



TÉCNICA DE ELETROCINÉTICA COMBINADA À OXIDAÇÃO QUÍMICA APLICADA
EM LABORATÓRIO NA REMEDIAÇÃO DE SOLO ARGILOSO CONTAMINADO COM
ÓLEO DIESEL

Glória Hara Okamura

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

Orientadora: Maria Claudia Barbosa

Rio de Janeiro
Maio de 2018

TÉCNICA DE ELETROCINÉTICA COMBINADA À OXIDAÇÃO QUÍMICA APLICADA
EM LABORATÓRIO NA REMEDIAÇÃO DE SOLO ARGILOSO CONTAMINADO COM
ÓLEO DIESEL

Glória Hara Okamura

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

Examinada por:

Profa. Maria Claudia Barbosa, D. Sc.

Profa. Lídia Yokoyama, D. Sc.

Prof. Francisco José Casanova de Oliveira e Castro, D. Sc.

Profa. Juliana Gardenalli de Freitas, D. Sc.

Dra. Laisa Cristina Candido Maia, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2018

Okamura, Glória Hara

Técnica de eletrocinética combinada à oxidação química aplicada em laboratório na remediação de solo argiloso contaminado com óleo diesel/ Glória Hara Okamura. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XXII, 131 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Maria Claudia Barbosa

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 101 - 105.

1.Eletrocinética combinada à oxidação química. 2. Remediação. 3.EK-ISCO persulfato de sódio. I. Barbosa, Maria Claudia. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

“O pessimista se queixa do vento, o otimista espera que ele mude e o realista ajusta as velas. ”

William George Ward

Dedico este trabalho às memórias da minha mãe, Maria Elisa, e da minha avó, Luiza.

À minha mãe, que ausente me deixou como guia o amor dos que a amavam. À minha avó, que por tanta dedicação e cuidado em me ver formada, me deu forças para ir além.

AGRADECIMENTOS

Energias que não vemos, mas que sentimos, que se entrelaçam e transformam. Temos muito pouco controle (ou nada) e tudo na vida é movido e conectado por energia. Agradeço, assim, ao Universo, por todos os encontros e desencontros que por algum motivo se desencadearam em minha vida. São esses (des)encontros que fazem ser quem eu sou e ter conseguido chegar até aqui. Se finalizo este trabalho, não é por acaso, muito menos sozinha.

Em especial, agradeço à algumas pessoas que estiveram diretamente presentes ao longo desta pesquisa e foram cruciais para que ela acontecesse.

À queria orientadora Maria Claudia Barbosa, pela confiança, generosidade e todo conhecimento repassado. Também agradeço o exemplo dado de grande líder e profissional que podemos ser.

À querida professora Lídia Yokoyama, por sempre estar disposta a ajudar e a ensinar, me mostrando também como ser uma profissional com seriedade e dedicação.

Ao professor Francisco José Casanova, pelas relevantes sugestões que contribuíram no direcionamento da pesquisa.

À toda equipe do laboratório de Geotecnia, pela convivência e ajuda doada. Em especial, à Alice, por sempre resolver todas as questões burocráticas; ao Carlinhos e seu Roberto, pela ajuda na coleta do solo; à química Maria da Glória, pelo profissionalismo e dedicação mesmo de longe; ao Serginho, pela ajuda na extração da água intersticial do solo; ao Mauro, pela ajuda nos reparos criativos e habilidosos das peças do equipamento; ao Gil, por me socorrer com questões do equipamento da eletrocinética quando preciso; ao Luizão, pela ajuda nos ensaios de caracterização do solo.

À toda equipe do LabTare, por toda ajuda nos ensaios de oxidação química. Em especial, ao Leandro Matosinhos, pela paciência e disposição em me ensinar o funcionamento do laboratório.

Ao estagiário Raphael Messias, pela ajuda nas análises e nas montagens e desmontagens dos ensaios eletrocinéticos. Ao bolsista de iniciação científica Yuri Nazario, por toda a responsabilidade na ajuda em inúmeras análises físico-químicas realizadas.

À fundação COPPETEC pelo apoio financeiro.

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), em especial aos pesquisadores Luiz Carlos Bertolino, Vitor Brandão e Antonieta Midddea, pelo auxílio nas análises de Difractometria de Raios-X.

Aos amigos da graduação, que comigo fizeram mestrado na COPPE/UFRJ e me trouxeram sensação de casa em cada esbarrão: Leonardo Tristão, Gabriel, Bruno Moreno, José Guilherme Melo, Francis Martins e Murilo Miranda. Ao Guigui, agradeço também todos os almoços, conversas/risos e estudos. Ao Francis, por todas as refeições, sempre com bons amigos e boa conversa, e acolhimentos em momentos difíceis do mestrado. Agradeço também à Juliana, que de conhecida da UFF virou uma amiga, compartilhando comigo os desafios da pesquisa envolvendo a eletrocinética e muitas sensações em comum ao longo dela.

Aos colegas que fiz na COPPE, em especial Carolina Goulart, Fernanda Quintanilha, Lorena Lopes, Cid Dieguez, Camila Rosa, Carla Fabris, Clarisse Carmo, Samanta Bortoni e Rodrigo Schlosser, agradeço pelo apoio. À Samanta e ao Rodrigo, também agradeço o prazer do convívio, da parceria e descontração nas horas necessárias. À Camila, por toda calma e ajuda, com sua experiência de mestrado e doutorado, nas horas de desespero. Ao Cid, por sempre socorrer nos imprevistos do laboratório. À Carla, por me apresentar o equipamento e pela disponibilidade em tirar qualquer dúvida. À Clarisse, por toda paciência nas dicas e contribuições fornecidas para a continuidade da pesquisa.

Aos amigos geólogos Mauricius Menezes (Voador), Felipe Nepomuceno (Nepo) e Thayla Almeida, pelas companhias e conversas das eternas idas e vindas Niterói-Fundão.

Ao meu amado pai, Milton Okamura, por me proporcionar todo suporte necessário para chegar até aqui e, principalmente, por toda educação e amor incondicional sempre me dado. Me ensinou a ser livre, a enfrentar dificuldades e a buscar meu próprio caminho. Aqui estou buscando ele.

A todos os meus familiares, que independente da geografia, sempre estiveram no mesmo lugar: por perto. Em especial, à querida tia Maria Luiza Kondo (Athan), que mesmo do outro lado do mundo, sempre me deu bons conselhos e vibrou com cada passo a mais meu, mesmo quando eu ainda não conseguir entender o que acontecia. E à querida tia Marlene Okamura, por toda atenção, cuidado e o melhor colinho quando preciso - nunca negado.

Meu muito obrigada, de coração, a cada um de vocês por estarem comigo.

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

TÉCNICA DE ELETROCINÉTICA COMBINADA À OXIDAÇÃO QUÍMICA APLICADA EM LABORATÓRIO NA REMEDIAÇÃO DE SOLO ARGILOSO CONTAMINADO COM ÓLEO DIESEL

Glória Hara Okamura

Maio/2018

Orientadora: Maria Claudia Barbosa

Programa: Engenharia Civil

Este trabalho analisou a técnica da eletrocinética combinada à oxidação química (EK ISCO) para remediação de um solo representativo sedimentar, proveniente da margem do rio Sarapuí, localizado na Baixada Fluminense, Rio de Janeiro. O solo foi contaminado em laboratório com óleo diesel e a viabilidade da técnica foi avaliada por meio da quantificação da remoção dos hidrocarbonetos totais do petróleo (TPH). Foram realizados ensaios unicamente de oxidação química (OQ) testando a eficiência de dois diferentes oxidantes na remoção de TPH, o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) e o peróxido do hidrogênio (H_2O_2) ativado pelo ferro (reagente Fenton modificado), ambos com concentração molar igual a 0,42 mol/L. O $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ obteve melhor resultado e foi utilizado nos ensaios de EK ISCO, com a mesma concentração molar. Foram realizados também ensaios unicamente de eletrocinética (EK) em solo limpo e em solo contaminado, para comparação e interpretação dos ensaios de EK ISCO. Os principais resultados indicaram que: (1) O $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ é capaz de remover TPH da Argila Sarapuí II (solo sedimentar); (2) A técnica de EK apresentou potencial de descontaminação em solos com magnitude alta (> 2.000 mg/kg) de TPH, com resultados de redução média do contaminante em torno de 64% em 8 dias de ensaio; (3) Houve a formação de precipitado no tanque e no reservatório do catodo nos ensaios EK ISCO, sendo estas relacionadas às reações eletroquímicas desencadeadas com a adição da solução oxidante no sistema; (4) A magnitude da contaminação de TPH, a solução oxidante utilizada e sua concentração influenciam na direção do fluxo eletrosmótico; (5) Os ensaios EK ISCO não obtiveram resultados de remoção de TPH superiores aos ensaios de EK, no mesmo tempo de aplicação. Contudo, notou-se a regularização do fluxo eletrosmótico no sentido anodo-catodo.

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

ELECTROKINETIC TECHNIQUE COMBINED WITH CHEMICAL OXIDATION TO REMEDiate DIESEL CONTAMINATED CLAYEY SOIL

Glória Hara Okamura

May/2018

Advisor: Maria Claudia Barbosa

Department: Civil Engineering

This work analyzed the electrokinetic technique combined with chemical oxidation (EK ISCO) to treat a representative sedimentary soil from Sarapuí river bank, located in the surroundings of the city of Rio de Janeiro. The soil was contaminated with diesel oil in the laboratory and the technique feasibility was evaluated by quantification of total petroleum hydrocarbons (TPH) removal. Two different oxidants were tested in experiments of chemical oxidation (OQ). They were conducted using sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) and hydrogen peroxide (H_2O_2) enhanced by iron (Fenton reagent), with same molar concentration, 0.42 mol/L. The $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ had the best result and was applied on the EK ISCO experiments with the same molar concentration. Also, electrokinetic tests (EK) with natural and contaminated soil were conducted for comparison and interpretation of the EK ISCO experiments. The main results indicated that: (1) The $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ can remove TPH from Argila Sarapuí II (sedimentary soil); (2) The EK technique demonstrated potential to remove TPH from soil with high content of TPH (> 2.000 mg/kg), removing around 64% in a 8-day period; (3) In the EK ISCO tests occurred precipitation in the cathode tank and reservoir, which was related to electrochemical reactions by the addition of the oxidizing solution; (4) The magnitude of TPH contamination, the type of oxidant solution and its concentration influence the direction of the electrosmosis flow. (5) The EK ISCO tests did not remove more TPH than EK tests in the same time of application, but the electrosmosis flow direction was regulated from anode to cathode.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Retrospectiva da eletrocinética na COPPE.....	2
1.2.	Motivação.....	4
1.3.	Objetivo	4
1.4.	Estrutura da dissertação.....	5
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1.	Propriedades físico-químicas do solo	6
2.1.1.	Capacidade Tampão.....	6
2.1.2.	Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Capacidade de Troca Aniônica (CTA).....	6
2.1.3.	Ponto de carga zero (PCZ)	7
2.1.4.	Dupla Camada Difusa (DCD).....	7
2.2.	Fenômenos eletrocinéticos na remediação de solos.....	9
2.2.1.	Eletromigração.....	9
2.2.2.	Eletrosmose.....	9
2.2.3.	Eletroforese	10
2.2.4.	Reações eletroquímicas e efeitos.....	11
2.3.	Oxidação Química	13
2.3.1.	Oxidação química com peróxido de hidrogênio catalisado–reagente Fenton	15
2.3.2.	Oxidação química com persulfato de sódio.....	17
2.4.	Eletrocinética combinada à oxidação química.....	20
2.5.	Comentários Finais	22
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1.	Planejamento geral da pesquisa.....	23
3.2.	O solo	24

