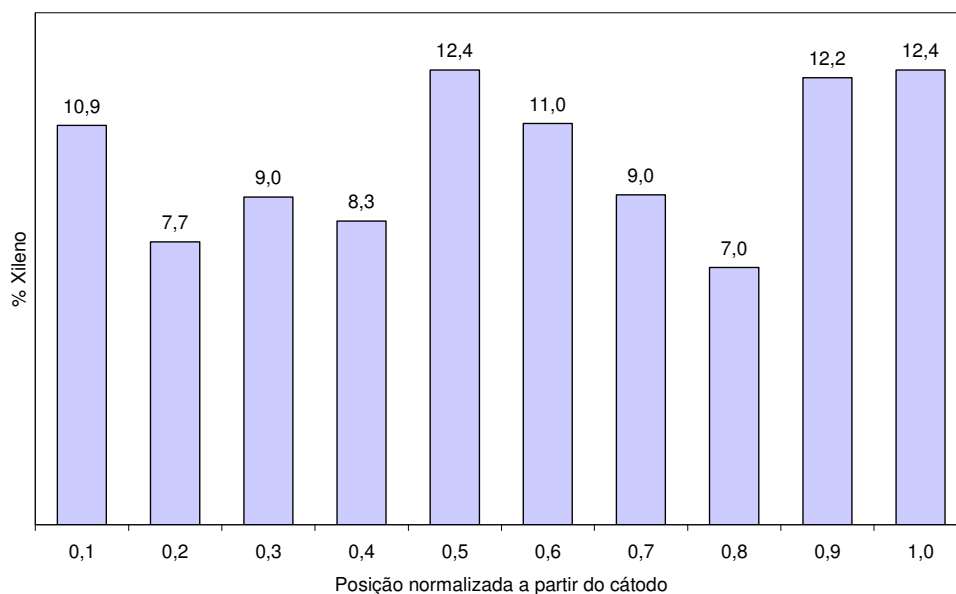


Figura 4.75 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.8 (72h, 50%, 3V/cm).

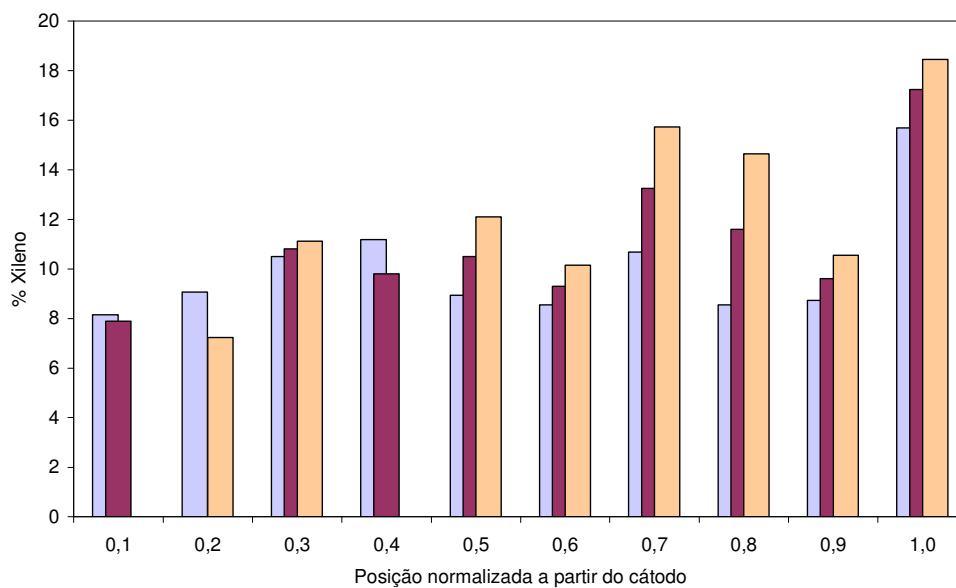


Figura 4.76 – Distribuição percentual de Xileno presente no solo após a eletrólise, nas condições do ponto médio (60h, 35%, 2V/cm).

As Figuras 4.58, 4.67 e 4.76 expressam os resultados dos três experimentos realizados sob as mesmas condições, no ponto médio do intervalo de valores especificados para cada variável. Embora haja concordância de comportamento entre as curvas, os valores pontuais não guardam alto grau de semelhança, como seria desejável. Explica-se: mesmo que os ensaios tenham sido executados sob os mesmos parâmetros fixados, alguns fatores externos não controlados podem ter interferido nos dados obtidos. Visto que todos os compostos estudados são orgânicos voláteis, a temperatura e ventilação do ambiente, por exemplo, têm ação direta sobre as amostras tanto no momento da coleta quanto no da análise. Outro ponto passível de variações se refere ao empacotamento do leito. Embora tal operação tenha sido realizada com o máximo critério de semelhança, mínimas diferenças entre as bateladas podem incorrer na formação de regiões de transporte preferencial, alterando, ainda que minimamente, a quantidade de contaminante deslocada para cada seção amostrada.

4.5.3 Curvas de concentração para o contaminante Gasolina

Os dados obtidos para a eletrorremediação de solo argiloso contaminado com gasolina guardam notável semelhança com os resultados anteriormente discutidos para as substâncias puras Tolueno e Xileno.

Ilustrados nas Figuras 4.77 a 4.81, os perfis de concentração denotam um comportamento de evidente arraste de contaminante para o ânodo. Tal arraste se mostra maior quando a umidade inicial do solo é menor, fato indicativo da existência de compostos polarizados atraídos eletrostaticamente para o ânodo ou ocorrência de fluxo eletrosmótico reverso desencadeado pela inversão da carga da superfície sólida na presença da alta acidez do meio.

Os pontos de máxima concentração relativa (C/C_0) foram escolhidos para composição das respostas do planejamento experimental e, invariavelmente são

encontrados nas cercanias do ânodo. Observa-se que as condições de menor aproveitamento na formação de zonas concentradas correspondem aos experimentos 3 e 4, realizados com alta umidade inicial do solo (50%) e baixa intensidade de campo elétrico (1V/cm). Inversamente, no ensaio de menor umidade inicial do solo (20%) e maior ICE (3V/cm), experimento de número 6, foram encontradas as maiores concentrações relativas (comparem-se as Figuras 4.78 e 4.79).

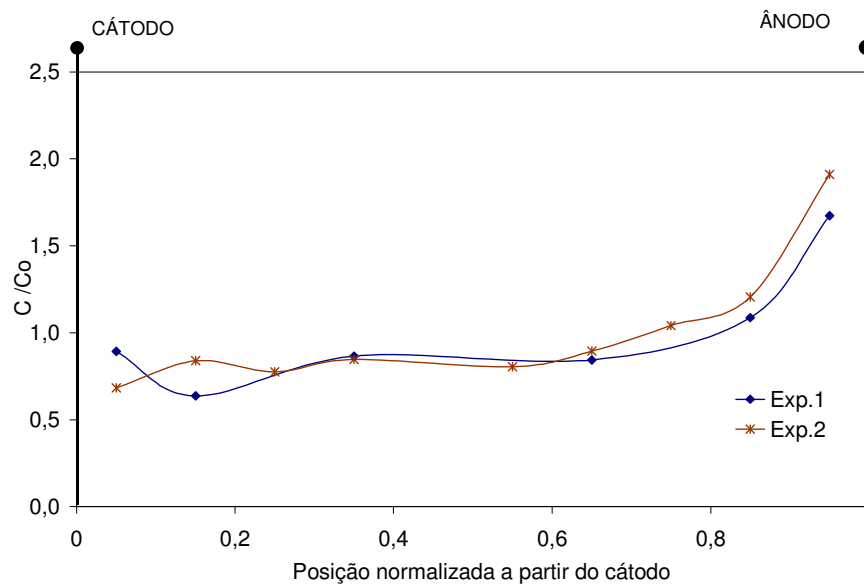


Figura 4.77 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose da Gasolina nas condições do exp. 1 (48h, 20% e 1V/cm) e exp.2 (72h, 20% e 1V/cm).

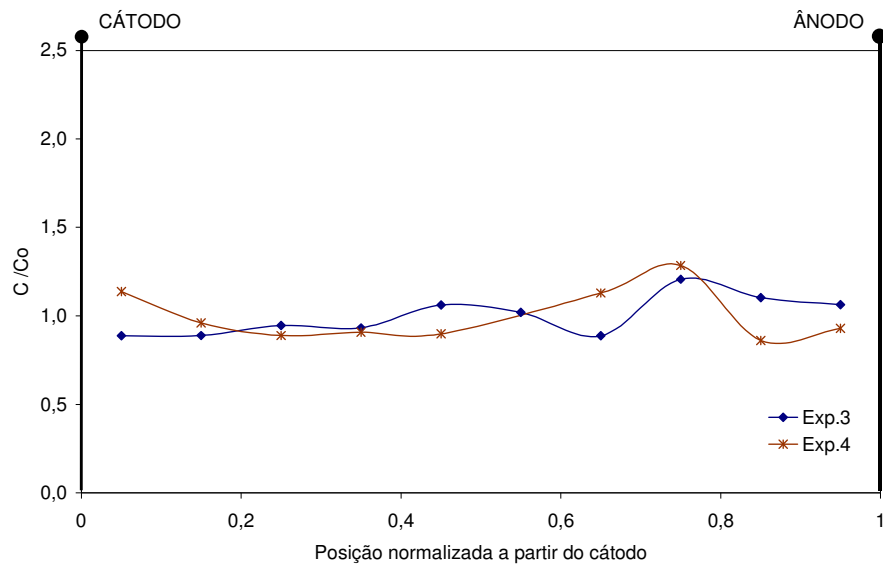


Figura 4.78 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose da Gasolina nas condições do exp. 3 (48h, 50% e 1V/cm) e exp.4 (72h, 50% e 1V/cm).

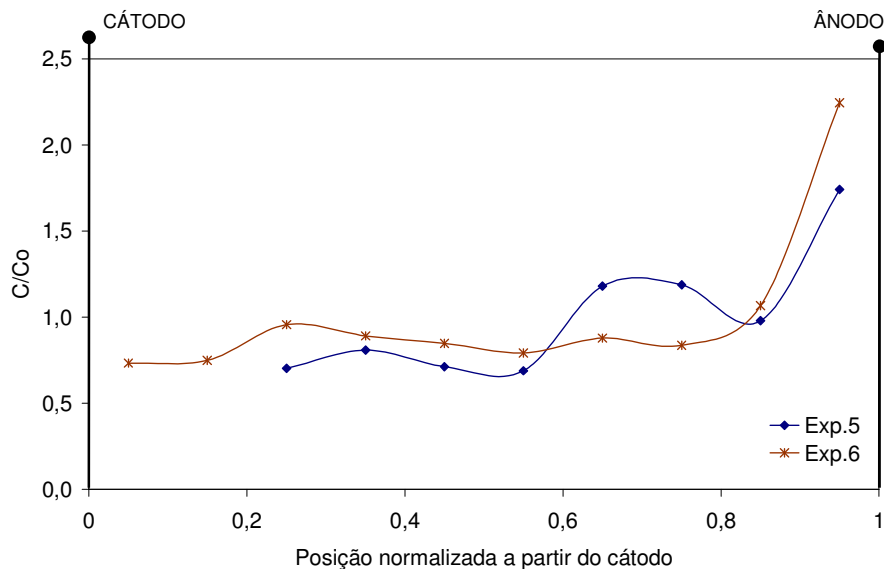


Figura 4.79 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose da Gasolina nas condições do exp. 5 (48h, 20% e 3V/cm) e exp.6 (72h, 20% e 3V/cm).

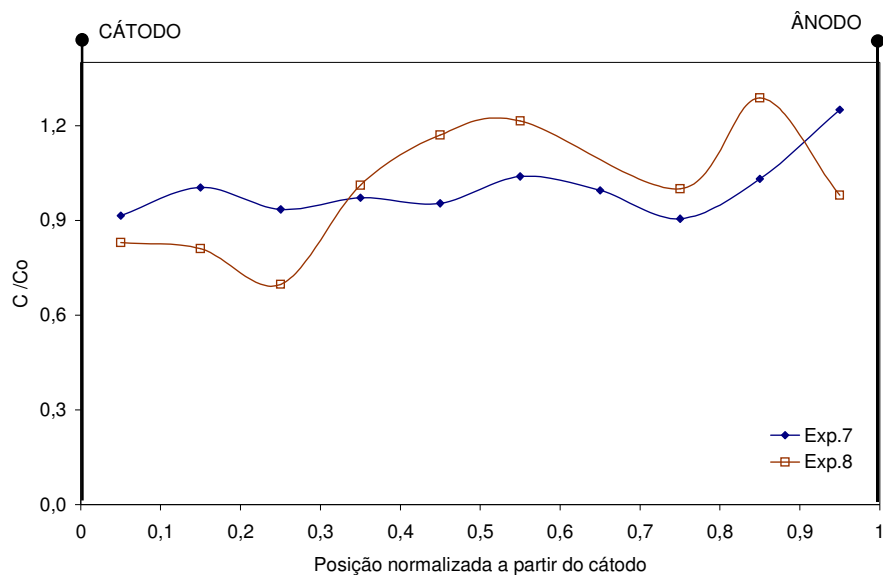


Figura 4.80 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose da Gasolina nas condições do exp. 7 (48h, 50% e 3V/cm) e exp.8 (72h, 50% e 3V/cm).