3.3.	Procedimento de amostragem	24
3.4.	Métodos de caracterização do solo	26
3.4.1.	Caracterização física.....	26
3.4.2.	Caracterização mineralógica	27
3.4.3.	Caracterização físico-química	28
3.5.	Contaminante da pesquisa – óleo Diesel S-10.....	29
3.6.	Metodologia de análise do TPH total.....	31
3.7.	Procedimento de contaminação do solo.....	32
3.7.1.	Magnitude da contaminação das amostras.....	36
3.8.	Oxidante.....	39
3.9.	Materiais e métodos dos ensaios de oxidação química.....	39
3.10.	Materiais e métodos dos ensaios de EK e EK-ISCO.....	42
3.10.1.	Corpos de prova dos ensaios EK e EK-ISCO.....	42
3.10.2.	Sistema eletrocinético.....	45
3.10.3.	Parâmetros elétricos calculados	48
3.10.4.	Procedimentos pós ensaios EK e EK-ISCO	49
3.11.	Planejamento dos ensaios	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1.	Caracterização do solo	53
4.1.1.	Síntese da caracterização do solo.....	64
4.2.	Ensaio de oxidação química	65
4.3.	Resultados dos parâmetros elétricos e eletrosnose	67
4.3.1.	Ensaio de eletrocinética em solo não contaminado (EK Limpo)..	67
4.3.2.	Ensaio de eletrocinética em solo contaminado (EK).....	71
4.3.3.	Ensaio combinado de eletrocinética com a oxidação química (EK ISCO)	79

4.4. Resultados dos parâmetros físico-químicos pós ensaios EK Limpo, EK e EK ISCO	86
4.5. Resultados da caracterização mineralógica após ensaio EK ISCO.....	90
4.6. Análise do TPH total dos ensaios de EK e EK ISCO.....	92
5. CONCLUSÕES.....	97
5.1. Sugestões para trabalhos futuros	99
REFERÊNCIAS.....	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Distribuição dos íons adjacentes à superfície da argila de acordo com o conceito da dupla camada difusa (adaptado de MITCHELL, 1976).....	8
Figura 2.2. Modelo de Helmholtz-Smoluchowsky para fenômeno de eletro-osmose (adaptado de MITCHELL, 1976).....	10
Figura 2.3. Configuração básica esquemática da remediação eletrocinética em solos.....	11
Figura 3.1. Local da coleta do solo em estudo. (Fonte: Google maps, agosto de 2016.)	25
Figura 3.2. (a) Ponto de coleta sendo aberto. (b) Processo de coleta das amostras no local.....	25
Figura 3.3. (a) Ferramentas utilizadas para abertura e limpeza do ponto de coleta. (b) Ferramentas utilizadas para a coleta das amostras de solo.	26
Figura 3.4. Aparelho InfraCal 2 para leitura de TPH.	32
Figura 3.5. Variação no tempo do TPH em amostras de solo sob diferentes condições experimentais. (a) Diferentes condições de temperatura. (b) Diferentes teores de umidade. (c) Diferentes tipos de solo. (d) Diferentes tamanhos de partículas de solo. (NISHIWAKI <i>et al.</i> , 2010)	33
Figura 3.6. Homogeneização do solo com o óleo diesel no processo de contaminação das amostras.	36
Figura 3.7. Estação 83743 - Rio de Janeiro - RJ (Fonte: INMET. Acessado em abril 2018).....	38
Figura 3.8. (a) Solo com solução oxidante. (b) Separação do solo da solução oxidante, após agitação, através da filtração à vácuo.	41
Figura 3.9. Célula eletrocinética na base de moldagem fixada por tirantes de metal e pistão com êmbolo utilizado no processo de moldagem.....	42
Figura 3.10. Sistema do conjunto eletrocinético (adaptado de CARMO, 2016).	46
Figura 3.11. Ensaio eletrocinético em andamento.	47
Figura 3.12. Eletrodos de DSA® fabricados sob medida pela DE NORA do Brasil Ltda.	48
Figura 3.13. Equipamento para extração da água intersticial do solo.	50

Figura 4.1. Curva Granulométrica do solo Sarapuí II, com defloculante.	53
Figura 4.2 Determinação no ponto de carga zero (PCZ) da Argila Sarapuí II natural.	55
Figura 4.3. Determinação no ponto de carga zero (PCZ) da Argila Sarapuí II contaminada com óleo diesel.....	55
Figura 4.4. Capacidade tampão da Argila Sarapuí II natural.....	56
Figura 4.5.Capacidade tampão da Argila Sarapuí II contaminada com óleo diesel.	57
Figura 4.6. Espectros de DRX obtidos para caracterização mineralógica da fração total da Argila Sarapuí II natural.	59
Figura 4.7. Espectros de DRX da fração argila da Argila Sarapuí II natural em lâmina natural.	60
Figura 4.8. Espectros de DRX da fração argila da Argila Sarapuí II natural glicolada.	61
Figura 4.9. Espectros de DRX da fração argila da Argila Sarapuí II natural calcinada.	62
Figura 4.10. Resultados do ensaio de oxidação química em laboratório na Argila Sarapuí II.....	66
Figura 4.11. Parâmetros elétricos dos ensaios unicamente de eletrocinética em solo limpo (EK Limpo).....	70
Figura 4.12. Eletrosmose dos ensaios EK Limpo.	71
Figura 4.13. Parâmetros elétricos dos ensaios unicamente de eletrocinética em solo contaminado em laboratório com óleo diesel (EK).....	73
Figura 4.14. Parâmetros elétricos dos ensaios EK1 e EK2, unicamente de eletrocinética, realizados por CARMO (2016). Potencial elétrico aplicado de 10 V, duração de 3 dias, célula de 14,5 cm de comprimento, TPH inicial EK1 igual a 1.728 mg/kg e EK2 igual a 732 mg/kg. Fonte: CARMO (2016)	76
Figura 4.15. Eletrosmose nos ensaios EK em solo contaminado com óleo diesel.	77
Figura 4.16. Parâmetros elétricos dos ensaios combinados de eletrocinética com a oxidação química com o persulfato de sódio 0,42 mol/L (EK-ISCO) em oito dias de duração.....	80

Figura 4.17. Parâmetros elétricos do ensaio EK ISCO 3.	83
Figura 4.18. Parâmetros elétricos calculados – Ensaio EK8 (EK-Fenton modificado de longa duração com solução de peróxido de hidrogênio a 0,1 M de CARMO (2016).	84
Figura 4.19. Eletrosmose ensaios EK ISCO.	85
Figura 4.20. Amostra de solo contida na célula eletrocinética sendo retirada e dividida em 4 fatias para análises pós ensaios.	86
Figura 4.21. Espectros de DRX obtidos na fração total do solo do anodo pós ensaio EK ISCO 3.	91
Figura 4.22. (a) Tanque catodo em ensaio EK ISCO. (b) Reservatório catodo em ensaio EK ISCO.	94
Figura 4.23. DRX da amostra dos precipitados observados no tanque e reservatório do catodo no pós ensaio EK ISCO 3.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas para o óleo diesel.....	30
Tabela 3.2. Tipos de hidrocarbonetos do óleo diesel.....	30
Tabela 3.3. Magnitude da contaminação obtida nas amostras submetidas ao processo de contaminação.	37
Tabela 3.4. Temperatura dos dias de contaminação e finalização da estabilização das amostras de solo contaminadas. (Dados do INMET. Acessado em abril de 2018)	38
Tabela 3.5. Concentração do oxidante e tempo de ensaio de trabalhos anteriores	39
Tabela 3.6. Parâmetros físicos do corpo de prova no teste de moldagem com solo contaminado.	44
Tabela 3.7. Parâmetros físicos do corpo de prova antes dos ensaios eletrocinéticos.....	45
Tabela 3.8. Planejamento dos ensaios de oxidação química.....	51
Tabela 3.9. Planejamento dos ensaios de EK e EK ISCO	52
Tabela 4.1. Composição granulométrica do solo Sarapuí II.....	53
Tabela 4.2. Parâmetros físicos do solo limpo e do solo contaminado com óleo diesel.....	53
Tabela 4.3. pH do solo.	54
Tabela 4.4. Ponto de carga zero do solo	54
Tabela 4.5. Caracterização química da argila Sarapuí II.	57
Tabela 4.6. Capacidade de Troca Catiônica de alguns materiais	63
Tabela 4.7. Síntese da caracterização da argila Sarapuí II.....	64
Tabela 4.8. Comparação de parâmetros da argila Sarapuí II natural e contaminada com óleo diesel.....	65
Tabela 4.9. Parâmetros iniciais sintetizados dos corpos de prova dos ensaios EK Limpo.....	68
Tabela 4.10. Parâmetros elétricos finais dos ensaios de EK Limpo e eletrose em solo não contaminado.....	69

Tabela 4.11. Parâmetros elétricos dos ensaios EK em solo contaminado com óleo diesel nos períodos de aparente estabilização.....	72
Tabela 4.12. Parâmetros elétricos finais dos ensaios EK em solo contaminado com óleo diesel e eletrosmose final.	72
Tabela 4.13. Faixa dos parâmetros elétricos até 3 dias de ensaio dos ensaios EK 01 e EK 02 e da faixa dos parâmetros elétricos apresentados por CARMO (2016) dos ensaios eletrocinéticos com solo contaminado.	74
Tabela 4.14. Condições iniciais dos corpos de prova dos ensaios EK em solo contaminado com óleo diesel e dos corpos de prova apresentados por CARMO (2016).	74
Tabela 4.15. Parâmetros físico-químicos da água intersticial do solo e dos reservatórios após os ensaios EK Limpo, EK e EK ISCO.	89
Tabela 4.16. Parâmetros físico-químicos iniciais dos ensaios EK Limpo, EK e EK ISCO.....	89
Tabela 4.17. Análises do TPH total das amostras de solo dos ensaios de EK e EK ISCO.	93

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulfato de amônia
ΔL	Distância
ΔP	Perda ao fogo
Δt	Diferença de tempo
ΔV	Diferença de potencial elétrico
$\bullet\text{OH}$	Radical hidroxila
A	Unidade de corrente elétrica em Ampères
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
Al_2O_3	Óxido de alumínio
ANATECH	Analytical Technology
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
A_r	Área da seção transversal
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
C	Concentração
Ca^{2+}	Cálcio
$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sulfato hidratado de cálcio
CEE	Condutividade elétrica específica
CENPES	Centro de Pesquisa da Petrobras
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
cm	Unidade de comprimento em centímetros
cm^3	Unidade de volume em centímetros cúbicos
cmol	Centímol de carga
C_0	Concentração inicial
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
COPPETEC	Coordenação de Projetos, Pesquisas e Estudos Tecnológicos
cSt	Unidade de viscosidade em centistokes
CTA	Capacidade de troca aniônica
CTC	Capacidade de troca catiônica
DCD	Dupla camada difusa
ddp	diferença de potencial elétrico
dm^3	Unidade de volume em decímetros cúbicos

DRX	Difração de raio X
e	Índice de vazios
e ⁻	Elétron
Eh	Potencial de oxirredução ou redox
EK	Eletrocinética
EK - Fenton	Eletrocinética combinada à oxidação química "in situ" com reagentes Fenton modificado
EKBio	Técnica de eletrocinética combinada com a biorremediação
EK-ISCO	Eletrocinética combinada à oxidação química
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPI	Equipamentos de proteção individual
EV	Esfera de vidro
Fe	Ferro
Fe II	Ferro com número de oxidação +2
Fe III	Ferro com número de oxidação +3
Fe(HO ₂) ²⁺	Hidróxido de ferro
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro (III)
Fe ₃ O ₄	Óxido de ferro (II,III)
FRX	Fluorescência
g	Unidade de massa em grama
G _s	Densidade real dos grãos
H ⁺	Íon Hidrogênio
H ₂ (g)	Gás Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HO ₂ •	Radical peridroxila
HVDC	High Voltage Direct Current (Corrente contínua de alta tensão)
i	Corrente elétrica
ICDD	<i>The international Centre for Diffraction Data</i>
ie	Gradiente elétrico
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IP	Índice de plasticidade
ISCO	Oxidação química "in situ"

ITCR	Interstate Technology Regulatory Council (EUA)
j	Densidade de corrente elétrica
K	Potássio
$K_2S_2O_8$	Persulfato de potássio
KCl	Cloreto de Potássio
K_e	Coeficiente de permeabilidade eletrosmótica
kg	Unidade de massa em quilos
$KMnO_4$	Permanganato de potássio
kN	Unidade de força em quilo Newton
L	Unidade de volume em litro
LabTare	Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes
LCE	Departamento de Ciência Exatas da Universidade Estadual de São Paulo (USP)
LL	Limite de liquidez
LP	Limite de plasticidade
LV	Latosolo vermelho
m	Unidade de comprimento em metros
M	Concentração molar em mol/L
m^2	Unidade de área em metros quadrados
m^3	Unidade de volume em metros cúbicos
mg	Unidade de massa em miligramas
mL	Unidade de volume em mililitros
mm	Unidade de comprimento em milímetros
mmHg	Unidade de pressão em milímetro de mercúrio
Mn^{2+}	Íon manganês
MnO_4^-	Permanganato
mol	Unidade de medida em mol
$M_{\text{óleo}}$	Massa de óleo
M_s	Massa de solo seco
mS	Unidade de condutividade elétrica em milisiemens
M_u	Massa de solo úmido
mV	Unidade de tensão elétrica em milivolts
n	Porosidade
N	Normalidade
$Na_2S_2O_8$	Persulfato de sódio
$NaMnO_4$	Permanganato de sódio

NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma brasileira
O ₂ (g)	Gás Oxigênio
O ₂ ^{•-}	ânion superóxido
O ₃	Ozônio
°C	Unidade de temperatura em graus Celsius
OH-	Íon Hidroxila
P	Fósforo
PCB	Bifenilpoliclorado
PCZ	Ponto de carga zero
PEMM	Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (COPPE)
PETROBRAS	Petróleo Brasileira S.A.
pH	Potencial hidrogeniônico
PROCONVE	Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos
q _e	Vazão eletrosmótica
R	Resistência elétrica
RJ	Estado do Rio de Janeiro
RPM	Rotações por minuto
s	Unidade de tempo em segundos
S	grau de saturação
S ₂ O ₈ ²⁻	Persulfato
SCT/CETEM	Setor de Caracterização Mineral do Centro de Tecnologia Mineral
SiO ₂	Dióxido de silício
SO ₄ ^{•-}	Radical sulfato
SO ₄ ²⁻	ânion sulfato
T	CTC efetiva
TCE	tricloroetileno
Ti	Titânio
TMO	Teor de matéria orgânica
TPH	Hidrocarbonetos totais do petróleo
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
USEPA	United States Environmental Protection Agency
USP	Universidade de São Paulo
V	Unidade de tensão elétrica em Volts

v	Volume
W	Umidade gravimétrica
W _L	Limite de liquidez
W _P	Limite de plasticidade
ρ	Resistividade elétrica do solo
Y _d	Peso específico aparente seco
Y _n	Peso específico natural
Y _s	Peso específico dos grãos
Y _w	peso específico da água
Ω	Unidade de resistividade elétrica em Ohm

1. INTRODUÇÃO

Os fenômenos eletrocinéticos no solo são conhecidos há décadas sendo utilizados na prática da geotecnia com objetivos como a estabilização de solos, que teve pesquisa iniciada por Leo Casagrande na década de 1940. A possibilidade de transporte de fluídos, carga e massa através de solos finos levou ao interesse da aplicação de técnicas eletrocinéticas na remediação de solos de baixa condutividade hidráulica, no qual métodos convencionais, que utilizam a força hidráulica, não são eficientes. Os estudos na aplicação da remediação do solo, no âmbito da geotecnia ambiental, iniciaram-se na década de 1980.

A tecnologia eletrocinética para remediação de solos contaminados funciona nas zonas saturada e não saturada do solo, sendo aplicável a vários contaminantes inorgânicos e orgânicos. Dentre tais contaminantes, os hidrocarbonetos de petróleo serão o foco desta presente pesquisa, visto o grande potencial poluidor da indústria petrolífera, com grande ocorrência de derrames e vazamentos acidentais, além dos passivos ambientais existentes.

A técnica da eletrocinética baseia-se na aplicação "*in situ*" de um gradiente elétrico entre eletrodos, extraindo os contaminantes por mecanismos eletrocinéticos. O campo elétrico gerado entre os eletrodos gera processos de transporte de íons, fluidos dos poros e partículas eletricamente carregadas em direção aos eletrodos, assim promovendo no solo a extração de contaminantes. Os mesmos processos podem promover o transporte de nutrientes e aceptores de elétrons para melhorar as condições de biodegradabilidade de compostos orgânicos.

Embora os mecanismos eletrocinéticos promovam o transporte dos contaminantes, eventualmente há dificuldade de removê-los por completo do solo. A melhor eficiência da remediação envolvendo esta técnica tem sido comumente alcançada por meio da aplicação de tratamentos combinados. Para o caso específico desta pesquisa, que visa analisar a remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), uma das formas que vem se mostrando satisfatória é a combinação da eletrocinética com a oxidação química, que promove a degradação de compostos orgânicos.

A técnica de oxidação química consiste na injeção de soluções químicas, diretamente no solo contaminado, que podem destruir ou transformar o contaminante em um composto menos tóxico, através de reações químicas que promovem a oxidação ou redução das espécies de interesse. Os processos de oxidação/redução são uma alternativa importante a se considerar no tratamento de solos com contaminante

orgânico, visto a sua eficiência comprovada na degradação deste tipo de composto. Esta técnica é bastante agressiva, de fácil aplicação e resultados rápidos. No entanto, quando aplicada sozinha em solos de baixa permeabilidade hidráulica, torna-se pouco eficiente por não conseguir acessar o contaminante.

Um dos maiores desafios da remediação de solos e sedimentos de baixa permeabilidade é a dificuldade de acessar o contaminante através de procedimentos que dependem da força hidráulica. Assim, a proposta do uso do campo elétrico para favorecer o fluxo em solos pouco permeáveis se torna uma interessante solução para tal limitação.

A técnica da eletrocinética combinada à oxidação química necessita de estudos mais aprofundados não só para o melhor conhecimento da eficiência de remoção dos contaminantes, mas também para avaliar os impactos físicos e químicos nos solos e sedimentos decorrentes da aplicação desta combinação de técnicas.

1.1. Retrospectiva da eletrocinética na COPPE

A COPPE/UFRJ foi precursora do assunto no Brasil, com a dissertação de mestrado de Branco (1978) visando a aplicação da técnica em melhoramento geotécnico de solos, orientada pelo Prof. Jacques de Medina. A linha de pesquisa em eletrocinética foi retomada nos anos 2000 e vem sendo desenvolvida e estudada pelo grupo de pesquisa em Geotecnia Ambiental no Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ, visando sobretudo aplicação em remediação de solos.

Os estudos tiveram início com Schmidt (2004), responsável pelo desenvolvimento da célula eletrocinética e do sistema de instrumentação e aquisição de dados. Estes equipamentos são utilizados até hoje como ferramenta pelo grupo. Além de desenvolver o equipamento, Schmidt (2004), que realizou um diagnóstico de biorremediação eletrocinética, teve como importante observação em suas análises a relevância do controle do pH, a fim de otimizar a aplicação da técnica e evitar impactos negativos nos microrganismos.

Dando prosseguimento aos estudos realizados por Schmidt (2004), Deotti (2005) analisou os efeitos do pH e alguns métodos de controle do pH na aplicação da técnica de biorremediação eletrocinética.

Silveira (2009) também aplicou a técnica de biorremediação eletrocinética, porém em solo argiloso contaminado com óleo de produção em um modelo físico 3D. A pesquisa da autora envolveu a confecção do Reservatório de Eletrocinética 3D que também se encontra disponível para uso no Laboratório de Geotecnia da COPPE,

testando uma configuração de eletrodos que gerou uma patente do sistema experimental.

Castro (2010) trabalhou com a célula eletrocinética unidimensional e com o modelo físico tridimensional, a fim de estudar o efeito de um surfactante químico biodegradável para facilitar a liberação e transporte de contaminantes orgânicos presentes no solo. O solo utilizado na pesquisa de Castro (2010) foi um solo argiloso sedimentar, retirado na região conhecida como Sarapuí II (JANUZZI, 2009), na Baixada Fluminense, RJ, e contaminado em laboratório com óleo de produção. A associação da eletrocinética com o surfactante se mostrou eficiente.

Lima (2013) trabalhou com o desenvolvimento de um modelo numérico-experimental do transporte de íons por eletrocinética no solo na condição unidimensional. Tal modelagem tem como objetivo a representação dos fenômenos eletrocinéticos para permitir uma previsão dos experimentos e também auxiliar na interpretação dos experimentos considerando os contaminantes presentes como solutos.

Rezende (2015) também focou sua pesquisa na modelagem matemática, porém analisando o risco de ressecamento de um solo ao redor dos eletrodos verticais de aterramento HVDC (*High Voltage Direct Current*), a partir do fluxo eletrosmótico e do fluxo por gradiente térmico.

Mais recentemente, Carmo (2016) utilizou o mesmo solo de Castro (2010) para estudar a remediação eletrocinética combinada à oxidação química com reagentes Fenton (EK-Fenton modificado). O solo foi novamente contaminado, porém utilizando o óleo diesel como contaminante. Os resultados indicaram viabilidade do uso da técnica EK-Fenton modificado, aumento da eficiência com o aumento da concentração do oxidante e com o aumento do tempo de aplicação da técnica.

Fabris (2016) teve como objetivo de sua pesquisa analisar os parâmetros geotécnicos, físico-químicos e elétricos de dois solos caulíníticos após os ensaios eletrocinéticos, um proveniente de amostras indeformadas coletadas em Rondônia e outro fabricado em laboratório com caulim. Em seus resultados, foram observadas diferenças de comportamento dos parâmetros entre os dois solos.

Garcia (2017) aplicou a técnica eletrocinética em solo caulínítico reconstituído em laboratório a partir de amostras indeformadas provenientes de Rondônia. Seu intuito foi fazer a análise da influência da mineralogia e da estrutura sobre o fluxo eletrosmótico. Os resultados indicaram, dentre outros fatores, que a estrutura do solo influenciou nos parâmetros eletrocinéticos, e que o pH das soluções utilizadas influenciou o fluxo eletrosmótico, tanto na magnitude quanto na direção, devido à mineralogia do solo.