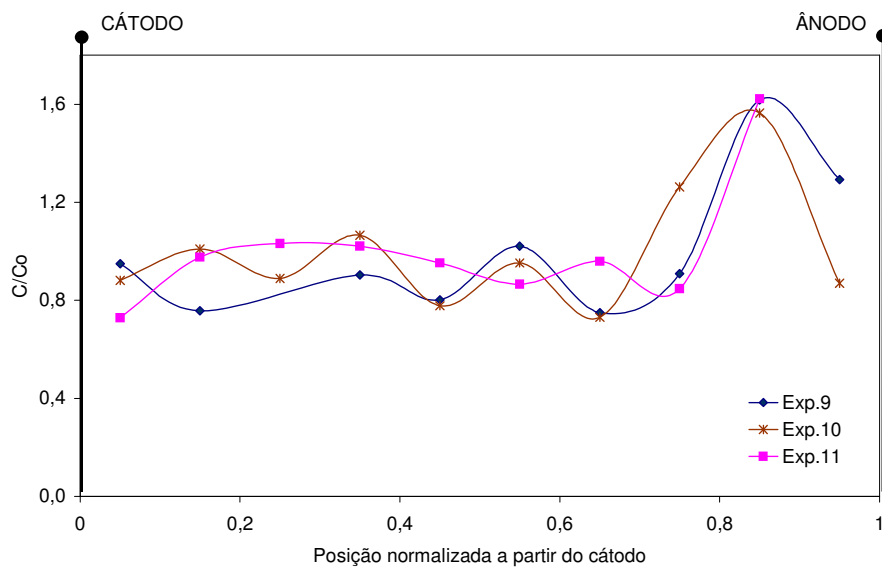


Figura 4.81 – Perfis de concentração obtidos com a eletrosmose da Gasolina nas condições do ponto médio (60h, 35%, 2V/cm).

A Figura 4.81 mostra razoável concordância entre as curvas obtidas no ponto médio dos intervalos das variáveis. O ponto de máximo C/Co nos três experimentos é altamente semelhante, apesar de se observarem flutuações nos demais pontos das curvas, diferenças atribuídas aos fatores externos já comentados.

A avaliação dos perfis de concentração põe em evidência um arraste de gasolina mais uniforme do que o deslocamento observado para o Tolueno e para o Xileno. De modo geral, as curvas se apresentam majoritariamente com concentrações finais inferiores à concentração inicial do solo ($C/Co < 1$), a exceção de uma ou duas posições nas proximidades do ânodo.

Os gráficos de deslocamento percentual, mostrados nas Figuras 4.82 a 4.90, comprovam a uniformidade do transporte de gasolina em direção ao ânodo.

Os setores de deslocamento negativo (remoção de gasolina) estão sistematicamente nas primeiras posições amostradas a partir do cátodo, enquanto, na região anódica, formam-se uns poucos picos de deslocamento positivo (acúmulo de gasolina).

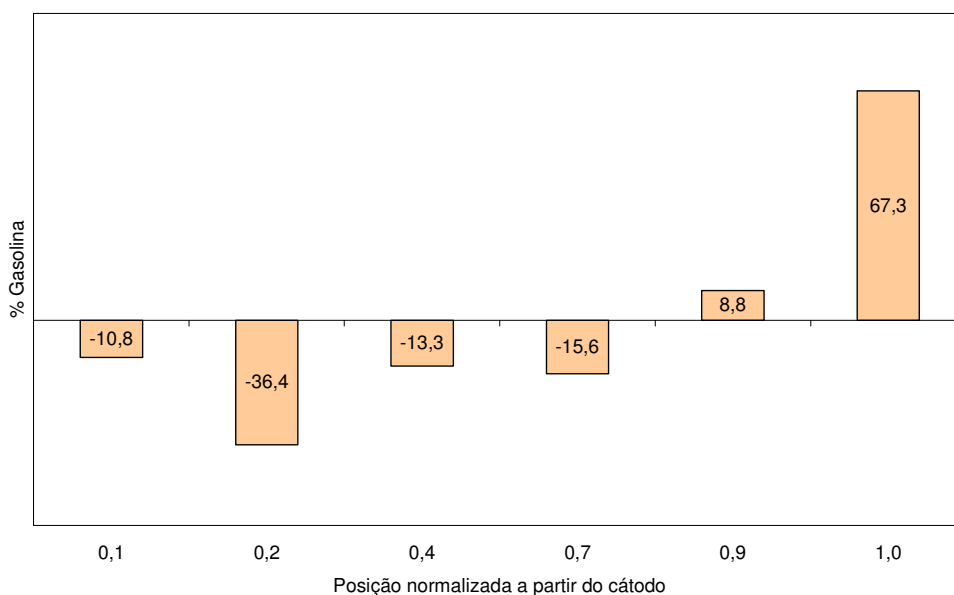


Figura 4.82 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 1 (48h, 20% e 1V/cm).

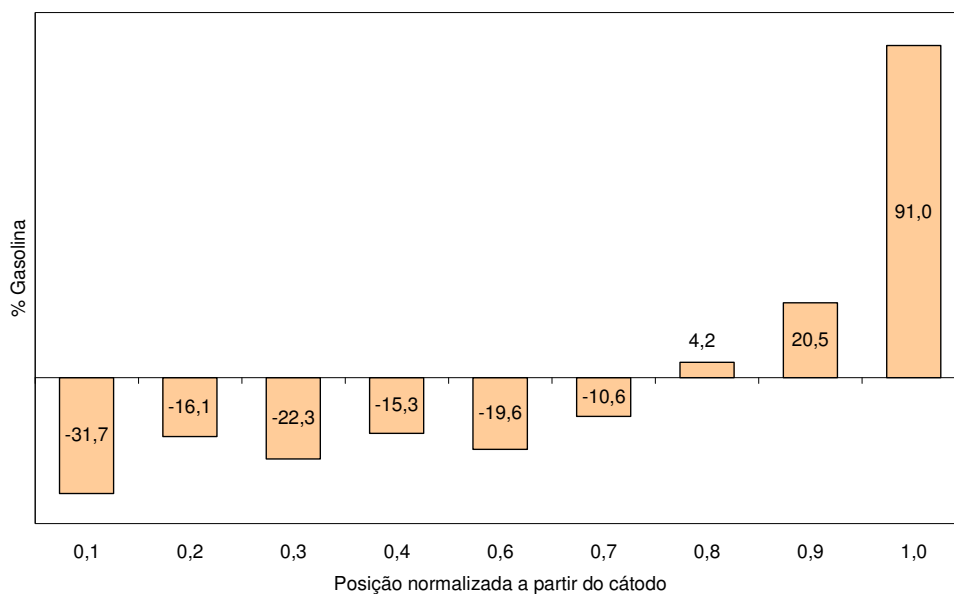


Figura 4.83 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp.2 (72h, 20% e 1V/cm).

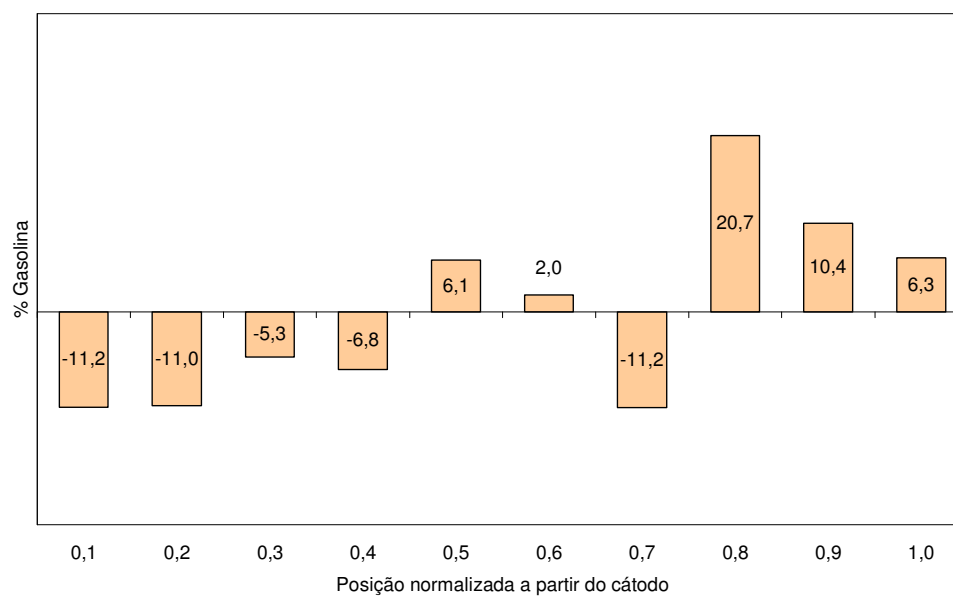


Figura 4.84 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 3 (48h, 50% e 1V/cm).

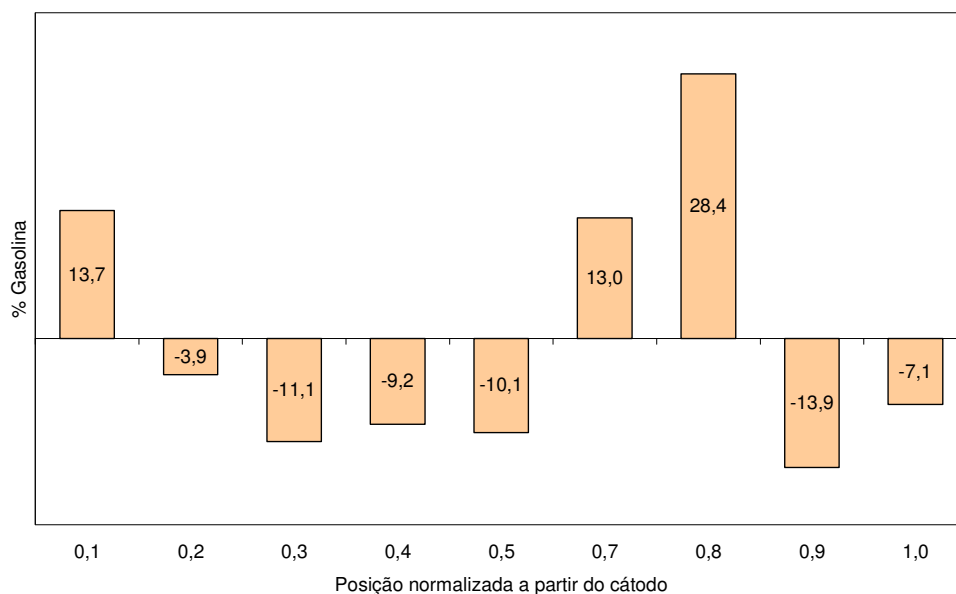


Figura 4.85 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp.4 (72h, 50% e 1V/cm).

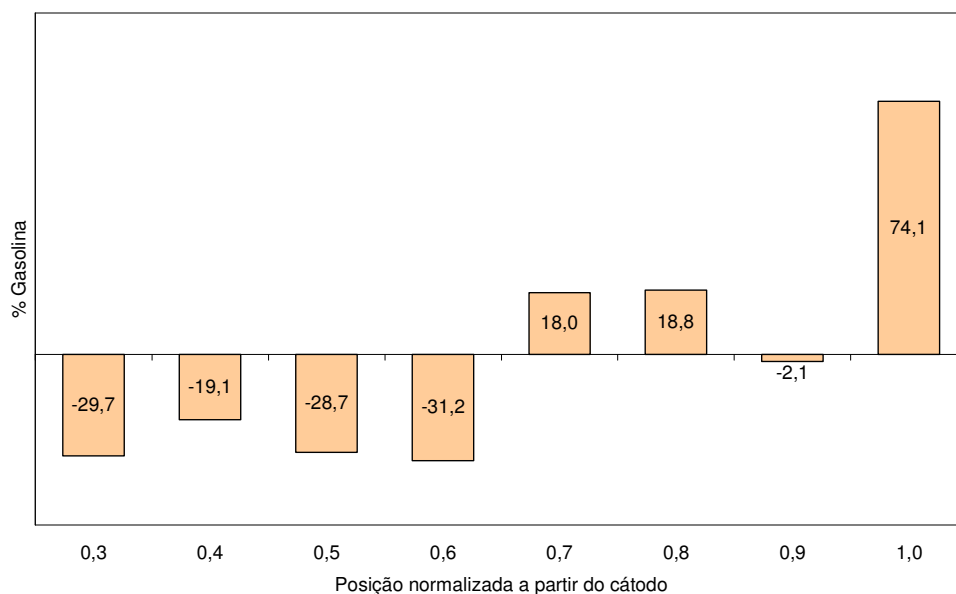


Figura 4.86 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 5 (48h, 20% e 3V/cm).

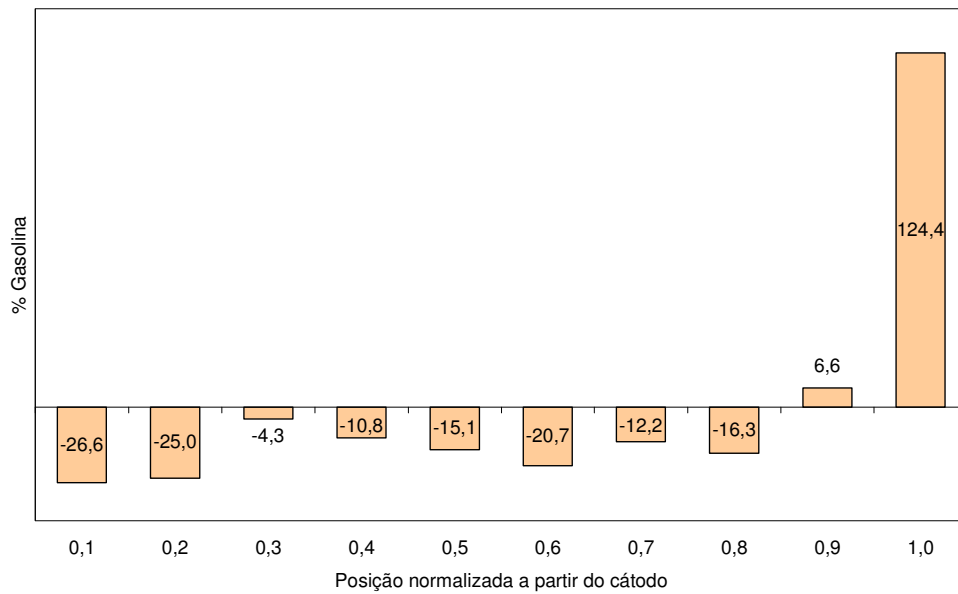


Figura 4.87 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp.6 (72h, 20% e 3V/cm).