A presente pesquisa busca dar prosseguimento aos estudos eletrocinéticos desenvolvidos por Castro (2010) e Carmo (2016), que consistem na remediação de um solo natural argiloso contaminado com hidrocarbonetos derivados do petróleo. Dando continuidade à metodologia utilizada por Carmo (2016), será aplicada a técnica de eletrocinética combinada com a oxidação química, a fim de gerar mais dados sobre este processo de remediação em um mesmo solo argiloso e sedimentar.

1.2. Motivação

A motivação da presente pesquisa surge da necessidade de técnicas eficientes para o tratamento de solo e/ou sedimentos argilosos naturais, que possuem baixa condutividade hidráulica, contaminados por hidrocarbonetos de petróleo.

O foco consiste no tratamento de contaminação residual, ou seja, de passivos ambientais, em solos sedimentares ou sedimentos argilosos, sobretudo de ambientes de inundação de rios urbanos e várzea. Este interesse provém da dificuldade e alto custo que existe na recuperação destes ambientes através das técnicas tradicionais aplicadas atualmente. Por dificuldade geotécnica, como a estabilização dos taludes da escavação, as técnicas “*ex situ*” muitas vezes não são viáveis. As questões ambientais de licenciamento e alteração do meio são outra dificuldade enfrentada. Das técnicas “*in situ*” existentes, a técnica da eletrocinética combinada à oxidação química possui a grande vantagem do fluxo eletrocinético gerado, que permite o acesso aos ambientes de baixa condutividade hidráulica.

1.3. Objetivo

A presente pesquisa visa estudar um método de remediação para aplicação “*in situ*”, sem remoção do solo, com ênfase em solos argilosos de baixa permeabilidade hidráulica. Embora os resultados possam ser aplicados também em processos “*ex situ*”, se pertinente ao caso, como por exemplo, para materiais dragados.

Assim, os objetivos específicos desta pesquisa serão:

- Realizar ensaios de EK com solo natural, ou seja, sem contaminação, para obter parâmetros base dos ensaios eletrocinéticos, analisando a variabilidade da resposta do solo;
- Realizar ensaios de oxidação química para avaliar o reagente Fenton-modificado e o persulfato de sódio na degradação do TPH contido neste solo. O que obtiver melhor resultado, será considerado, a princípio, como o mais

promissor e utilizado para os ensaios de EK-ISCO da pesquisa. Carmo (2016) testou apenas o reagente Fenton-modificado como oxidante;

- Realizar ensaios de EK e EK-ISCO com maior tempo de duração e célula com maior comprimento do que em Carmo (2016), para obter dados mais consistentes e complementares aos que foram obtidos anteriormente.

O objetivo destes resultados é analisar a eficiência das técnicas de oxidação química e eletrocinética separadamente e combinadas, verificando a eficiência da descontaminação e os efeitos que a adição da solução oxidante pode ocasionar no sistema eletrocinético.

1.4. Estrutura da dissertação

Após a introdução e o objetivo da pesquisa apresentados neste primeiro capítulo, o capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos e revisões bibliográficas relevantes para o entendimento do trabalho. Serão apresentados conceitos sobre as propriedades físico-químicas do solo, fenômenos eletrocinéticos na remediação de solos e oxidação química. Também será apresentada a revisão bibliográfica de trabalhos da eletrocinética combinada à oxidação química.

O capítulo 3 descreve os materiais e os métodos utilizados na coleta do solo, na contaminação do solo em laboratório, nos ensaios de laboratório realizados e na análise dos dados da pesquisa.

O capítulo 4 apresenta os resultados experimentais dos ensaios de caracterização do solo, de oxidação química, dos ensaios unicamente de eletrocinética (EK) e dos ensaios combinados de eletrocinética com a oxidação química (EK-ISCO).

O capítulo 5 apresenta as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões e recomendações para futuros trabalhos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Propriedades físico-químicas do solo

2.1.1. Capacidade Tampão

Capacidade tampão do solo é a propriedade de oferecer resistência à variação do pH.

A aplicação da técnica eletrocinética é caracterizada pela geração de íons H^+ e OH^- que alteram o pH do solo conforme avançam em direção aos polos de carga oposta. Portanto, o conhecimento desta propriedade torna-se uma ferramenta de auxílio na previsão do comportamento do solo frente às prováveis alterações de pH ao longo do processo de remediação.

2.1.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Capacidade de Troca Aniônica (CTA)

A capacidade de troca catiônica (CTC) é o parâmetro que representa a quantidade total máxima de carga positiva (cátions) que o solo consegue adsorver. E a capacidade de troca aniônica (CTA) é o parâmetro que representa a quantidade total máxima de carga negativa (ânions) que o solo consegue adsorver. Ambos são expressos em termos de quantidades de carga retida por unidade de peso ou volume.

Como em geral as partículas sólidas apresentam carga de superfície predominantemente negativa, a troca catiônica é o processo mais relevante para os solos. A troca aniônica também ocorre e em algumas situações específicas pode ser significativa, principalmente em solos tropicais. Contudo, a CTC é o parâmetro de maior relevância para os estudos físico-químicos da interação solo-contaminantes.

A propriedade de troca iônica em solos é quase totalmente devida aos componentes minerais da fração fina, silte e argila, e à matéria orgânica presente. Além dos argilominerais, os óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Ti, que são bastante frequentes em solos tropicais, também apresentam carga de superfície e contribuem de forma significativa na atividade do solo. Essa atividade influencia o movimento dos íons nos poros do solo, como durante o processo eletrocinético.

2.1.3. Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ), também chamado de ponto isoelétrico, é basicamente o valor do pH para o qual as cargas negativas e positivas em desequilíbrio se equivalem. Nesta condição o material é capaz de adsorver a mesma quantidade de cátions e ânions (em valor de carga).

A parcela de carga permanente (positiva ou negativa) pode ser aumentada ou compensada pela parcela de carga variável (positiva ou negativa), de acordo com o pH. Assim, necessariamente, existe um valor de pH no qual o valor de carga resultante é nulo, este ponto é denominado o ponto de carga zero ou ponto isoelétrico.

Para um significado mais objetivo e prático, temos que quando o pH é menor do que o PCZ, o mineral adsorve mais ânions do que cátions; quando o pH é igual ao PCZ, o mineral adsorve a mesma quantidade (em termos de carga) de ânions e cátions; e quando o pH é maior que o PCZ, o mineral adsorve mais cátions do que ânions. Podemos dizer, então, que minerais com PCZ muito baixos não têm adsorção significativa de ânions e minerais com PCZ muito alto não têm adsorção significativa de cátions. A matéria orgânica presente no solo também tem influência no parâmetro do PCZ, visto as possibilidades de interações da grande quantidade de cargas dos seus grupos funcionais com o solo e as substâncias presentes nele.

2.1.4. Dupla Camada Difusa (DCD)

Segundo Mitchell (1976), interações entre as partículas sólidas, os cátions adsorvidos e a água, surgem devido ao desbalanceamento do campo de força existente na interface destes constituintes. Quando partículas são colocadas próximas, suas forças começam a se sobrepor e podem influenciar o comportamento do sistema. As argilas, por serem constituídas por pequenas partículas com grande área superficial em relação ao seu tamanho, são bastante susceptíveis a esse efeito.

A superfície da argila é carregada negativamente e os cátions adsorvidos são firmemente seguros pela força de atração gerada. De acordo com Mitchell (1976), como a concentração de cátions adsorvidos é alto nas proximidades das superfícies das partículas de argila, estes tendem a migrar por difusão para as zonas mais afastadas, com o intuito de alcançar o equilíbrio. No entanto, este processo difusivo é restringido pelo campo elétrico originado pela superfície das partículas. Já os ânions permanecem afastados devido às forças de repulsão exercidas pelo campo negativo da superfície das partículas. Assim, a concentração de ânions aumenta conforme há o distanciamento da superfície da argila e a concentração dos cátions decresce. Pode-se observar este fenômeno na Figura 2.1.

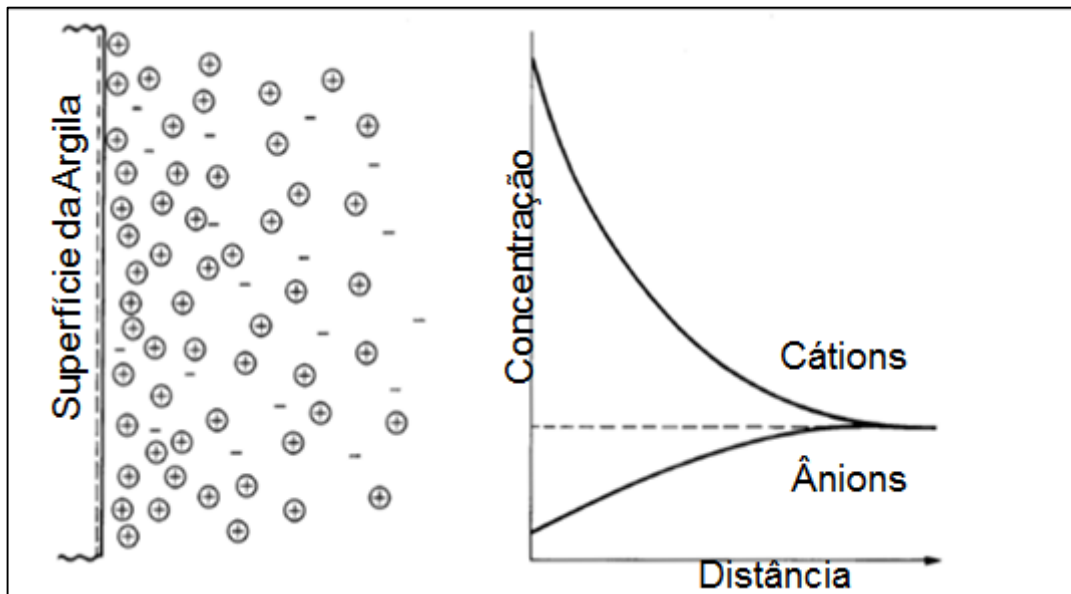


Figura 2.1 Distribuição dos íons adjacentes à superfície da argila de acordo com o conceito da dupla camada difusa (adaptado de MITCHELL, 1976).

Mitchell (1976) denomina como Dupla Camada Difusa (DCD) a interação desta superfície carregada negativamente com a distribuição de cargas na fase adjacente.

Segundo Mitchell (1976), várias teorias foram propostas para descrever a distribuição dos íons adjacentes, sendo a teoria de Gouy-Chapman da Dupla Camada Difusa a mais bem-sucedida em aplicações no estudo do comportamento das argilas. A descrição matemática da DCD foi desenvolvida, porém não é pertinente para esta pesquisa se aprofundar em sua compreensão e cálculo.

A variação da espessura da DCD pode influenciar em fatores como a floculação, alterando a estrutura do solo. Quanto menor a DCD, menor é a força de repulsão das partículas, fazendo com que elas se aproximem em uma estrutura floculada. Os principais fatores que alteram a espessura da DCD, segundo a expressão de Gouy-Chapman, são a concentração eletrolítica (salinidade), a constante dielétrica da solução intersticial e a valência dos íons na solução.

Quando aplicado um campo elétrico em um solo argiloso, o conceito da DCD é relevante para a compreensão e estudo de diversos fenômenos eletrocinéticos, por estar diretamente relacionado com seu surgimento.

2.2. Fenômenos eletrocinéticos na remediação de solos

A eletrocinética consiste na aplicação “*in-situ*” de um gradiente elétrico, gerando mecanismos de transporte de íons, fluido e partículas carregadas, que podem ser usados para a remediação dos contaminantes presentes no solo, entre outras aplicações. É importante destacar que a remediação através da eletrocinética depende da condutividade elétrica da água intersticial e não da condutividade hidráulica do solo, o que faz essa técnica ter condições de maior eficiência em solos de baixa permeabilidade. O método funciona tanto para solos saturados quanto não saturados, porém existe uma umidade mínima para que o método funcione, pois a condutividade elétrica é função da umidade, e o ar é muito pouco condutivo.

Segundo Alshawabkeh & Brica (2000), a eletrocinética é geralmente definida como o transporte físico-químico de cargas (íons), ação de partículas carregadas e efeitos da aplicação de potencial na formação e transporte de fluídos. Os fenômenos no solo envolvem o movimento relativo de eletricidade, superfícies carregadas e fase líquida, em um sistema no qual partículas carregadas são equilibradas por cátions móveis ou dupla camada difusa (MITCHELL, 1976).

Mitchell (1976) identifica três fenômenos eletrocinéticos de transporte gerados no solo ao aplicar um gradiente elétrico, pertinentes para a remediação de solos: eletrosmose, eletroforese e eletromigração, sendo o primeiro considerado com resultados mais significativos em relação ao fluxo gerado no solo.

2.2.1. Eletromigração

A eletromigração ou migração iônica, refere-se ao transporte das espécies iônicas presentes na água livre dos poros, quando aplicado um gradiente elétrico. Transportando os íons positivos (cátions) para o catodo e os íons negativos (ânions) para o anodo.

Segundo Schimidt (2004), a migração iônica é um fenômeno que independe da presença da dupla camada difusa e que ocorre exclusivamente sob a ação de um campo elétrico.

2.2.2. Eletrosmose

A eletrosmose é o transporte de água, geralmente do anodo para o catodo, sob a ação de um campo elétrico. Isto ocorre, pois, segundo Mitchell (1976), quando uma diferença de potencial é aplicada através de uma massa úmida de solo, cátions são atraídos para o catodo e ânions para o anodo. A migração dos íons carrega sua água

de hidratação e exerce um arraste viscoso na água ao seu redor na direção do seu movimento. Devido à maior presença de cátions móveis no solo, o fluxo resultante, geralmente, é em direção ao catodo.

Este processo consiste em um fluxo hidráulico (advectivo) provocado por um gradiente elétrico, sendo por isso considerado um processo conjugado. A teoria mais utilizada para quantificar a eletrosmose é a teoria de Helmholtz-Smoluchowsky, que associa o solo a tubos capilares cheios de água e assume que a velocidade do fluxo é controlada pelo balanço entre as forças elétricas que causam movimento e a fricção entre o líquido e a parede do tubo. Podemos visualizar este modelo na Figura 2.2.

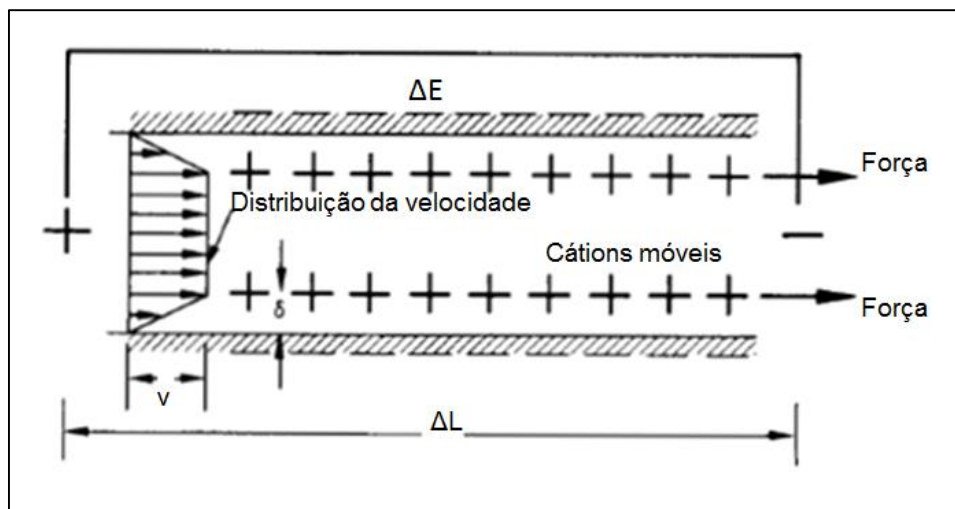


Figura 2.2. Modelo de Helmholtz-Smoluchowsky para fenômeno de eletro-osmose (adaptado de MITCHELL, 1976).

Os tubos capilares funcionam como condensadores elétricos, com cargas de um sinal na superfície das paredes, e cargas opostas concentradas no líquido. A dupla camada difusa dispõe nas proximidades das superfícies eletricamente negativas das partículas um excesso de cátions trocáveis. Quando uma corrente elétrica é aplicada a um solo úmido, os cátions movem-se em direção ao catodo, gerando o arraste de água dos poros.

2.2.3. Eletroforese

A eletroforese é o transporte de partículas eletricamente carregadas sob a ação de um campo elétrico. Quando aplicado um potencial elétrico através de uma suspensão de argila coloidal, as cargas eletricamente negativas das superfícies das partículas movimentam-se para o eletrodo de carga oposta. Segundo Mitchell & Soga (2005), este

fenômeno envolve o transporte de partículas discretas através da água, diferente da eletromigração, em que são os íons que se movem.

Para a remediação, este fenômeno da eletroforese tem relevante importância quando são introduzidos surfactantes no processo ou na biorremediação. A injeção de surfactantes forma micelas carregadas eletricamente, que podem ser transportadas por eletroforese. Já na biorremediação *"in situ"*, segundo Schmidt (2004), a eletroforese pode atuar no transporte de microrganismos, visto que são geralmente partículas negativamente carregadas e, assim, migram para o anodo.

A representação destes três fenômenos ocorrendo no solo, quando aplicado um gradiente elétrico, podem ser visualizadas na Figura 2.3.

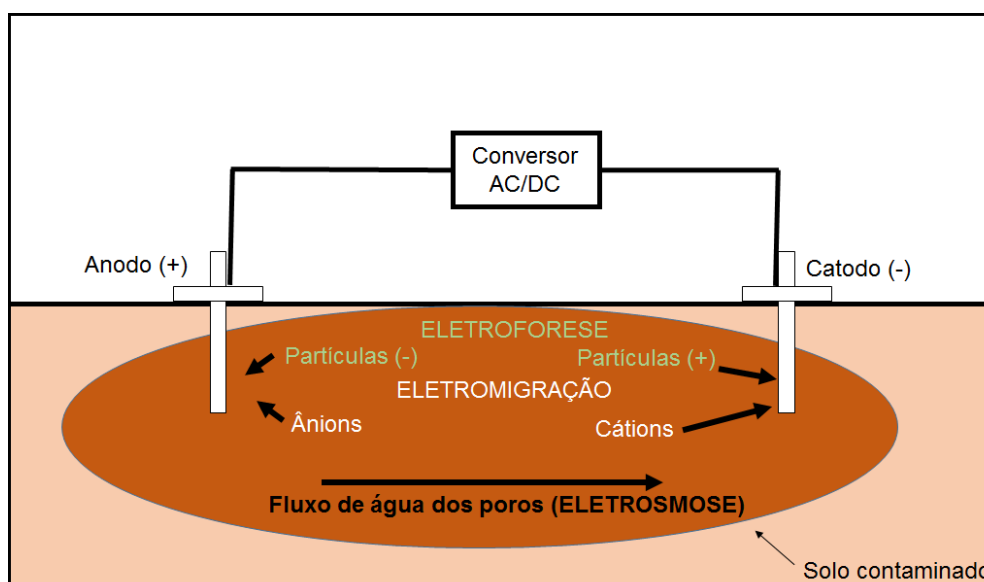


Figura 2.3. Configuração básica esquemática da remediação eletrocinética em solos.

2.2.4. Reações eletroquímicas e efeitos

Os fenômenos eletrocinéticos ocorrem a partir da aplicação de um campo elétrico e da presença de uma solução eletrolítica intersticial que possibilita a passagem da corrente elétrica pelo solo. Sendo estes fenômenos mais expressivos em solos finos, visto, principalmente, a presença de partículas eletricamente negativas e da dupla camada difusa.

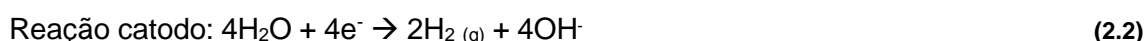
Espécies iônicas em solução são afetadas por diversos fatores do meio, como sua concentração, a temperatura, pH e potencial redox, que influenciam na ocorrência das reações e produzem diferentes espécies químicas. A aplicação de uma corrente

constante através do solo gera diversas reações eletroquímicas e, conseqüentemente, efeitos sobre estes parâmetros.

Todos os elementos químicos, com exceção dos gases nobres que possuem configurações eletrônicas perfeitas, podem ceder ou ganhar elétrons, mudando seu estado de valência. Quando elétrons são perdidos, há perda de valência negativa, ou oxidação. Quando elétrons são recebidos, há perda de valência positiva, ou redução. Para que um elemento se oxide é necessário que o outro reduza. Cada uma dessas reações é denominada meia-reação e juntas formam uma reação completa de oxirredução ou redox. Uma meia-reação de redução ou oxidação também pode ser desencadeada se uma fonte faz circular uma corrente elétrica, liberando ou capturando elétrons.

Os elementos que tendem a ceder elétrons e oxidar-se são os redutores. Os elementos que tendem a receber elétrons e reduzir-se são os oxidantes. No sistema eletrocinético, o anodo retira elétrons do meio (recebe), tornando o ambiente à sua volta oxidante. O catodo injeta elétrons no meio, tornando o ambiente à sua volta redutor. Uma solução aquosa tem seu caráter oxidante ou redutor quantificado pelo potencial redox.

O pH mede a acidez de uma solução, pela concentração de íons de hidrogênio (ou prótons) presentes. As principais reações que ocorrem quando se usa eletrodos inertes são reações de eletrólise da água, ocorrendo a oxidação da água no anodo, liberando gás oxigênio, e a redução da água no catodo, liberando gás hidrogênio. Estas reações podem ser representadas pelas equações 2.1 e 2.2 apresentadas abaixo.



Assim, espera-se que o pH das regiões próximas aos eletrodos mude consideravelmente ao longo do processo eletrocinético devido às reações eletroquímicas. No anodo ficam muito mais ácidas (pH inferior a 4,0) e no catodo mais alcalinas (pH superior a 12,0).

A permeabilidade eletrosmótica é o quão permeável o solo é ao fluxo eletrosmótico. É função do gradiente elétrico gerado no meio e da área transversal ao fluxo. A adsorção de íons H^+ à superfície dos minerais de argila comprime a dupla camada difusa e resulta em valores menores de potencial elétrico. Inversamente, a adsorção de íons OH^- aumenta a DCD e resulta em valores maiores do potencial elétrico na superfície das argilas. Por conta deste efeito, as variações de pH no solo influenciam o potencial elétrico e, conseqüentemente a magnitude da permeabilidade eletrosmótica. Assim, à medida em que o pH é alterado ao longo do tempo, é esperado que o fluxo

eletrosmótico do sistema diminua. Acredita-se que essa alteração no pH possa eventualmente atuar invertendo o fluxo no solo (LIMA, 2013).