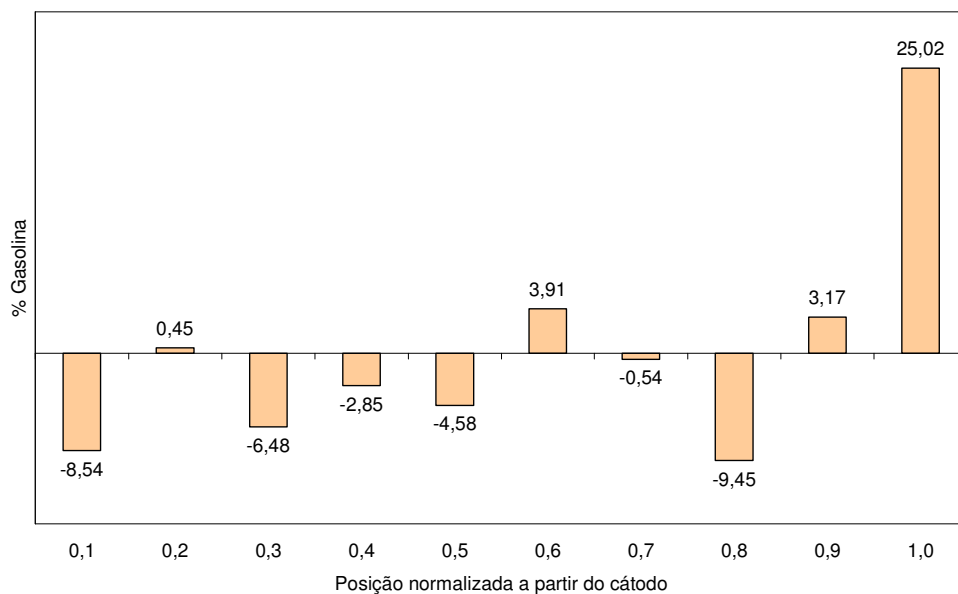


Figura 4.88 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp. 7 (48h, 50% e 3V/cm).

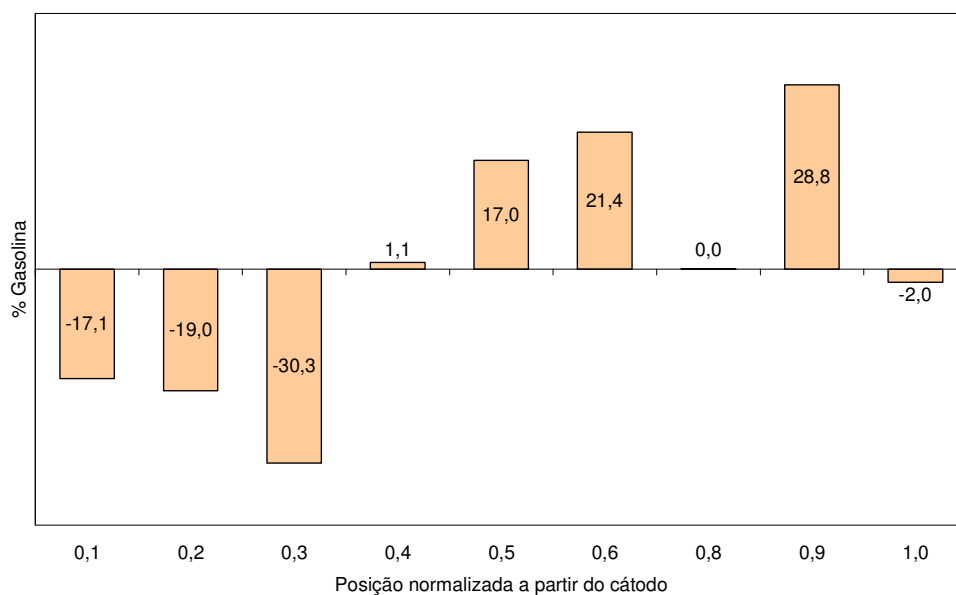


Figura 4.89 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do exp.8 (72h, 50% e 3V/cm).

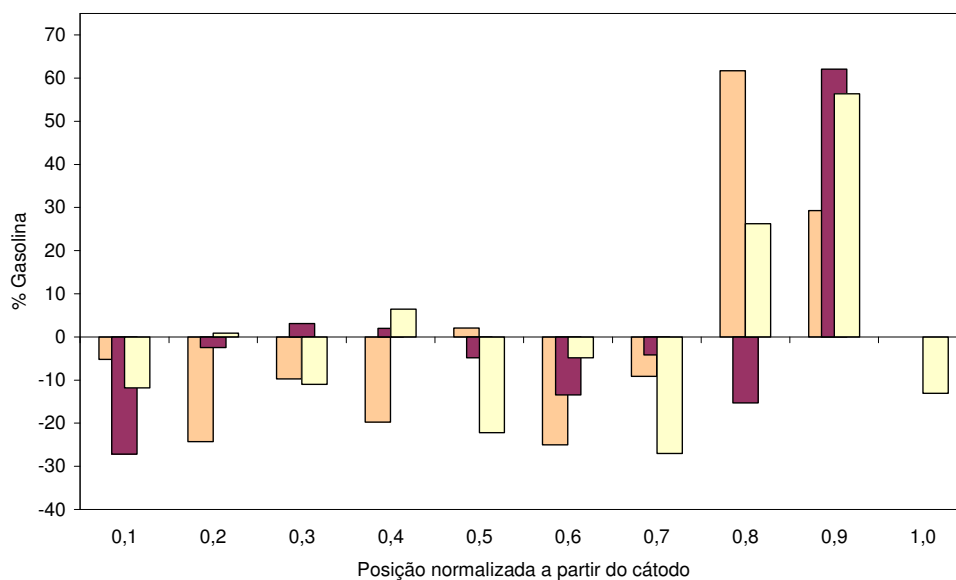


Figura 4.90 – Percentual da gasolina deslocado eletroquimicamente em cada seção de amostragem nas condições do ponto médio (60h, 35%, 2V/cm).

Os resultados obtidos para a gasolina foram os que se mostraram mais promissores para a eletrorremediação pois, além da alta significância estatística na resposta C/Co, comprovada matematicamente, a formação de picos representativos do acúmulo de contaminante em posições bem delimitadas sugere condições apropriadas à extração. As Figuras 4.91 a 4.99 dão mostras desses resultados para todos os ensaios previstos no planejamento experimental.

Mais uma vez, a melhor configuração corresponde ao experimento 6 (Figura 4.96), de menor umidade inicial do solo (20%), maior tempo de processamento, e maior intensidade de campo elétrico (72h e 3V/cm, respectivamente).

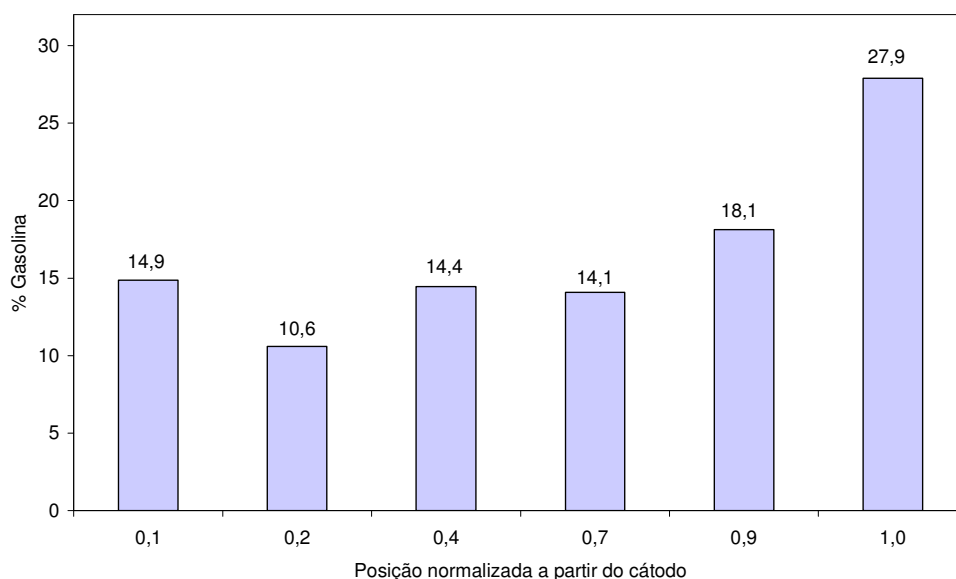


Figura 4.91 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.1 (48h, 20%, 1V/cm).

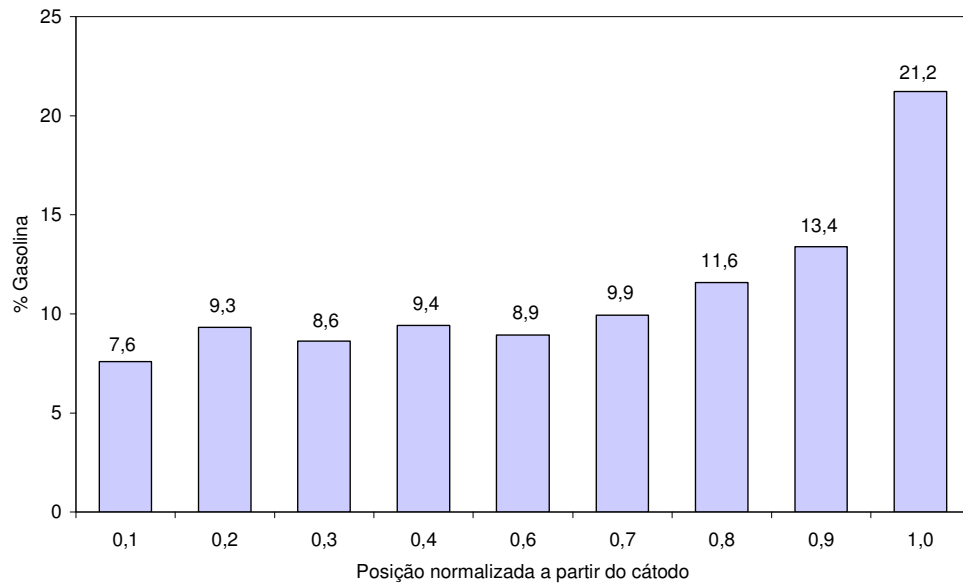


Figura 4.92 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.2 (72h, 20%, 1V/cm).

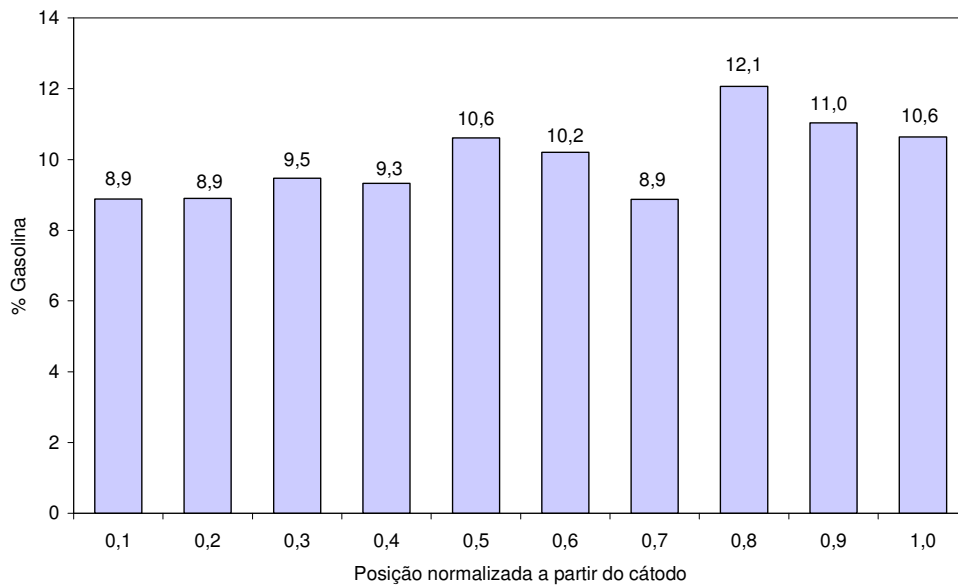


Figura 4.93 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.3 (48h, 50%, 1V/cm).