As reações também ocorrem com os eletrodos, podendo impactar o processo, tanto no campo quanto no laboratório. O tipo de reações e os efeitos dependem do material de fabricação do eletrodo utilizado. No presente trabalho foram utilizados eletrodos de DSA® (com revestimento de titânio) para minimizar essas reações.

2.3. Oxidação Química

A remediação através da oxidação química é, de forma simplificada, a transformação dos contaminantes em espécies químicas menos nocivas ou em substâncias inertes, até mesmo mineralizadas, através de reações geradas por um oxidante.

De acordo com Rivas (2006), a aplicação da técnica de oxidação química para a remediação de solos contaminados pode ser feita de três maneiras distintas: aplicação “*in situ*”, a partir da injeção direta do oxidante no solo contaminado; aplicação “*on site*”, no qual o solo é removido, porém tratado nas proximidades da área contaminada; e “*off site*”, no qual há a remoção e transferência do solo para instalações de tratamento afastadas da área contaminada.

Cada uma destas maneiras tem suas vantagens e desvantagens, sendo a tomada de decisão sempre em função das peculiaridades de cada caso. As aplicações “*in situ*” e “*on site*” são interessantes do ponto de vista econômico e em situações com dificuldades de acessibilidade, por exemplo. Enquanto a “*ex situ*”, ou seja, com remoção de solo para tratamento “*on site*” ou “*off site*”, apresenta como principal vantagem o maior controle sobre as reações químicas e, conseqüentemente, maior eficiência no processo. No entanto, para solos sedimentares e sedimentos argilosos, sobretudo de margens de rios e áreas de alagamento, técnicas aplicadas “*in situ*” são as mais visadas devido às dificuldades geotécnicas e ambientais que os locais costumam apresentar para a remoção do solo.

A técnica de oxidação química aplicada “*in situ*” é denominada ISCO (*In Situ Chemical Oxidation*). Segundo Huling *et al.* (2006), os oxidantes mais comuns utilizados para a remediação de solos por ISCO são o permanganato (MnO_4^-); o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ferro (Fe) (reagentes Fenton); persulfato ($S_2O_8^{2-}$); e o ozônio (O_3). Segundo Siegrist *et al.* (2011), os oxidantes mais difundidos para a oxidação química são o peróxido de hidrogênio catalisado (H_2O_2) (Fenton); permanganato de sódio e de potássio ($NaMnO_4$, $KMnO_4$), persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$); e o ozônio (O_3).

De acordo com Siegrist *et al.* (2011), existe uma vasta gama de espécies orgânicas susceptíveis a degradação oxidativa através de reações químicas utilizando oxidantes. Contudo, vale enfatizar que para a remediação combinada da eletrocinética com a oxidação química, é desejável um oxidante que possa ser aplicado “*in situ*” e com poder oxidante para o contaminante alvo. Ou seja, para este trabalho, o oxidante deve ser solúvel para aplicação através da inserção de uma solução oxidante no solo e ter potencial para a oxidação do TPH. Como o intuito é a remediação de solo, é desejável também a não liberação de substâncias tóxicas no meio ou geração de impactos negativos relevantes no solo.

Dentre os oxidantes usualmente aplicados em ISCO, o ozônio é bastante instável, havendo perda do elemento oxidante, sendo assim necessário maior controle e equipamentos para a sua geração durante a aplicação. O permanganato gera íons manganês (Mn^{2+}) em suas reações, não sendo interessante para aplicações com fins de recuperação ambiental, visto que este é um elemento tóxico ao meio ambiente. Este oxidante também é seletivo, não sendo muito eficiente na descontaminação de solo com hidrocarbonetos. Assim, os reagentes Fenton e o persulfato tornam-se os mais pertinentes para o estudo desta pesquisa.

O persulfato mais utilizado quando aplicado na remediação por oxidação química é o persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$). As soluções de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e também o persulfato de amônia ($(NH_4)_2S_2O_8$) estão disponíveis para uso, porém são indesejáveis para a ISCO. O persulfato de amônia resulta em contaminações de amônia/nitrato na subsuperfície, e o persulfato de potássio é menos solúvel (SIEGRIST *et al.*, 2011). Para esta pesquisa, dentre os persulfatos disponíveis para aplicação, optou-se por testar o persulfato de sódio.

De acordo com Deng *et al.* (2015), o peróxido de hidrogênio catalisado (reagentes Fenton) e o persulfato ativado podem oxidar a maioria dos contaminantes orgânicos através da geração de radicais altamente reativos, incluindo radicais hidroxila ($\bullet OH$) e radicais sulfato ($SO_4^{\bullet-}$).

Segundo Rivas (2006), a oxidação química através das tecnologias baseadas nas reações Fenton para a remediação de solos é a mais estudada, devido à simplicidade do sistema de aplicação.

O artigo de Yen *et al.* (2011) menciona que existem poucos estudos da aplicação do persulfato no tratamento de hidrocarbonetos de petróleo. Segundo os autores, os oxidantes mais comuns aplicados no tratamento de solo contaminado com óleo diesel são o peróxido de hidrogênio e o ozônio. No entanto, recentemente, a oxidação através do persulfato vem sendo desenvolvida como outra opção, devido ao seu alto poder

oxidativo, como visto nas pesquisas dos próprios Yen *et. al.* (2011) e de outros (YANG *et. al.*,2011; ZHAO *et. al.*,2013; FAN *et. al.*, 2016)

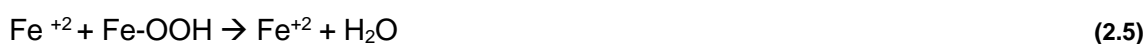
2.3.1. Oxidação química com peróxido de hidrogênio catalisado–reagente Fenton

De acordo com o ITRC (2005), o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um oxidante mesmo quando aplicado sozinho, porém em baixas concentrações (< 0,1%) não é quimicamente rápido suficiente para degradar vários contaminantes orgânicos perigosos antes de sua decomposição. No entanto, quando adicionado o ferro II, ocorre um grande aumento da força oxidativa do peróxido de hidrogênio. Este aumento é atribuído à produção de radicais hidroxila (•OH), forte agente oxidante. Além disto, uma reação em cadeia é iniciada, causando a formação de novos radicais.

De acordo com Ferrarese *et al.* (2008), através da injeção do ferro II na subsuperfície do solo junto com o peróxido de hidrogênio, é conduzida uma série de reações denominadas de reações Fenton. Em solos e sedimentos, a presença de minerais de ferro de ocorrência natural pode permitir que as reações Fenton prossigam sem a adição do ferro (FERRARESE *et al.*, 2008). Nesta segunda situação, as reações são denominadas de Fenton modificado.

Segundo Siegrist *et al.* (2011), em condições ácidas a catálise do peróxido de hidrogênio pelo ferro desencadeia um processo de oxidação eficaz. Como o ferro é encontrado no solo principalmente na forma de Fe III, a redução do valor do pH do solo pode ser utilizada para aumentar a disponibilidade de Fe II, responsável pela catálise do peróxido de hidrogênio.

A reação Fenton, em forma simplificada, pode ser encontrada na equação 2.3. A disponibilização do ferro II a partir do ferro III, pode ser representada pelas equações 2.4 e 2.5.



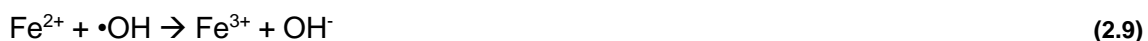
Segundo ITRC (2005), as reações Fenton foram inicialmente desenvolvidas com concentrações de peróxido de aproximadamente 300 ppm (0,03%), oxidando ferro II, solúvel, em ferro III, insolúvel. Se o pH do meio for inferior a 5, o ferro III é reconvertido em ferro II, permanecendo em solução para continuar a formação do radical hidroxila.

De acordo com Ferrarese *et al.* (2008), o peróxido de hidrogênio é um oxidante líquido miscível em água amplamente utilizado em aplicações ambientais, comumente em concentrações variando de 3% a 35%.

Segundo Siegrist *et al.* (2011), o pH do meio tem um forte efeito sobre a química do peróxido de hidrogênio e sua eficácia. O pH impacta a solubilidade do catalisador, no caso o ferro, e também a reatividade em relação ao H₂O₂, bem como os radicais formados e, conseqüentemente, a degradação dos contaminantes alvos.

Nas reações Fenton, temos que a reação catalítica é propagada pela redução do ferro III, que é conduzido pela regeneração do ferro II, sendo este disponibilizado novamente, enquanto o peróxido de hidrogênio e suas espécies associadas são degradadas continuamente (FERRARESE *et al.*, 2008; SIEGRIST *et al.*, 2011).

As equações 2.6 a 2.14 descrevem mais detalhadamente este mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio, que na química foi nomeada de mecanismo de Haber-Weiss (SIEGRIST *et al.*, 2011).



Reação em cadeia é quando múltiplas reações ocorrem e o produto de uma reação fornece reagente para outra reação. Essas reações ocorrem simultaneamente, até um reagente chave ser esgotado. É bastante comum em reações químicas, pois quando um radical livre reage com um componente, o produto da reação é, geralmente, outro radical.

Segundo Siegrist *et al.* (2011), a reação em cadeia de radicais livres, em geral, pode ser categorizada em 3 etapas: reações iniciais, quando radicais livres são produzidos por reagentes que não são radicais livres; reações de propagação, quando radicais reagem com outro reagente para produzir um radical diferente; e reações terminais, quando radicais reagem com outras espécies e nenhum novo radical é produzido. As reações terminais são desejáveis, pois envolvem a oxidação de contaminantes orgânicos e regeneração do Fe II. No entanto, podem não ser desejáveis quando envolvem espécies não alvos ou a neutralização de outros radicais.

Simplificadamente, o resultado esperado nessas reações em cadeia é que o ferro II seja esgotado rapidamente da solução (equação 2.6), em minutos ou segundos, e a regeneração do ferro II a partir do ferro III (equação 2.12 a 2.14) seja lenta (SIEGRIST *et al.*, 2011). Essa transformação do ferro III em ferro II (equação 2.12 a 2.14) é geralmente o fator limitante das reações Fenton. Como o hidróxido férrico [Fe(OH)₃] precipita em pH neutro, o ferro III passa a ter baixa concentração solubilizada, enquanto que em pH ácido isso não ocorre e o ferro III fica mais solúvel e disponível para reação, favorecendo os processos de oxidação.

Dados da literatura indicam que a faixa de pH ótima para que ocorram as reações Fenton está compreendida entre 3 e 5 (YEUNG & GU, 2011; WATTS & TEEL, 2005), na qual o pH proporciona a melhor relação entre a produção de •OH e a manutenção do ferro em estado solúvel.