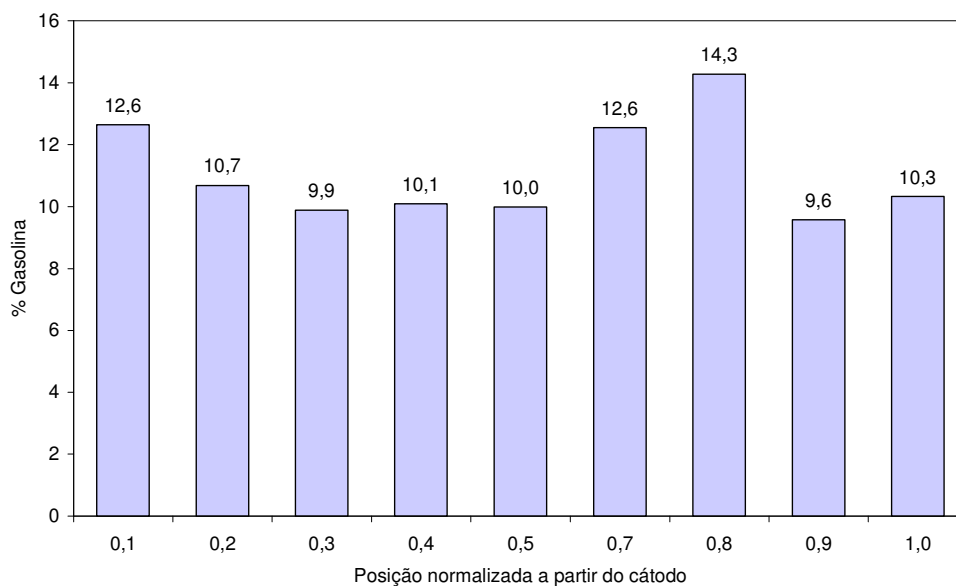


Figura 4.94 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.4 (72h,50%, 1V/cm).

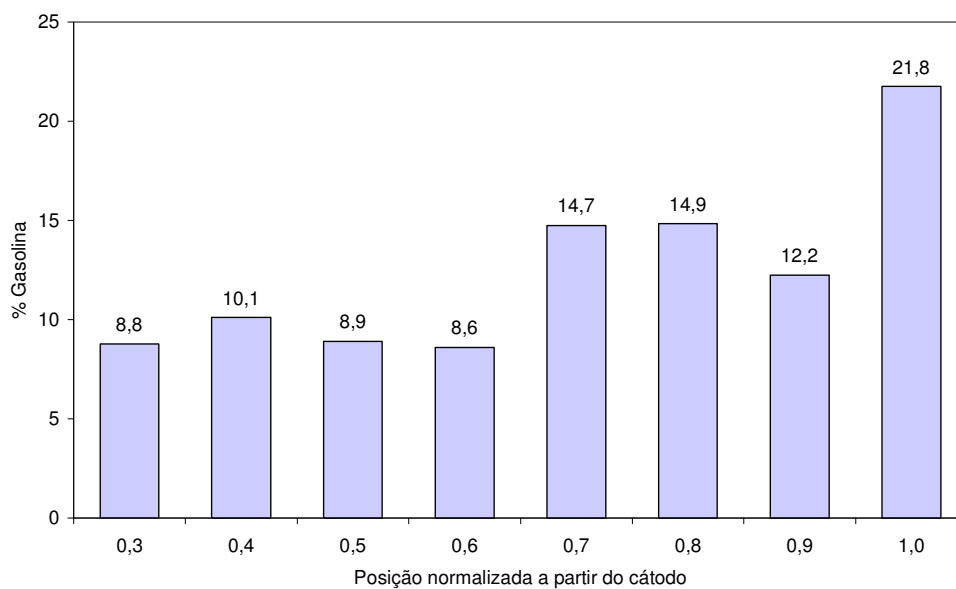


Figura 4.95 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.5 (48h,20%, 3V/cm).

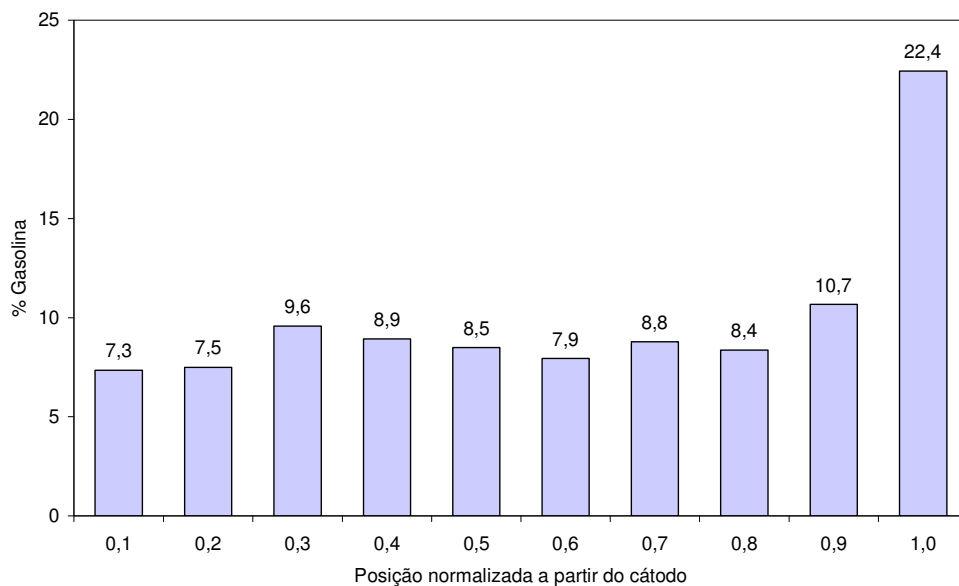


Figura 4.96 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.6 (72h,20%, 3V/cm).

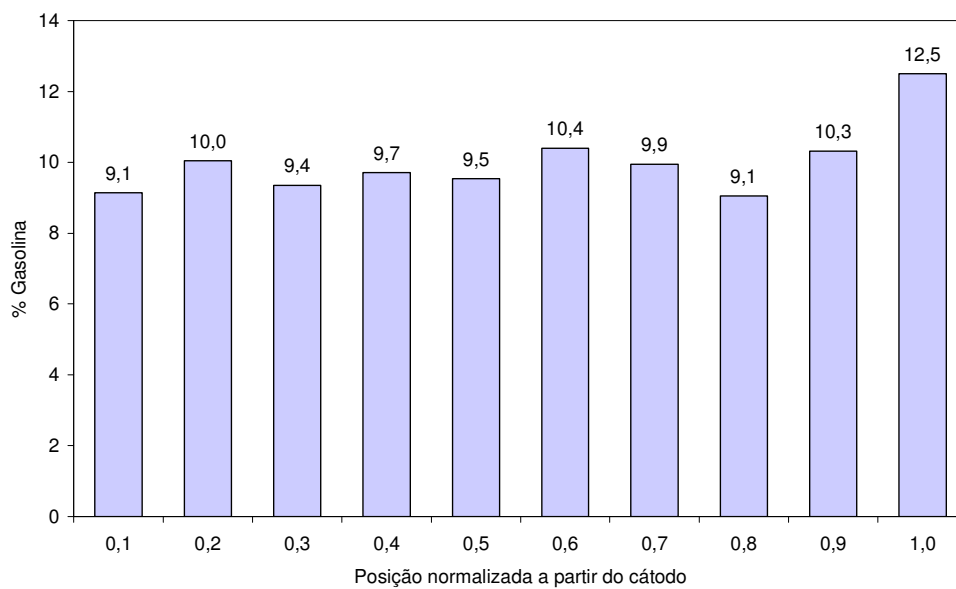


Figura 4.97 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.7 (48h, 50%, 3V/cm).

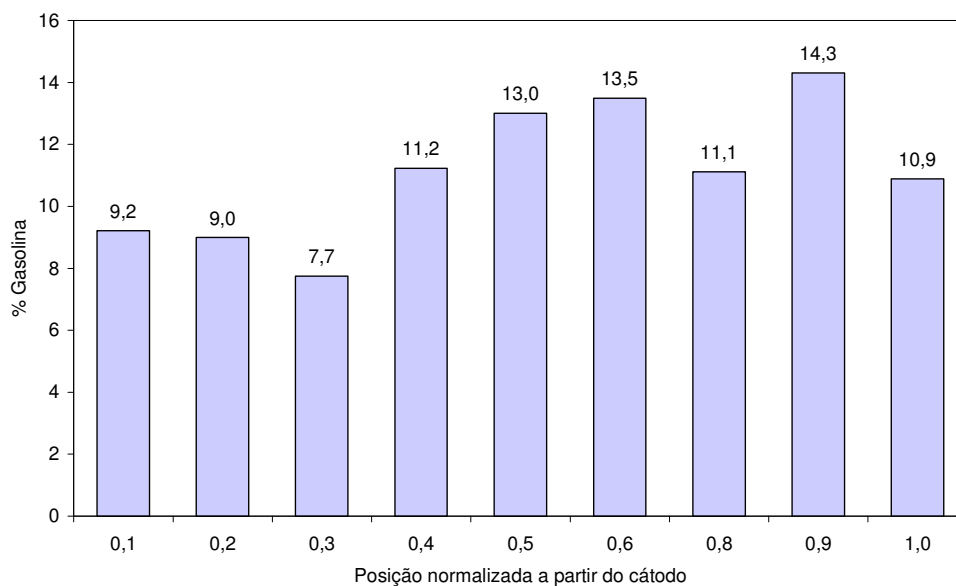


Figura 4.98 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do exp.8 (72h, 50%, 3V/cm).

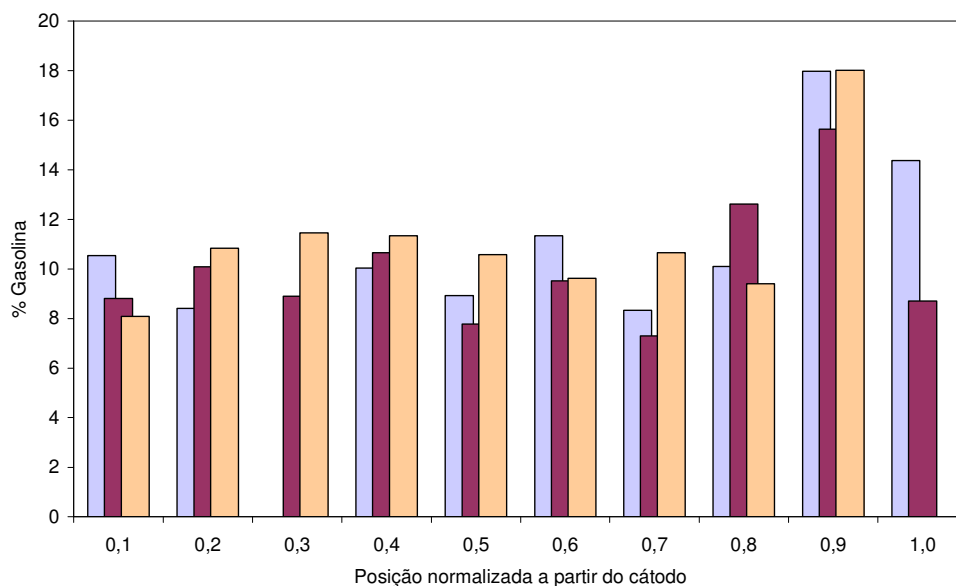


Figura 4.99 – Distribuição percentual da gasolina presente no solo após a eletrólise, nas condições do ponto médio (60h, 35%, 2V/cm).

Nos três casos estudados, há um comportamento repetitivo e indistinto de fluxo de contaminante direcionado à região anódica, migração preferencial do íon H^+ com deslocamento da frente ácida para o cátodo e acidificação quase completa do meio nos tempos e ICE maiores. O aquecimento do solo em até seis graus centígrados por consequência da passagem de eletricidade também foi observado de forma idêntica para Tolueno, Xileno e gasolina. A igualdade de comportamento dos contaminantes se deve à semelhança química entre os compostos em exame, o que lhes confere propriedades físico químicas e de transporte também semelhantes sob as mesmas condições experimentais.

Dada a ausência de polaridade nos compostos estudados, considerando a alta estabilidade do anel aromático e a pouca tendência reacional nas condições de trabalho, é descartada a hipótese de migração de espécies polares atraídas eletrostaticamente em direção ao ânodo. Logo, a junção das informações advindas do mapeamento do pH, curvas de concentração e análise estatística dos resultados conduzem a suspeição de um mecanismo de transporte por fluxo eletroosmótico reverso.

De fato, quando as alterações químicas no fluido intersticial não são controladas, a frente ácida avança em direção ao cátodo, diminuindo significativamente o pH de grande parte do solo e causando um aumento da condutividade pelo excesso de íons em solução. Tais modificações nas condições experimentais provocam uma queda no coeficiente de permeabilidade eletroosmótica (K_e) com correspondente queda no potencial zeta, parâmetro intimamente dependente da química interfacial entre o líquido e a fase sólida. O resultado global é um fluxo invertido da umidade intersticial, ou seja, em sentido cátodo-ânodo. Isto ocorre porque o ponto de zero carga do solo mineral é alcançado e o potencial zeta destes minerais então muda de sinal, tipicamente em baixos valores de pH.

Como o potencial zeta é função de muitos parâmetros incluindo os tipos de argilas minerais, espécies iônicas presentes em solução, pH do meio, força iônica e temperatura (REDDY e SAICHEK, 2004), é importante avaliar a contribuição de cada um destes termos para o transporte dos orgânicos aqui investigados.

Em 1997, Vane e Zang publicaram um estudo sobre os efeitos das propriedades da fase aquosa sobre o potencial zeta e a permeabilidade eletrosmótica de solos argilosos, relacionando-os com as implicações nos processos de remediação eletrocinética. Na faixa de pH de 2 a 10, eles observaram uma grande variação no potencial zeta da caulinita (de +0,7 mV para -54 mV), enquanto para bentonita o potencial zeta sofreu pouca alteração (-31mV a -36 mV) nas mesmas condições de pH.