2.3.2. Oxidação química com persulfato de sódio

Segundo Siegrist *et al.* (2011), o íon persulfato tem sido visto com maior interesse desde 2000-2002, quando trabalhos com ele começaram a aparecer regularmente em conferências e apresentações sobre remediação. Devido ao curto período de tempo em que o íon persulfato vem sendo usado em ISCO e pelo fato deste ser um oxidante menos comum em processos industriais e tratamento de água, em relação ao peróxido de hidrogênio, ozônio e íon permanganato, há menos informações disponíveis. Porém, os estudos científicos sobre o conhecimento de suas reações químicas, métodos de ativação, tratamento de contaminantes e seu transporte vêm crescendo e sendo refinados com o tempo.

Yen *et al.* (2011) mencionam a existência de poucos estudos ainda no tratamento de solos contaminados com óleo diesel com uso do persulfato. Os seus resultados indicaram a aplicabilidade deste oxidante como método de remediação de solos contaminados com diesel e óleo cru. Outros trabalhos, apresentados a seguir, que avaliam a degradação do óleo diesel e outros orgânicos, mostram resultados positivos também.

Oliveira *et al.* (2016) estudaram a interação do persulfato de sódio em três solos tropicais distintos, e a degradação do persulfato foi mais rápida no solo com maior presença de ferro e teor de argila.

As reações químicas através do persulfato de sódio são complexas, podendo ocorrer reação a partir de transferência eletrônica direta ou através de reações por radicais livres. A transferência eletrônica direta costuma ser relativamente lenta e seletiva, enquanto os radicais livres, quando ativados, geram uma reatividade não

específica que permite a degradação de uma vasta gama de contaminantes orgânicos (SIEGRIST *et al.*, 2011), assim como ocorre com o peróxido de hidrogênio. No entanto, a ativação do persulfato de sódio normalmente ocorre mais lentamente do que a do peróxido de hidrogênio. Assim a persistência do persulfato de sódio na subsuperfície costuma ser mais longa (SIEGRIST *et al.*, 2011; YEN *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2016; FAN *et al.*, 2016). Portanto, o persulfato pode promover um tempo de contato mais favorável na interação com o contaminante, fator crucial que faz com que o persulfato seja interessante para a ISCO.

Até o conhecimento atual, os radicais livres gerados a partir da ativação do persulfato que efetivamente têm bom desempenho e são considerados chave para que ocorram as reações, são o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) e o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Este último também é gerado quando utilizado reagente Fenton. No entanto, estão surgindo evidências de que outros radicais podem ser importantes no processo de degradação com o uso do persulfato (SIEGRIST *et al.*, 2011), mas estes mecanismos químicos não serão levantados de forma minuciosa neste trabalho, em que o objetivo é analisar e avaliar a aplicabilidade deste oxidante combinado à eletrocinética na descontaminação de solos e sedimentos argilosos contaminados com TPH de forma mais ampla.

Diferente das reações Fenton, a ativação dos radicais nas reações químicas com persulfato pode ser feita em ambientes com pH alcalino. O persulfato também pode ser ativado através do calor, do peróxido de hidrogênio e através de metais, em especial o ferro (SIEGRIST *et al.*, 2011; FAN *et al.*, 2016).

A ativação através do ferro mostra-se interessante para a presente pesquisa, visto que o solo em estudo, proveniente da margem do rio Sarapuí, RJ, é naturalmente rico em ferro. A ativação pode ocorrer através da adição de ferro ou através do metal contido no próprio solo (FERNANDES, 2014; YEN *et al.*, 2011). Yen *et al.* (2011) realizaram sua pesquisa com solo com alto teor de ferro e seus resultados indicaram viabilidade da aplicação do persulfato de sódio no tratamento de solos contaminados com óleo diesel.

O calor também é uma forma de ativação que se mostra vantajosa para o solo desta pesquisa. Tanto a oxidação química quanto a eletrocinética são processos exotérmicos, a primeira por ser uma reação que libera energia na forma de calor, e a segunda gera calor devido ao efeito Joule da corrente elétrica. Leva-se em consideração também que, ao aplicar a técnica no campo não há controle da temperatura ambiente, e o local de origem do solo da pesquisa costuma ser um ambiente quente (superior a 25°C), visto que se trata de uma região de clima tropical úmido. Assim, torna-se interessante a análise do efeito da temperatura nas reações.

Zhao *et al.* (2013) tiveram como foco analisar os efeitos e mecanismos de ativação do persulfato na remediação de solo contaminado com hidrocarbonetos policíclicos

aromáticos. Os seus resultados indicaram que a ativação por temperatura (60°C) foi o que obteve melhor resultado (cerca de 90% de remoção do contaminante).

O persulfato oxida diretamente alguns componentes através da reação descrita na equação 2.15. O potencial padrão de redução para as reações do persulfato para ânions sulfato é de 2,01 V (FAN *et. al.*, 2016).



Logo, este elevado potencial de redução indica que o persulfato é um forte oxidante aquoso que favorece várias reações termodinâmicas favoráveis. No entanto, a taxa de ocorrência destas reações costuma ser muito lenta, como já mencionado, embora estudos recentes indiquem que reações que não envolvem radicais como intermediários também podem apresentar resultados significativos na remediação de compostos orgânicos (SIEGRIST *et al.*, 2011).

Provavelmente a mais importante transferência eletrônica do persulfato ocorra através do processo de transferência de um elétron, que tipicamente ocorre através de um metal de transição, radical ou outro reagente, resultando na produção do radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) através da reação apresentada na equação 2.16 (SIEGRIST *et al.*, 2011).



O radical hidroxila é um forte oxidante não seletivo muito comum em sistemas de solução aquosa de radicais livres e possui um padrão de redução forte de 2,7 V (FAN *et. al.*, 2016). As reações com radical hidroxila costumam ser bastante rápidas, tendendo a alcançar taxas de $10^6 - 10^{11} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$, onde M é a concentração molar e s igual ao tempo em segundo (SIEGRIST *et al.*, 2011). Os radicais sulfatos também são um poderoso oxidante não específico com um padrão de potencial de redução de 2,6 V (FAN *et. al.*, 2016). As taxas de reação ocorrem na ordem de $10^5 - 10^9 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$. Essa ligeira redução da reatividade provavelmente é o que permite a alta concentração dos radicais sulfatos na solução em relação aos radicais hidroxila (SIEGRIST *et al.*, 2011).

Contudo, vantagens do persulfato em comparação com o peróxido de hidrogênio catalisado é possuir potencial redox elevado e os seus radicais produzidos serem mais persistentes no meio, em relação a contaminantes relevantes do ponto de vista ambiental (SIEGRIST *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et. al.*, 2016).

As reações químicas a partir do persulfato são dependentes do pH e a avaliação de seus efeitos é complicada, visto que suas reações alteram o pH da solução. O sulfato é o maior subproduto das reações do persulfato e é uma base conjugada extremamente fraca. Portanto, onde os prótons são produzidos devido às reações do persulfato, há um grande potencial do pH cair. Isto vem sendo observado em diversos sistemas nos quais é utilizado o persulfato (SIEGRIST *et al.*, 2011). Vale enfatizar que a alteração do pH

também é função da capacidade tampão do meio em questão e da dose de persulfato utilizado.

Os impactos do pH são importantes de se considerar nos sistemas da oxidação química, pois ele tem a habilidade de mudar as reações do processo afetando a efetividade da ISCO, como também pode afetar a oxidação do metal (SIEGRIST *et al.*, 2011).

2.4. Eletrocinética combinada à oxidação química

A técnica da eletrocinética tem sido reconhecida como uma tecnologia promissora para áreas contaminadas de condições difíceis de acesso para tratamento, conduzindo vários programas de pesquisa pelo mundo ao desenvolvimento desta tecnologia (REDDY & CAMESELLE, 2009). Quando esta é combinada com a oxidação química “*in situ*”, a eletrocinética aumenta o potencial do contato do oxidante com o solo de baixa permeabilidade hidráulica, aumentando a eficiência da remediação (REDDY & CAMESELLE, 2009).

Em artigo recente, de Lima *et. al.* (2017), os autores citam que a eletrocinética é a técnica de remediação “*in situ*” de solos mais reconhecida para tratar solos com baixa permeabilidade hidráulica, sendo aplicada combinada a outras técnicas convencionais na última década. O trabalho mostra que o uso da eletrocinética combinada a estas técnicas convencionais, como ISCO, redução química (ISCR), biorremediação e fitorremediação, tem resultado na melhoria da eficiência destas de modo significativo.

A combinação da técnica eletrocinética à oxidação química (EK-ISCO) mostra-se promissora na remediação de solos e sedimentos argilosos contaminados com orgânicos. Através dos fenômenos eletrocinéticos, sobretudo a eletrosmose, é gerado um fluxo de água e solutos através da amostra de solo. Quando colocada a solução oxidante, permite-se o contato deste com o contaminante através do fluxo eletrosmótico, que é relacionado à condutividade elétrica e atividade físico-química do meio. Este contato viabiliza a degradação dos hidrocarbonetos através das reações químicas.

Há pouca literatura da EK-ISCO utilizando persulfato de sódio na remediação de solos contaminados com óleo diesel. Porém, estudos aplicando as duas técnicas combinadas em solos contaminados com diversos contaminantes orgânicos, indicam a viabilidade e vantagens nestes casos de remediação.

Fan *et. al.*(2014) e Fan *et. al.* (2016) utilizaram a técnica de EK ISCO e tiveram como resultado positivo o uso do fluxo eletrosmótico para viabilizar o contato do persulfato de sódio com o contaminante, no qual a solução (20% v/v) injetada no anodo esteve presente na fatia próximo ao catodo ao longo do ensaio, a partir do 6º dia. Ambos

os trabalhos avaliaram a remediação de solo contaminado com ascarel (PCB), no qual o primeiro fez o estudo da injeção da solução através da eletrocinética e o segundo estudo fez a avaliação dos diferentes métodos de ativação do persulfato dentro do sistema.

Yang & Yeh (2011) aplicaram a técnica de EK-ISCO com o oxidante persulfato de sódio em um solo argiloso contaminado com tricloroetileno (TCE). Os ensaios foram realizados no tempo de 7 -14 dias, com doses diárias de solução de persulfato injetadas no anodo e/ou catodo na concentração de 1,0 -10,0 g/L.

A fim de avaliar a performance individual do potencial da oxidação química, Yang & Yeh (2011) realizaram ensaios unicamente de transporte (EK) para comparação. Porém, o ensaio teve como intuito principal a avaliação da ativação do persulfato com o ferro (Fe_3O_4), no solo e no contaminante em questão, no qual os resultados com o ferro foram positivos e significativos, sendo os ensaios sem a solução de ferro com eficiência menor em cerca de 10%.

A pesquisa de Silveira (2016) utilizou um modelo de eletrocinética bidimensional (2D) combinada à oxidação química com o persulfato de potássio e testes separados unicamente de eletrocinética e de oxidação química em solo não reativo (esferas de vidro – EV) e em solo reativo (Latosolo Vermelho – LV). Os resultados observados em seus ensaios de eletrocinética indicaram, entre outras coisas, o potencial da combinação das duas técnicas em relação ao transporte e direcionamento do soluto para áreas de interesse.

Os ensaios de EK-ISCO de Carmo (2016) não tiveram a solução oxidante com o persulfato e sim com o peróxido de hidrogênio (reações Fenton-modificado). Porém, as amostras de solo utilizadas em sua pesquisa foram provenientes do mesmo sítio que o solo do presente trabalho, solo de Sarapuí II. Sua amostra de solo tinha contaminação remanescente de óleo de produção e foi realizada a contaminação com óleo diesel, em laboratório, para atingir valores de TPH total mais elevados. Os valores de TPH total alcançados nas amostras de solo dos experimentos da sua pesquisa ficaram na faixa de 700 – 1.700 mg/kg.