Estes dados da literatura indicam que o efeito do pH sobre o potencial zeta e o fluxo eletrosmótico varia significativamente nos solos argilosos, dependendo do tipo de mineral. A composição do solo usado neste trabalho envolveu diferentes tipos de materiais (48% bentonita, 47% areia fina e 5% vermiculita) o que confere à matriz porosa propriedades diferentes daquelas verificadas nos minerais puros. Como resultado, é possível que as condições de ampla acidificação do solo, observadas nos maiores tempos de eletrosmose, tenham ocasionado drásticas mudanças no potencial zeta. Justifica-se, assim, o fluxo eletrosmótico reverso comprovado experimentalmente pelas elevadas concentrações de orgânicos encontradas próximas ao ânodo.

Ainda em 1983, Lockhart demonstrou que altas concentrações de eletrólitos no fluido intersticial causam forte polarização eletrolítica o que limita o fluxo eletrosmótico (LOCKHART, 1983, apud ALSHAWABKEH, 2001). Nos ensaios experimentais, além dos íons H^+ e OH^- gerados pelas reações de eletrólise nos eletrodos; o meio conta com 0,500g de KNO_3 por cada quilograma de solo. A eletromigração de H^+ e OH^- e outros íons dentro do solo na direção do eletrodo de carga oposta pode resultar na adsorção de íons na superfície do mineral, o que afeta a carga superficial e o potencial zeta. Portanto, as partículas superficiais da argila passam a ser carregadas positivamente (potencial zeta positivo) e causam eletrosmose do cátodo para o ânodo. Neste aspecto, a umidade exerce um papel fundamental no transporte. A massa de KNO_3 acrescentada e outros íons presentes no meio estarão dissolvidos no fluido intersticial, logo, alterações na umidade do solo vão corresponder a modificações na diluição da solução eletrolítica no poro. Assim, o fluxo eletrosmótico inverso é acentuado nos experimentos com menor umidade pois

esta condição representa uma menor diluição do fluido intersticial e conseqüentemente maior força iônica.

Reddy e Saichek (2004) acrescentam que mudanças no pH podem aumentar a dissolução mineral, o que poderia aumentar a quantidade de íons em solução, migração iônica e fluxo eletrosmótico. Além do mais, soluções de baixo pH podem causar floculação na argila, o que pode produzir uma configuração mineral de estrutura mais aberta com uma maior condutividade hidráulica. Havendo aumento da condutividade hidráulica do solo, o deslocamento do fluxo eletrosmótico reverso seria dificultado. Principalmente nos ensaios com maior teor de umidade, a formação de um gradiente hidráulico originado a partir do gotejamento no ânodo impulsionaria um movimento de fluido para o cátodo que, obviamente, se oporia ao fluxo do contaminante.

Neste estudo, igualmente para processamento do solo com Tolueno, Xileno ou gasolina foram relatados valores de pH tão baixos como 2,0, com ampla acidificação do solo nos maiores tempos de eletrosmose. A inversão do fluxo eletrosmótico pôde ser comprovada pelas elevadas concentrações do contaminante encontradas nas proximidades do ânodo.

Entre as variáveis analisadas, o teor de umidade inicial do meio é o fator limitante do deslocamento do contaminante e aparece como parâmetro significativo nas três equações matemáticas sugeridas para predição da relação C/Co. A variável tempo tem significância estatística em dois dos modelos apresentados (para o tolueno e para gasolina), como também a variável intensidade de campo elétrico, representada pela letra V nas equações, tem significância nos modelos do Xileno e da gasolina. As interações entre variáveis são de pequena expressividade e não se revestem de significância estatística para os modelos nas condições estudadas. A tentativa de resumir o Quadro 4.1 resulta na seguinte equação genérica para descrição do fluxo eletrosmótico reverso:

$$C/Co = M + tT - uU + vV \quad (4.6)$$

Onde M , t , u e v são constantes do modelo linear associadas respectivamente à média, ao tempo de processo, à umidade inicial do solo e à força do campo elétrico aplicado. O valor numérico assumido por tais constantes vai depender do intervalo escolhido para a investigação das variáveis as quais estas constantes estão associadas. Dentro dos limites determinados neste trabalho, as melhores condições para remoção dos compostos orgânicos via fluxo eletrosmótico reverso são nos tempos de 72 horas, com 20% de umidade inicial do solo e Intensidade de campo elétrico de 3V/cm.

Muito se tem relatado sobre a necessidade do controle do pH no desenrolar dos processos eletroquímicos para remoção de metais no solo via eletromigração. Os resultados expostos neste trabalho para mobilização de substâncias orgânicas revelam que os processos eletrosmóticos também devem ser monitorados quanto aos perfis de pH. Elevados gradientes de pH implicam em alterações severas nos fenômenos relacionados à fase sólida e nas propriedades físico-químicas da solução intersticial. A consequência da não intervenção é um fluxo eletrosmótico descontínuo, influenciado pelas alterações do K_{EO} e do potencial zeta do meio. Assim, estabelecem-se condições de transporte diferenciadas para cada período do processo: nos tempos iniciais, o fluxo se dá essencialmente por eletrosmose direta (ânodo-cátodo); com a intensa acidificação do meio nos períodos maiores, tem-se a inversão do fluxo eletrosmótico (sentido cátodo-ânodo). O resultado global é de um sistema de interações complexas, no qual além da eletrosmose outros fenômenos de transporte também passam a ter relevância na remoção como, por exemplo, advecção hidráulica e eletromigração.

Pamukcu (1997) adverte que em fluidos ricos em íons, o transporte eletrosmótico se torna negligenciável comparado com a eletromigração. McNab e Ruiz (2001) acrescentam que os gradientes de pH no solo podem alterar as propriedades mineralógicas das argilas, reduzindo a eficácia do fluxo eletrosmótico em função do tempo. Cherepy e Wildesnschild (2003) foram além e investigaram o andamento do processo eletrosmótico aplicado na remoção de solventes clorados, com e sem controle do pH. Suas conclusões concordam com as obtidas para este

trabalho: na ausência de controle do pH eletrolítico ocorre um declínio no fluxo eletrosmótico e alterações na condutividade hidráulica do solo.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A eletroremediação de solos argilosos foi estudada, tendo como fase sólida uma mistura de bentonita, vermiculita e areia e, como contaminantes, dois compostos orgânicos aromáticos do grupo BTEX (Tolueno e Xileno) e a própria gasolina. Com base nos resultados apresentados e discutidos, são estabelecidas as conclusões abaixo enumeradas.

1) Estrutura dos eletrodos

- a) A evolução de gás oxigênio pela reação de eletrólise da água junto ao ânodo torna o meio inadequado para o uso do grafite como elemento anódico.
- b) Quanto à constituição dos eletrodos, a utilização de grafite no elemento catódico é limitada pela fragilidade do material, o DSA, comporta-se satisfatoriamente como cátodo ou como ânodo, mostrando bom desempenho para a eletrosmose em solos argilosos.
- c) Como os eletrodos foram usados diretamente enterrados no solo, simulando a situação real de remediação in-situ, sua vida útil pode ser comprometida. Recomenda-se, portanto o uso de materiais condutivos com maior relação custo/benefício, principalmente para composição do elemento catódico, onde tendem a ocorrer deposições sobre a superfície do eletrodo.

2) Efeito Joule

- a) Os fenômenos que ocorrem durante a eletrosmose contribuem para uma elevação da temperatura do solo. Esse gradiente de temperatura, contudo é discreto, não mais que 6°C, nas condições estudadas.

- b) No transcorrer do processo sem reidratação do solo, há uma pequena elevação da temperatura nas primeiras horas, mas no curso da eletrólise o solo é arrefecido em aproximadamente 48 horas. Havendo reposição da água removida pela eletroosmose, a temperatura permanece alterada por todo o tempo enquanto dura o processo.
- c) Em escala de bancada, as elevações de temperaturas desenvolvidas são muito discretas para que representem alguma alteração nas características da superfície sólida ou nas propriedades do fluido intersticial.

3) Perfis de pH

- a) O estabelecimento dos perfis de pH no meio tem pouca dependência da presença do contaminante no meio, mas é governado essencialmente pela migração dos íons H^+ através do meio sólido.
- b) O gradiente de pH estabelecido no solo por causa do processo eletroquímico é semelhante para os três orgânicos (Tolueno, Xileno e gasolina). Enquanto nas regiões muito próximas ao cátodo o pH alcança um valor acima de 11, nas vizinhanças do ânodo o pH assume valores abaixo de 2.
- c) O movimento da frente ácida em direção ao cátodo é retardado em solos com alta capacidade de adsorção, como o é a estrutura argilosa usada neste trabalho.
- d) Nos tempos de processamento maiores e nas condições de maiores umidades (neste estudo, 72 horas, 50%), há uma acidificação em grande proporção do solo, a exceção de uma estreita zona junto ao cátodo que resiste em pH fortemente alcalino.
- e) À semelhança dos processos eletrocínéticos aplicados à remoção de metais, o uso eficaz da eletroosmose na remoção de contaminantes orgânicos é limitado pelo controle eficiente das condições de pH do fluido eletrolítico.

4) Análise matemática

- a) Nas condições estudadas para os compostos orgânicos, a concentração relativa C/Co alcançada no final do processo é influenciada positivamente pelo aumento do tempo e da Intensidade de campo elétrico aplicada. O excesso de umidade no solo interfere negativamente em C/Co . Não foram apontadas interações significativas entre as variáveis do processo.
- b) A análise das superfícies de resposta indicam que, dentre o intervalo estudado, as melhores condições para obtenção de máxima concentração relativa junto ao ânodo são : 72 horas de processamento, 20 % de umidade inicial do solo e intensidade de campo elétrico de 3V/cm.
- c) As equações sugeridas pelo ajuste ao modelo linear têm significância estatística, mas não são altamente preditivas.

5) Perfis de concentração

- a) A determinação de BTEX por absorção no Ultravioleta é possível, desde que se use um solvente adequado para extração dos orgânicos da matriz sólida, com alta afinidade pelos compostos e transparência na região de absorção. Neste trabalho, o éter dietílico mostrou-se adequado para análise das amostras tanto do Tolueno, quanto do Xileno e da Gasolina.
- b) Dada a semelhança química entre os orgânicos estudados, os perfis de concentração são idênticos, revelando o mesmo comportamento de transporte eletrosmótico em direção ao ânodo.
- c) O desenvolvimento do processo eletrolítico em condições não controladas conduz a altos gradientes de pH, variações na condutividade do meio, gradientes de

temperatura e gradientes de concentração das espécies, com conseqüente inversão do potencial zeta e alteração do coeficiente de permeabilidade eletrosmótica (K_{EO}). Tais fatores resultaram em fluxo eletrosmótico reverso (sentido cátodo-ânodo) nas condições estudadas.

- d) Há mobilização de fluido com deslocamento dos contaminantes orgânicos Tolueno, Xileno e gasolina pelo processo eletrosmótico aplicado a solo argiloso, dentro das condições operacionais sugeridas para o estudo: umidade do solo (20 a 50%), tempo de operação (48 a 72 horas) e Intensidade de Campo elétrico (1 V/cm a 3 V/cm).
- e) Dentro das condições de trabalho estabelecidas, foi possível remover um máximo de 45% da concentração inicial de tolueno (exp. 6 - 72h, 20%, 3V/cm) e 54% concentração inicial de xileno (exp. 2 - 72h, 20%, 1V/cm) de determinadas zonas próximas ao cátodo. A não uniformidade de remoção entre as zonas do solo é devida ao estabelecimento de regiões no meio com diferentes propriedades de pH e potencial zeta e, portanto, diferentes K_{EO} .
- f) Nos experimentos realizados com gasolina, não houve máximos de remoção, mas um declínio equivalente na concentração das zonas próximas ao cátodo, culminando em zonas de grandes deslocamentos positivos junto ao ânodo. Dentro das condições de trabalho estabelecidas, foi possível acumular um máximo de 124% da concentração inicial de gasolina (exp 6 – 72h, 20%, 3V/cm) O processo de eletrosmose do fluido intersticial é favorecido pelo aumento da Intensidade de campo elétrico aplicado, menores concentrações de umidade inicial do solo e maior tempo de processamento.
- g) Tempos de operação muito elevados acabam por desfavorecer a velocidade do fluxo eletrosmótico por conduzirem à uma desidratação excessiva do solo nas proximidades do ânodo, diminuindo a formação de íons hidrogênio e minimizando o deslocamento da fronteira de pH. Para manutenção do processo nas mesmas condições por todo o período de remediação, é imprescindível a reidratação do

meio, promovida neste trabalho pelo gotejamento de água deionizada junto ao ânodo.

- h) Está comprovada a capacidade de deslocamento dos contaminantes Tolueno, Xileno e gasolina por aplicação de campo elétrico em solos argilosos.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade aos estudos da eletrosmose aplicada à remoção de orgânicos em solos argilosos, sugerem-se:

1. Realização de número maior de ensaios, em níveis intermediários do planejamento experimental, tendo como objetivo a determinação do modelo quadrático para descrição das relações de dependência entre as variáveis estudadas e sua importância dentro do processo eletrosmótico;
2. Aplicação de um método de análise das concentrações que forneça informação específica sobre os componentes de interesse na gasolina: tolueno e Xileno.
3. Realização de experimentos com outros materiais no elemento catódico, mantendo DSA no elemento anódico, e comparação dos resultados com os dados já obtidos.
4. Quantificação do fluxo eletrosmótico e medição do potencial zeta, com vistas a determinação do K_{EO} , para investigação mais aprofundada do fluxo eletrosmótico reverso e sua correspondência com o pH do meio.
5. Realização de experimentos sob contínuo monitoramento e controle do pH do meio para promoção de condições homogêneas nas propriedades físico químicas das diversas zonas de solo no espaço intereletródico.
6. Aplicar condições de maior tempo e maior intensidade de campo elétrico tendo como objetivo alcançar maior remoção de contaminante.

REFERÊNCIAS

ACAR, Y.B.; GALE, R.J.; ALSHAWABKEH, A.N. Electrokinetic remediation: basics and technology status. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, v.40, p. 117-137, 1995.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural. 2004. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 06 jul.2005.

ALSHAWABKEH, A. N.; GALE, R. J., OZSU-ACAR, E.; BRICKA, M. R. Optimization of 2-D electrode Configuration for Electrokinetic Remediation. **Journal of Soil Contamination**. 8 (6), p.617-635. 1999a.

ALSHAWABKEH, A. N.; YEUNG, A. T.; BRICKA, M. R. Practical Aspects of in-situ Electrokinetic Extraction. **Journal Environmental Engineering**, p.27-35, Jan.1999b.

ALSHAWABKEH, A. N.; **Basics and Applications of Electrokinetic Remediation**. Handouts prepared for a short course. Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE-UFRJ), 19 e 20 nov., 2001.

AZAMBUJA, E.; CANCELIER, D. B.; NANNI, A. S. **Contaminação dos solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO I. S.; BRUNS R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed., Campinas SP, UNICAMP, 2001.

BORGES, R.M. H.; CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D.D.C. Departamento de Engenharia bioquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. **Seleção das melhores condições de biodegradação em solo argiloso contaminado com petróleo**. Rio de Janeiro, 2000.

CAUWENBERGHE, L. V. **Electrokinetics**. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center- GWRTAC. Technology Overview Report, jul. 1997.

CHERPÉY, N.J.; WILDENSCHILD, D. electrolyte Management for Effective Long-Term Electro-Osmotic Transport in Low-permeability Soils. **Environ. Sci. Technol.** 37, p. 3024-3030, 2003.

CORDAZZO, J. **Modelagem e simulação numérica do derramamento de gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas**. 2000. Dissertação (Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

CORDAZZO, J.; MALISKA, C. R.; CORSEUIL, H. X. Solução numérica do problema de derramamento de gasolina acrescida de álcool no solo. **II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL – ENPROMER'99**. Florianópolis, 30 de agosto a 02 de setembro, 1999.

CORSEUIL, H. X.; MARTINS, M. D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: o problema é grave? In: **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 2, Abr./jun., 1997.

COSTA, A. F. U.; AZAMBUJA, E.; NANNI, A. S. Métodos elétricos aplicados à detecção da contaminação do subsolo provocada por combustíveis: sete casos estudados no Rio Grande do Sul, Brasil. In: **Sixth International Congress of The Brazilian Geophysical Society**. Rio de Janeiro, 1999. (SBGf-250).

CHOI, Y. S.; LUI, Roger. A mathematical model for the electrokinetic remediation of contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, 44, p. 61-75, 1995.

DOS SANTOS C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F., SOBRINHO E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**. v.48, n. 308, p.178-182. Out./Dez. 2002.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **In situ Remediation Technology Status Report: Electrokinetics**. Washington D.C., abr. 1995. 20 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Recent Developments for In situ Treatment of Metal contaminated Soils**. Washington D.C., 1997. 64 p.

FERNANDES, M.; CORSEUIL, H. X. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: efeito cosolvência. In: **3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (Sibesa)**, Gramado, jun. 1996.

GOPINATH, T. R.; CRUZ, V. C. A.; FREIRE J. A. Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa vista, Paraíba. **Revista de Geologia**, v.. 16, n. 1, p. 35-48, 2003.

GRASSO, D. et al. Micellar desorption of polynuclear aromatic hydrocarbons from contaminated soil. **Colloids and Surfaces**. A: Physicochemical and Engineering

Aspects, Elsevier, 194, p. 65-74, 2001.

HOLM, P. E. Soil Remediation. Note til terrestrisk miljokemi, foraret , 2001.

JOHNSON, P. C.; STANLEY, C. C.; KEMBLOWSKI, M. W.; BYERS, D. L.; COLTHART, J. D. A. Practical approach to the Design, Operation and Monitoring of in Situ soil-venting Systems. **Groundwater monitoring review**, p. 159-178, 1990.

KONG, S. H.; RICHARD, J. W.; CHOI, J. H. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, p. 1473-1482, 1998.

LEE, B. T.; KIM, K.W.; Ozonation of diesel fuel in unsaturated porous media. **Applied Geochemistry**. 17, p. 1165-1170, 2002.

LEE, H.; YANG, J.; A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation; **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, B77, p. 227-240, 2000.

LI, Z.; YU, J.; NERETNIEKS, I. Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, v.55, p. 295-304, 1997.

LO, I. M. C.; YANG, X. Use of organoclay as secondary Containment for gasoline Storage Tanks. **Journal of Environmental Engineering**. v. 127, n. 2, p. 154-161, Fev. 2001.

McNAB, W.W.; RUIZ, R. **In Situ Measurement of Electroosmotic Fluxes and Conductivity Using Single Well-Bore Tracer Tests**. U.S. Department of Energy – DOE, fev. 2001.

MERCER, J. W.; COHEB, R. M. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation. **Journal of contaminated Hydrology**, v.6, p.107-163, 1990.

MERCK – Solventes para síntese. Propriedades físico-químicas. Disponível em: www.merck.com.br. Acessado em 27 jul. 2005.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**. Elsevier, 60, p.193 – 207, 2001a.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil - a review. **Engineering Geology**. Elsevier, 60, p.371–380, 2001b.

MURDOCH L. C.; CHEN, J. L. Effects of conductive fractures during in-site electro osmosis. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, 55, p. 239-262, 1997.

National Research Council (NRC). Tanker Spills: Prevention by Design. National Academy Press, Washington D.C., 1991.

National Research Council (NRC). **Alternatives for Ground Water Cleanup.** Washington, DC: National Academies Press, 1994.

National Research Council (NRC). **Innovations in Ground Water and Soil Cleanup: From Concept to Commercialization.** Washington, DC: National Academy Press. 1997.

National Research Council (NRC). **Groundwater and Soil Cleanup: Improving Management of Persistent Contaminants.** Washington, DC: National Academy Press, 1999.

National Research Council (NRC). **Natural Attenuation For Ground Water Remediation** Washington, DC: National Academies Press, 2000.

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

OTTOSEN, L. M.; HANSEN, H. K.; RIBEIRO, A. B.; VILLUMSEN, A. Removal of Cu, Pb and Zn in applied electric field in calcareous and non-calcareous soils. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, B85, p. 291-299, 2001.

PAMUKCU, S. Electro-chemical Technologies for In-Situ Restoration of Contaminated Subsurface Soils. Invited Paper, 1997. Disponível em: <http://www.ejge.com/1997/ppr9704/Ppr9704.htm> . Acesso em 20 maio 2005.

PENNER, Giovanni Chaves. **Estudos laboratoriais da contaminação do solo por gasolina com o uso de detector de fotoionização.** 2000, 106 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.

POMÈS, V.; FERNANDEZ, A.; HOUI, D. Characteristic time determination for transport phenomena during the electrokinetic treatment of a porous medium. **Chemical Engineering Journal**. Elsevier, 3938, p. 1-11, 2001.

POUSEN, M.; LEMON, L.; BARKER, J. F. Dissolution of Monoaromatic Hydrocarbons into Groundwater from Gasoline – oxygen mixtures. **Environ. Sci. Technol.**, v.26, p. 2483-2489, 1992.

PUPPALA, S. K.; ALSHAWABKEH A. N.; ACAR Y.B.; GALE R.J.; BRICKA M.; Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity oil. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, 55, p.203-320, 1997.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.G.; **Environmental Electrochemistry**– Fundamentals and applications in pollution Abatement; Academic Press, 1997, 776 p.

REDDY, K. R.; CHINTHAMREDDY, S. Effects of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays. **Advances in Environmental Research**. v.7, p. 353-365, 2003.

REDDY, K. R.; SAICHEK R. E. Enhanced Electrokinetic Removal of Phenanthrene from Clay Soil by Periodic Electric Potential Application. **Journal of Environmental Science And Health**. v. A39, n. 5, , p. 1189–1212, 2004

RÖHRS, J.; LUDWIG G.; RAHNER D. Electrochemically Induced Reactions in Soils – a new approach to the in-situ remediation of contaminated soils? Part 2: remediation experiments with a natural soil containing highly chlorinated hydrocarbons. **Electrochimica Acta**. 000 , 2001, p. 1-10.

ROULIER, M. et al. Feasibility of electrokinetic soil remediation in horizontal Lasagna™ cells. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, B77, 2000, p. 161-176.

SANTOS, R. C. **Impacto do Etanol na biodegradação de Compostos Hidrocarbonetos Monoaromáticos em Aquíferos contaminados por derramamento de Gasolina**. 1996. Dissertação (Mestrado – Departamento de Engenharia Ambiental), UFSC, Florianópolis.

SAUCK, W. A. A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. **Journal of Applied Geophysics**. 44, 2000, pp. 151-165.

SCHNARR, M. et al. Laboratory and controlled field experiments using potassium permanganate to remediate trichloroethylene and perchloroethylene DNAPLs in porous media. **Journal of Contam. Hydrology**. 29, 1998, p.205-224.

SILVA, E. R. **Avaliação da Técnica de eletroosmose na remoção de contaminante orgânico em meios particulados**. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, USP. São Carlos, SP.

SILVA, F. C. (Org.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa solos. Brasília, DF, 1999, 370p.

SMITH, J. A.; BARTELT-HUNT, S. L.; BURNS, S. E. Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, 3918, 2002, p.1-7.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Degradação De BTXs *Via* Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova**, Vol. 28, No. 1, 2005, p. 61-64.

VANE, L. M.; ZANG, G. M. Effect of aqueous properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: implications for electro-kinetic soil remediation processes. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, 55, 1997, p.1-22.

VIRKUTYTE, J.; SILLANPAA, M.; LATOSTENMAA, P. Electrokinetic soil remediation – critical overview. **The Science of the Total Environment**. Elsevier, 289, 2002, p. 97-121.

VOGT, F.; TACKE, M.; JAKUSCH, M.; MIZAIKOFF, B. A UV Spectroscopic method for monitoring aromatic Hydrocarbons dissolved in water. *Analytica Chimica Acta*. 422, 2000, p. 187-198.

WATTS, R. J. et al. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, B76, 2000, p. 73-89.

WU, R. C.; PAPADOPOULOS, K. D. Electroosmotic flow through porous media: cylindrical and annular models. **Colloids and Surfaces**. A: Physicochemical and Engineering Aspects, Elsevier, 161, 2000, p.469 –476.

YEUNG, A.T., HSU, C. MENON, R.M. Physicochemical Soil-Contaminant interactions during electrokinetic extraction. *Electrochemical Decontamination of Soil and Water*. Special Issue of **Journal of Hazardous Material**, Vol 55, nº 1-3, 1997, p. 221-238.

YU, J.; NERETNIEKS, I. Modeling of transport and reaction process in a porous medium in an electrical field. **Chemical Engineering Science**. V.51, n.19, 1996. p.4355-4368.

YU, J.; NERETNIEKS, I. Theoretical evaluation of a technique for electro kinetic decontamination of soils. **Journal of Contaminant Hydrology**. Elsevier, 26, 1997, p. 291-299.

ANEXO A

PLANILHAS DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS

EXPERIÊNCIA 1 - TOLUENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgTOL/kg solo	mgTol/seção-solo	C/Co	%Tol/posição	deslocamento (%)
0,05	1,338	530,583	2652,92	452,322	0,640	6,405	-35,952
0,15	2,156	871,417	4357,08	742,883	1,052	10,519	5,191
0,25	1,558	622,250	3111,25	530,468	0,751	7,511	-24,887
0,35	2,028	818,083	4090,42	697,416	0,988	9,875	-1,247
0,45	1,837	738,500	3692,50	629,571	0,891	8,915	-10,854
0,55	2,202	890,583	4452,92	759,222	1,075	10,750	7,504
0,65	2,297	930,167	4650,83	792,967	1,123	11,228	12,283
0,75	2,503	1016,000	5080,00	866,140	1,226	12,264	22,644
0,85	1,63	652,250	3261,25	556,043	0,787	7,873	-21,265
0,95	2,979	1214,333	6071,67	1035,219	1,466	14,658	46,585

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 4142,08 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 2 - TOLUENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgTOL/kg solo	mgTol/seção-solo	C/Co	%Tol/posição	deslocamento (%)
0,05	0,206	73,000	365,00	62,233	0,736	7,359	-26,414
0,15	0,311	102,667	513,33	87,523	1,035	10,349	3,491
0,25	0,285	91,833	459,17	78,288	0,926	9,257	-7,429
0,35	0,217	72,700	363,50	61,977	0,733	7,328	-26,716
0,45	0,304	99,750	498,75	85,037	1,006	10,055	0,551
0,55	0,259	81,000	405,00	69,053	0,817	8,165	-18,350
0,65	0,239	72,667	363,33	61,948	0,733	7,325	-26,750
0,75	0,267	84,333	421,67	71,894	0,850	8,501	-14,989
0,85	0,241	73,500	367,50	62,659	0,741	7,409	-25,910
0,95	0,642	240,583	1202,92	205,097	2,425	24,252	142,515

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 496,017 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 3 - TOLUENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgTOL/kg solo	mgTol/seção-solo	C/Co	%Tol/posição	deslocamento (%)
0,05	1,398	768,000	3840,00	654,720	0,845	8,449	-15,508
0,15	1,905	766,833	3834,17	653,725	0,844	8,436	-15,637
0,25	2,095	846,000	4230,00	721,215	0,931	9,307	-6,927
0,35	2,825	1150,167	5750,83	980,517	1,265	12,654	26,536
0,45	1,623	767,000	3835,00	653,868	0,844	8,438	-15,618
0,55	1,904	766,417	3832,08	653,370	0,843	8,432	-15,683
0,65	2,2	889,750	4448,75	758,512	0,979	9,789	-2,114
0,75	2,179	881,000	4405,00	751,053	0,969	9,692	-3,077
0,85	2,54	1031,417	5157,08	879,283	1,135	11,347	13,471
0,95	3	1223,083	6115,42	1042,679	1,346	13,456	34,558

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 4544,83 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 4 - TOLUENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgTOL/kg solo	mgTol/seção-solo	C/Co	%Tol/posição	deslocamento (%)
0,05	1,28	506,417	2532,08	431,720	0,962	9,616	-3,84
0,15	1,432	569,750	2848,75	485,712	1,082	10,819	8,19
0,25	1,011	394,333	1971,67	336,169	0,749	7,488	-25,12
0,35	1,259	497,667	2488,33	424,261	0,945	9,45	-5,50
0,45	1,053	411,833	2059,17	351,088	0,782	7,82	-21,80
0,55	1,157	455,167	2275,83	388,030	0,864	8,643	-13,57
0,65	1,556	621,417	3107,08	529,758	1,180	11,8	18,00
0,75	1,393	553,500	2767,50	471,859	1,051	10,51	5,10
0,85	1,621	648,500	3242,50	552,846	1,231	12,314	23,14
0,95	1,523	607,667	3038,33	518,036	1,154	11,539	15,39

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2633,125 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 5 - TOLUENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgTOL/kg solo	mgTol/seção-solo	C/Co	%Tol/posição	deslocamento (%)
0,05	1,398	757,000	3785,00	645,343	0,83	8,31	-16,86
0,15	1,881	756,833	3784,17	645,200	0,83	8,31	-16,87
0,25	2,117	855,167	4275,83	729,030	0,94	9,39	-6,07
0,35	2,687	1092,667	5463,33	931,498	1,20	12,00	20,01
0,45	1,716	758,000	3790,00	646,195	0,83	8,33	-16,75
0,55	1,938	780,583	3902,92	665,447	0,86	8,57	-14,27
0,65	2,02	814,750	4073,75	694,574	0,89	8,95	-10,51
0,75	2,56	1039,750	5198,75	886,387	1,14	11,42	14,20
0,85	2,609	1060,167	5300,83	903,792	1,16	11,64	16,44
0,95	2,92	1189,750	5948,75	1014,262	1,31	13,07	30,67

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 4552,33 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 6 - TOLUENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgTOL/kg solo	mgTol/seção-solo	C/Co	%Tol/posição	deslocamento (%)
0,05	0,405	141,833	709,17	120,913	0,55	5,52	-44,85
0,15	0,485	175,167	875,83	149,330	0,68	6,81	-31,89
0,25	0,473	170,167	850,83	145,067	0,66	6,62	-33,83
0,35	0,422	148,917	744,58	126,951	0,58	5,79	-42,09
0,45	0,546	200,583	1002,92	170,997	0,78	7,80	-22,00
0,55	0,434	153,917	769,58	131,214	0,60	5,99	-40,15
0,65	0,555	204,333	1021,67	174,194	0,79	7,95	-20,54
0,76	1,176	463,083	2315,42	394,779	1,80	18,01	80,07
0,86	1,573	628,500	3142,50	535,796	2,44	24,44	144,39
0,95	0,749	285,167	1425,83	243,105	1,11	11,09	10,89

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 1285,833 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 7 - TOLUENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgTOL/kgsolo	mgTol/seção-solo	C/Co	%Tol/posição	deslocamento (%)
0,05	2,786	1133,917	5669,58	966,664	1,09	10,87	8,73
0,15	2,719	1106,000	5530,00	942,865	1,06	10,61	6,06
0,25	2,45	993,917	4969,58	847,314	0,95	9,53	-4,69
0,35	2,566	1042,250	5211,25	888,518	1,00	9,99	-0,06
0,45	2,949	1201,833	6009,17	1024,563	1,15	11,52	15,25
0,55	2,736	1113,083	5565,42	948,904	1,07	10,67	6,74
0,65	2,484	1008,083	5040,42	859,391	0,97	9,67	-3,33
0,75	1,935	779,333	3896,67	664,382	0,75	7,47	-25,27
0,85	2,049	826,833	4134,17	704,875	0,79	7,93	-20,71
0,95	3	1223,083	6115,42	1042,679	1,17	11,73	17,28

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 5214,167 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 8 - TOLUENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgTOL/kgsolo	mgTol/seção-solo	C/Co	%Tol/posição	deslocamento (%)
0,15	1,701	681,833	3409,17	645,848	1,19	13,21	18,85
0,25	1,256	496,417	2482,08	470,217	0,87	9,61	-13,47
0,35	1,35	535,583	2677,92	507,316	0,93	10,37	-6,64
0,45	0,871	336,000	1680,00	318,267	0,59	6,51	-41,43
0,55	0,768	293,083	1465,42	277,615	0,51	5,68	-48,91
0,65	2,177	880,167	4400,83	833,713	1,53	17,05	53,42
0,75	1,334	528,917	2644,58	501,002	0,92	10,24	-7,80
0,85	1,436	571,417	2857,08	541,259	1,00	11,07	-0,40
0,95	2,08	839,750	4198,75	795,430	1,46	16,26	46,38

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2868,43 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 9 - TOLUENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgTOL/kgsolo	mgTol/seção-solo	C/Co	%Tol/posição	deslocamento (%)
0,05	0,289	93,500	467,50	113,870	0,879	10,97	-23,20
0,15	0,206	58,917	294,58	71,752	0,554	6,91	-51,61
0,35	0,283	91,000	455,00	110,825	0,856	10,68	-25,26
0,45	0,218	63,917	319,58	77,841	0,601	7,50	-47,50
0,55	0,359	122,667	613,33	149,390	1,153	14,39	0,75
0,65	0,289	93,500	467,50	113,870	0,879	10,97	-23,20
0,85	0,595	221,000	1105,00	269,146	2,078	25,93	81,52

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 531,786 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 10 - TOLUENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgTOL/kg solo	mgTol/seção-solo	C/Co	%Tol/posição	deslocamento (%)
0,05	0,283	91,000	455,000	86,20	0,770	8,55	-23,04
0,15	0,348	118,241	591,204	112,00	1,000	11,11	0,00
0,25	0,325	108,540	542,698	102,81	0,918	10,20	-8,20
0,35	0,361	123,573	617,867	117,05	1,045	11,61	4,51
0,45	0,283	91,000	455,000	86,20	0,770	8,55	-23,04
0,55	0,359	122,667	613,335	116,19	1,037	11,53	3,74
0,65	0,289	93,500	467,500	88,57	0,791	8,79	-20,92
0,75	0,292	94,640	473,200	89,65	0,800	8,89	-19,96
0,85	0,595	221,000	1105,000	209,34	1,869	20,77	86,91

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 591,200 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 1 - XILENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgXIL/kg solo	mgXIL/seção-solo	C/Co	%XIL/posição	deslocamento (%)
0,05	0,313	107,522	537,61	101,85	0,99	9,92	-10,75
0,15	0,431	158,826	794,13	150,44	1,46	14,65	31,84
0,25	0,313	107,522	537,61	101,85	0,99	9,92	-10,75
0,45	0,192	54,913	274,57	52,01	0,51	5,06	-54,42
0,55	0,352	124,478	622,39	117,91	1,15	11,48	3,33
0,65	0,306	104,478	522,39	98,96	0,96	9,64	-13,27
0,75	0,465	173,609	868,04	164,45	1,60	16,01	44,11
0,85	0,319	110,130	550,65	104,32	1,02	10,16	-8,58
0,95	0,394	142,739	713,70	135,21	1,32	13,17	18,49

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 602,34 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 2 - XILENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgXIL/kg solo	mgXIL/seção-solo	C/Co	%XIL/posição	deslocamento (%)
0,05	0,388	140,1304	700,65	119,46	0,76	7,58	-24,24
0,15	0,375	134,4783	672,39	114,64	0,73	7,27	-27,29
0,25	0,403	146,6522	733,26	125,02	0,79	7,93	-20,71
0,35	0,713	281,4348	1407,17	239,92	1,52	15,22	52,16
0,45	0,262	85,34783	426,74	72,76	0,46	4,61	-53,86
0,55	0,5	188,8261	944,13	160,97	1,02	10,21	2,09
0,65	0,352	124,4783	622,39	106,12	0,67	6,73	-32,70
0,75	0,615	238,8261	1194,13	203,60	1,29	12,91	29,13
0,85	0,759	301,4348	1507,17	256,97	1,63	16,30	62,98
0,95	0,544	207,9565	1039,78	177,28	1,12	11,24	12,44

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 924,78 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 3 - XILENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgXIL/kgsolo	mgXIL/seção-solo	C/Co	%XIL/posição	deslocamento (%)
0,05	2,901	1236,652	6183,26	1506,07	1,05	15,01	5,07
0,25	2,768	1178,826	5894,13	1435,64	1,00	14,31	0,15
0,55	2,994	1277,087	6385,43	1555,31	1,09	15,50	8,50
0,65	2,675	1138,391	5691,96	1386,40	0,97	13,82	-3,28
0,75	2,482	1054,478	5272,39	1284,20	0,90	12,80	-10,41
0,85	2,921	1245,348	6226,74	1516,66	1,06	15,11	5,80
0,95	2,606	1108,391	5541,96	1349,86	0,94	13,45	-5,83

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 5885,124 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 4 - XILENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgXIL/kgsolo	mgXIL/seção-solo	C/Co	%XIL/posição	deslocamento (%)
0,05	2,479	1049,26	5246,30	894,49	0,95	9,49	-5,12
0,15	2,418	1022,74	5113,70	871,89	0,92	9,25	-7,51
0,25	2,249	949,26	4746,30	809,24	0,86	8,58	-14,16
0,35	2,765	1173,61	5868,04	1000,50	1,06	10,61	6,13
0,45	2,447	1035,35	5176,74	882,63	0,94	9,36	-6,37
0,55	2,95	1254,04	6270,22	1069,07	1,13	11,34	13,4
0,65	2,573	1090,13	5450,65	929,34	0,99	9,86	-1,42
0,75	2,644	1121,00	5605,00	955,65	1,01	10,14	1,37
0,85	2,934	1247,09	6235,43	1063,14	1,13	11,28	12,77
0,95	2,632	1115,78	5578,91	951,20	1,01	10,09	0,9

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 5529,13 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 5 - XILENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgXIL/kgsolo	mgXIL/seção-solo	C/Co	%XIL/posição	deslocamento (%)
0,05	0,394	142,74	713,70	121,69	0,76	7,55	-24,49
0,15	0,363	129,26	646,30	110,19	0,68	6,84	-31,62
0,25	0,547	209,26	1046,30	178,39	1,11	11,07	10,69
0,35	0,578	222,74	1113,70	189,89	1,18	11,78	17,82
0,45	0,364	129,70	648,48	110,57	0,69	6,86	-31,39
0,55	0,382	137,52	687,61	117,24	0,73	7,27	-27,25
0,65	0,373	133,61	668,04	113,90	0,71	7,07	-29,32
0,75	0,593	229,26	1146,30	195,44	1,21	12,13	21,27
0,85	0,587	226,65	1133,26	193,22	1,20	11,99	19,89
0,95	0,824	329,70	1648,48	281,07	1,74	17,44	74,40

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 945,22 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 6 - XILENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgXIL/kg solo	mgXIL/seção-solo	C/Co	%XIL/posição	deslocamento (%)
0,05	0,538	205,348	1026,74	194,51	0,59	6,60	-40,59
0,25	0,456	169,696	848,48	160,74	0,49	5,46	-50,90
0,35	0,824	329,696	1648,48	312,30	0,95	10,60	-4,61
0,45	0,455	169,261	846,30	160,33	0,49	5,44	-51,03
0,55	0,751	297,957	1489,78	282,23	0,86	9,58	-13,80
0,65	0,726	287,087	1435,43	271,94	0,83	9,23	-16,94
0,75	0,903	364,043	1820,22	344,83	1,05	11,70	5,33
0,85	1,476	613,174	3065,87	580,81	1,77	19,71	77,40
0,95	1,617	674,478	3372,39	638,88	1,95	21,68	95,14

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 1728,19 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 7 - XILENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgXIL/kg solo	mgXIL/seção-solo	C/Co	%XIL/posição	deslocamento (%)
0,05	0,363	129,26	646,30	137,74	0,25	3,53	-71,73
0,25	0,802	320,13	1600,65	341,14	0,61	8,75	-30,00
0,35	0,663	259,70	1298,48	276,74	0,50	7,10	-43,21
0,45	1,383	572,74	2863,70	610,33	1,10	15,66	25,24
0,55	1,06	432,30	2161,52	460,67	0,83	11,82	-5,47
0,65	1,678	701,00	3505,00	747,00	1,34	19,16	53,29
0,75	1,548	644,48	3222,39	686,77	1,23	17,62	40,93
0,95	1,443	598,83	2994,13	638,12	1,15	16,37	30,95

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2286,52 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 8 - XILENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgXIL/kg solo	mgXIL/seção-solo	C/Co	%XIL/posição	deslocamento (%)
0,05	2,60	1100,565	5502,83	938,23	1,09	10,91	9,11
0,15	1,86	780,130	3900,65	665,06	0,77	7,73	-22,66
0,25	2,14	903,609	4518,04	770,33	0,90	8,96	-10,42
0,35	1,99	837,087	4185,43	713,62	0,83	8,30	-17,01
0,45	2,95	1254,043	6270,22	1069,07	1,24	12,43	24,32
0,55	2,61	1106,217	5531,09	943,05	1,10	10,97	9,67
0,65	2,16	910,130	4550,65	775,89	0,90	9,02	-9,77
0,75	1,70	708,826	3544,13	604,27	0,70	7,03	-29,73
0,85	2,90	1232,304	6161,52	1050,54	1,22	12,22	22,17
0,95	2,95	1254,043	6270,22	1069,07	1,24	12,43	24,32

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 5043,48 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 9 - XILENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgXIL/kg solo	mgXIL/seção-solo	C/Co	%XIL/posição	deslocamento (%)
0,05	1,064	434,043	2170,22	370,02	0,815	8,15	-18,48
0,15	1,175	482,304	2411,52	411,16	0,906	9,06	-9,42
0,25	1,35	558,391	2791,96	476,03	1,049	10,49	4,88
0,35	1,435	595,348	2976,74	507,53	1,118	11,18	11,82
0,45	1,159	475,348	2376,74	405,23	0,893	8,93	-10,72
0,55	1,111	454,478	2272,39	387,44	0,854	8,54	-14,64
0,65	1,374	568,826	2844,13	484,92	1,068	10,68	6,84
0,75	1,113	455,348	2276,74	388,18	0,855	8,55	-14,48
0,85	1,135	464,913	2324,57	396,34	0,873	8,73	-12,68
0,95	1,987	835,348	4176,74	712,13	1,569	15,69	56,89

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2662,17 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 10 - XILENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgXIL/kg solo	mgXIL/seção-solo	C/Co	%XIL/posição	deslocamento (%)
0,05	0,921	371,870	1859,35	352,24	0,710	7,89	-29,02
0,25	1,239	509,913	2549,57	483,00	0,973	10,81	-2,67
0,35	1,129	462,304	2311,52	437,90	0,882	9,80	-11,76
0,45	1,204	494,913	2474,57	468,79	0,945	10,50	-5,53
0,55	1,074	438,391	2191,96	415,25	0,837	9,30	-16,32
0,65	1,503	624,913	3124,57	591,93	1,193	13,25	19,28
0,75	1,323	546,652	2733,26	517,80	1,043	11,59	4,34
0,85	1,108	452,957	2264,78	429,05	0,865	9,61	-13,54
0,95	1,936	813,174	4065,87	770,26	1,552	17,25	55,22

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2619,49 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 11 - XILENO							
Posição*	Absorbância	ppm	mgXIL/kg solo	mgXIL/seção-solo	C/Co	%XIL/posição	deslocamento (%)
0,15	0,863	346,652	1733,26	369,40	0,579	7,24	-42,11
0,25	1,292	533,174	2665,87	568,16	0,890	11,13	-10,96
0,45	1,399	579,696	2898,48	617,74	0,968	12,10	-3,19
0,55	1,184	486,217	2431,09	518,13	0,812	10,15	-18,80
0,65	1,799	753,609	3768,04	803,06	1,258	15,73	25,85
0,75	1,68	701,870	3509,35	747,93	1,172	14,65	17,21
0,85	1,228	505,348	2526,74	538,51	0,844	10,55	-15,61
0,95	2,099	884,043	4420,22	942,06	1,476	18,45	47,63

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2994,13 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 1 - GASOLINA							
Posição*	Absorbância	ppm	mgGas/Kgsolo	mgGas/seção-solo	C/Co	%Gas/posição	deslocamento (%)
0,05	1,26	595,1	2975,5	845,538	0,89	14,87	-10,79
0,15	0,919	424,6	2123,0	603,286	0,64	10,61	-36,35
0,35	1,226	578,1	2890,5	821,384	0,87	14,44	-13,34
0,65	1,196	563,1	2815,5	800,071	0,84	14,07	-15,59
0,85	1,521	725,6	3628,0	1030,957	1,09	18,13	8,77
0,95	2,302	1116,1	5580,5	1585,792	1,67	27,88	67,31

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 3335,5 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 2 - GASOLINA							
Posição*	Absorbância	ppm	mgGas/kgsolo	mgGas/seção-solo	C/Co	%Gas/posição	deslocamento (%)
0,05	0,716	323,1	1615,50	306,048	0,683	7,58	-31,75
0,15	0,864	397,1	1985,50	376,142	0,839	9,32	-16,12
0,25	0,805	367,6	1838,00	348,199	0,777	8,63	-22,35
0,35	0,872	401,1	2005,50	379,931	0,847	9,41	-15,27
0,55	0,831	380,6	1903,00	360,513	0,804	8,93	-19,60
0,65	0,916	423,1	2115,50	400,770	0,894	9,93	-10,63
0,75	1,056	493,1	2465,50	467,075	1,042	11,57	4,16
0,85	1,211	570,6	2853,00	540,485	1,205	13,39	20,53
0,95	1,878	904,1	4520,50	856,384	1,910	21,22	90,98

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2366,9 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 3 - GASOLINA							
Posição*	Absorbância	ppm	mgGas/kgsolo	mgGas/seção-solo	C/Co	%Gas/posição	deslocamento (%)
0,05	1,182	556	2780,0	473,990	0,89	8,88	-11,18
0,15	1,184	557	2785,0	474,843	0,89	8,90	-11,02
0,25	1,255	592,6	2963,0	505,192	0,95	9,47	-5,33
0,35	1,237	583,6	2918,0	497,519	0,93	9,32	-6,77
0,45	1,398	664,1	3320,5	566,145	1,06	10,61	6,09
0,55	1,347	638,6	3193,0	544,407	1,02	10,20	2,02
0,65	1,181	555,6	2778,0	473,649	0,89	8,88	-11,24
0,75	1,581	755,6	3778,0	644,149	1,21	12,07	20,71
0,85	1,452	691,1	3455,5	589,163	1,10	11,04	10,40
0,95	1,401	665,6	3328,0	567,424	1,06	10,63	6,33

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 3129,9 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 4 - GASOLINA							
Posição*	Absorbância	ppm	mgGas/kg solo	mgGas/seção-solo	C/Co	%Gas/posição	deslocamento (%)
0,05	1,528	729,1	3645,50	690,620	1,138	12,64	13,74
0,15	1,302	616,1	3080,50	583,584	0,961	10,68	-3,88
0,25	1,210	570,1	2850,50	540,011	0,889	9,88	-11,06
0,35	1,234	582,1	2910,50	551,378	0,908	10,09	-9,19
0,45	1,222	576,1	2880,50	545,695	0,899	9,99	-10,12
0,65	1,518	724,1	3620,50	685,884	1,130	12,55	12,96
0,75	1,716	823,1	4115,50	779,659	1,284	14,27	28,41
0,85	1,174	552,1	2760,50	522,961	0,861	9,57	-13,87
0,95	1,261	729,1	2978,00	564,166	0,929	10,33	-7,08

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 3204,7 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 5 - GASOLINA							
Posição*	Absorbância	ppm	mgGas/kg solo	mgGas/seção-solo	C/Co	%Gas/posição	deslocamento (%)
0,25	0,84	385,1	1925,5	410,372	0,70	8,78	-29,73
0,35	0,956	443,1	2215,5	472,178	0,81	10,11	-19,15
0,45	0,851	390,6	1953,0	416,233	0,71	8,91	-28,73
0,55	0,824	377,1	1885,5	401,847	0,69	8,60	-31,19
0,65	1,363	646,6	3233,0	689,033	1,18	14,75	17,98
0,75	1,372	651,1	3255,5	693,828	1,19	14,85	18,81
0,85	1,143	536,6	2683,0	571,814	0,98	12,24	-2,09
0,95	1,978	954,1	4770,5	1016,713	1,74	21,76	74,09

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2740,2 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 6 - GASOLINA							
Posição*	Absorbância	ppm	mgGas/kg solo	mgGas/seção-solo	C/Co	%Gas/posição	deslocamento (%)
0,05	0,769	349,6	1748,00	298,034	0,734	7,34	-26,58
0,15	0,784	357,1	1785,50	304,428	0,750	7,50	-25,00
0,25	0,981	455,6	2278,00	388,399	0,957	9,57	-4,32
0,35	0,919	424,6	2123,00	361,972	0,892	8,92	-10,83
0,45	0,878	404,1	2020,50	344,495	0,849	8,49	-15,13
0,55	0,825	377,6	1888,00	321,904	0,793	7,93	-20,70
0,65	0,906	418,1	2090,50	356,430	0,878	8,78	-12,19
0,75	0,867	398,6	1993,00	339,807	0,837	8,37	-16,29
0,85	1,085	507,6	2538,00	432,729	1,066	10,66	6,60
0,95	2,207	1068,6	5343,00	910,982	2,244	22,44	124,42

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2380,8 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 7 - GASOLINA							
Posição*	Absorbância	ppm	mgGas/kg solo	mgGas/seção-solo	C/Co	%Gas/posição	deslocamento (%)
0,05	1,179	554,6	2773,0	472,797	0,91	9,15	-8,54
0,15	1,288	609,1	3045,5	519,258	1,00	10,04	0,45
0,25	1,204	567,1	2835,5	483,453	0,94	9,35	-6,48
0,35	1,248	589,1	2945,5	502,208	0,97	9,71	-2,85
0,45	1,227	578,6	2893,0	493,257	0,95	9,54	-4,58
0,55	1,33	630,1	3150,5	537,160	1,04	10,39	3,91
0,65	1,276	603,1	3015,5	514,143	0,99	9,94	-0,54
0,75	1,168	549,1	2745,5	468,108	0,91	9,05	-9,45
0,85	1,321	625,6	3128,0	533,324	1,03	10,32	3,17
0,95	1,586	758,1	3790,5	646,280	1,25	12,50	25,02

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 3032,2 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 8 - GASOLINA							
Posição*	Absorbância	ppm	mgGas/kg solo	mgGas/seção-solo	C/Co	%Gas/posição	deslocamento (%)
0,05	1,085	507,37	2536,83	480,587	0,829	9,21	-17,09
0,15	1,061	495,74	2478,72	469,580	0,810	9,00	-18,99
0,25	0,923	426,60	2133,00	404,085	0,697	7,75	-30,29
0,35	1,307	618,60	3093,00	585,952	1,011	11,23	1,09
0,45	1,502	716,10	3580,50	678,306	1,170	13,00	17,03
0,55	1,556	743,10	3715,50	703,881	1,214	13,49	21,44
0,75	1,294	612,10	3060,50	579,795	1,000	11,11	0,03
0,85	1,646	788,10	3940,50	746,506	1,288	14,31	28,79
0,95	1,269	599,60	2998,00	567,954	0,980	10,89	-2,01

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 3059,6 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 9 - GASOLINA							
Posição*	Absorbância	ppm	mgGas/kg solo	mgGas/seção-solo	C/Co	%Gas/posição	deslocamento (%)
0,05	1,117	523,60	2618,0	495,966	0,948	10,54	-5,18
0,15	0,906	418,10	2090,5	396,034	0,757	8,41	-24,29
0,35	1,067	498,60	2493,0	472,285	0,903	10,03	-9,71
0,45	0,956	443,10	2215,5	419,714	0,802	8,92	-19,76
0,55	1,197	563,60	2818,0	533,854	1,021	11,34	2,06
0,65	0,898	414,10	2070,5	392,245	0,750	8,33	-25,01
0,75	1,073	501,60	2508,0	475,127	0,908	10,09	-9,17
0,85	1,856	893,10	4465,5	845,964	1,617	17,97	61,73
0,95	1,498	714,10	3570,5	676,411	1,293	14,37	

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2761,1 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 10 - GASOLINA							
Posição*	Absorbância	ppm	mgGas/kg solo	mgGas/seção-solo	C/Co	%Gas/posição	deslocamento (%)
0,05	0,81	370,10	1850,50	315,510	0,881	8,81	-11,86
0,15	0,917	423,60	2118,00	361,119	1,009	10,09	0,88
0,25	0,817	373,60	1868,00	318,494	0,890	8,90	-11,03
0,35	0,964	447,10	2235,50	381,153	1,065	10,65	6,47
0,45	0,723	326,60	1633,00	278,427	0,778	7,78	-22,22
0,55	0,869	399,60	1998,00	340,659	0,952	9,52	-4,84
0,65	0,683	306,60	1533,00	261,377	0,730	7,30	-26,99
0,75	1,13	530,10	2650,50	451,910	1,262	12,62	26,24
0,85	1,383	656,74	3283,69	559,868	1,564	15,64	56,40
0,95	0,8	365,10	1825,50	311,248	0,869	8,69	-13,05

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2099,6 (mgTol/Kgsolo)

EXPERIÊNCIA 11 - GASOLINA							
Posição*	Absorbância	ppm	mgGas/kg solo	mgGas/seção-solo	C/Co	%Gas/posição	deslocamento (%)
0,05	0,773	351,6	1758,0	333,04	0,728	8,09	-27,20
0,15	1,012	471,1	2355,5	446,24	0,975	10,84	-2,45
0,25	1,066	498,1	2490,5	471,81	1,031	11,46	3,14
0,35	1,055	492,6	2463,0	466,60	1,020	11,33	2,00
0,45	0,989	459,6	2298,0	435,34	0,952	10,57	-4,83
0,55	0,906	418,1	2090,5	396,03	0,866	9,62	-13,43
0,65	0,996	463,1	2315,5	438,66	0,959	10,65	-4,11
0,75	0,888	409,1	2045,5	387,51	0,847	9,41	-15,29
0,85	1,636	783,1	3915,5	741,77	1,622	18,02	62,15

* Posição normalizada a partir do cátodo.

Co = 2414,7 (mgTol/Kgsolo)