Os ensaios de Carmo (2016) confirmaram a aplicabilidade da técnica no solo da Argila Sarapuí II, no qual a técnica da eletrocinética aplicada sozinha foi capaz de remover o óleo diesel, porém, combinada à oxidação química com o H_2O_2 catalisado, obteve resultados mais satisfatórios. Sua eficiência máxima foi próxima ao anodo (65,1%) para a técnica EK-Fenton-modificado com H_2O_2 a 0,3% aplicada durante 10 dias. Para o mesmo ensaio, a eficiência média de descontaminação atingida ao longo do corpo de prova (14,5 cm) foi de 47%.

2.5. Comentários Finais

A revisão da literatura mostrou que os dois oxidantes, reagentes Fenton e persulfato de sódio, são interessantes para aplicação em solos com teor de Ferro significativo, como é o caso do solo utilizado na presente pesquisa. Tanto a revisão quanto os estudos anteriores realizados com este solo (CASTRO, 2010; CARMO, 2016) mostram que a eletrocinética é uma ferramenta eficiente para a injeção de soluções químicas neste solo, favorecendo o transporte e o contato da solução oxidante com o solo contaminado. Há, portanto, uma perspectiva favorável à aplicação da técnica combinada de EK-ISCO ao solo argiloso de Sarapuí II contaminado com óleo diesel. Um fator adicional interessante é que a aplicação do campo elétrico no solo gera calor por efeito Joule, e a literatura aponta que o calor pode ser um fator de ativação importante para os dois oxidantes, sobretudo para o persulfato de sódio. Possíveis vantagens potenciais do persulfato de sódio em relação ao reagente de Fenton são a maior persistência no meio, o fato do peróxido de hidrogênio se decompor com o aumento da concentração de OH^- e o fato das reações de oxidação do persulfato se acomodarem melhor a níveis mais altos de pH. A eletrocinética causa uma variação significativa de pH entre os eletrodos (ácido para o anodo e alcalino para o catodo).

O presente trabalho tem um caráter exploratório inicial de introduzir a opção do persulfato de sódio como oxidante da técnica EK-ISCO aos resultados obtidos anteriormente por CARMO (2016) com o reagente de Fenton no mesmo solo e com o mesmo contaminante.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Planejamento geral da pesquisa

Tendo em vista que a pesquisa pretende dar continuidade aos estudos de EK-ISCO realizados por Carmo (2016), foi utilizado o mesmo solo natural proveniente da margem do Rio Sarapuí, na Baixada Fluminense, RJ, e o óleo diesel como contaminante. No entanto, as amostras de Carmo (2016) haviam sido anteriormente contaminadas com óleo de produção por Castro (2010), e o óleo diesel representava, portanto, uma segunda fonte de contaminação. Na pesquisa atual foram coletadas amostras na condição natural e realizada em laboratório a contaminação apenas com óleo diesel. Foi inserido também um segundo agente oxidante, persulfato de sódio, para comparação com o reagente de Fenton usado por Carmo (2016).

Assim, a presente pesquisa consistiu das seguintes etapas:

- Revisão bibliográfica dos estudos recentes relacionados à remediação de solos e sedimentos contaminados com derivados de petróleo através da técnica da eletrocinética combinada com oxidação química, para caracterizar o estado-da-arte no tema específico, com ênfase nos dois agentes oxidantes de interesse.
- Coleta de solo argiloso em local próximo ao do solo utilizado na pesquisa de Carmo (2016), dando continuidade aos estudos já realizados no Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ na remediação de solos com este material. O objetivo era obter amostras não contaminadas como condição inicial.
- Realização de análises para caracterização física, físico-química e mineralógica do solo coletado e, para alguns desses parâmetros, repetição para o solo contaminado e o solo após a remediação. Estes resultados permitem a comparação com as amostras do mesmo solo utilizadas nas pesquisas anteriores e também observar a variação das características do solo com os processos de contaminação e de remediação.
- Execução de ensaios de oxidação química para escolha do melhor oxidante e da concentração ótima pelo estudo de bancada; de ensaios de eletrocinética (EK) e de eletrocinética combinada com a oxidação química (EK-ISCO), para análise da aplicação desta técnica de remediação. Para os ensaios EK e EK-ISCO foram utilizadas amostras moldadas em laboratório para uma condição de porosidade previamente selecionada, representativa da condição desse solo *in situ*.
- Análise e interpretação dos resultados obtidos baseados na revisão bibliográfica científica já existente e na observação dos fenômenos ocorridos.

O solo e reagentes utilizados e os procedimentos experimentais adotados são descritos em detalhe a seguir.

Ressalta-se que o sistema gera gases e efluentes, porém esta pesquisa não tem a intenção de abordar estes com profundidade e a nível de tratamento dos resíduos gerados. O foco é o funcionamento do sistema, os impactos gerados no solo e a eficiência na remoção dos hidrocarbonetos.

3.2. O solo

O solo da presente pesquisa é uma argila sedimentar orgânica da mesma área que Castro (2010) e Carmo (2016) utilizaram em seus trabalhos. Esta área é conhecida como Sarapuí II (JANUZZI, 2009), localizada na Estação de Rádio da Marinha do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ. Trata-se de um solo sedimentar formado por deposição na planície de inundação do rio Sarapuí, da bacia do rio Iguaçu, que pertence à Região Hidrográfica da Baía da Guanabara.

3.3. Procedimento de amostragem

Para a coleta da amostra de solo necessária para esta pesquisa, primeiramente foi feito o cálculo para a estimativa de solo necessário para os ensaios a serem realizados. Foram utilizados no cálculo os parâmetros físicos da argila Sarapuí II apresentados nos trabalhos de Castro (2010) e Carmo (2016). O cálculo é apresentado no Anexo I e foi estimado que seriam necessários cerca de 78 kg de solo úmido para toda a pesquisa, ou 85 kg com uma margem de segurança de 10%. Em campo, foi coletado cerca de 110 kg.

Foram coletadas amostras de solo deformadas em uma área virgem da Estação de Rádio da Marinha do Rio de Janeiro, que se localiza na estrada Washington Luiz, em Duque de Caxias, cidade do Rio de Janeiro – RJ, indicada na Figura 3.1.

O ponto de coleta foi decidido no próprio dia, sendo em local próximo ao ponto coletado por Castro (2010), situada na margem esquerda do Rio Sarapuí. Em relação à margem do rio, o ponto de coleta fica aproximadamente à 960 metros. A profundidade máxima aproximada de coleta foi de 1,10 metros, profundidade próxima da coleta de Castro (2010), que foi de 1,20 metros.

A coleta ocorreu no final do mês de julho de 2016 em dois dias de campo: um para abrir o ponto de coleta, visto que era uma área virgem; e o outro para coletar o solo, que foi colocado em sacos plásticos de polietileno, identificados e imediatamente

transportados para o Laboratório de Geotecnia da COPPE. Pode-se visualizar imagens do processo da coleta do solo na Figura 3.2.



Figura 3.1. Local da coleta do solo em estudo. (Fonte: Google maps, agosto de 2016.)

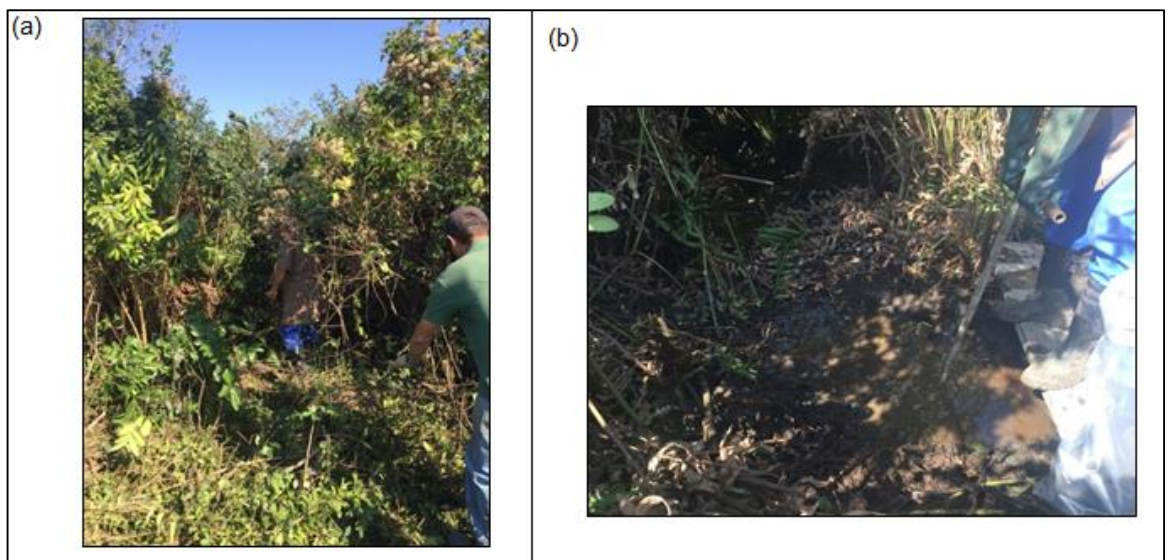


Figura 3.2. (a) Ponto de coleta sendo aberto. (b) Processo de coleta das amostras no local.

Para a abertura e limpeza do ponto de coleta, foram utilizadas como ferramentas uma foice, um facão e uma enxada, mostrados na Figura 3.3 (a). As ferramentas utilizadas para a coleta foram a boca de lobo e o estrado, apresentados na Figura 3.3 (b).

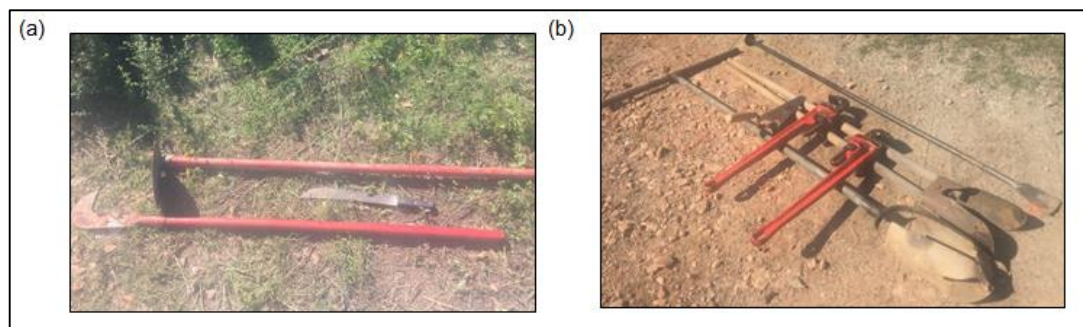


Figura 3.3. (a) Ferramentas utilizadas para abertura e limpeza do ponto de coleta. (b) Ferramentas utilizadas para a coleta das amostras de solo.

No laboratório, o solo foi peneirado em peneira com diâmetro de 2,0 mm (#10) para a retirada da fração grosseira vinda com o solo, como raízes, pedregulhos e folhas. O solo foi novamente colocado em sacos plásticos e estes foram armazenados em bombonas dentro da câmara úmida.

O Laboratório de Geotecnia da COPPE disponibilizou de todo o material e equipamento necessário para abrir o ponto de coleta e transportar as amostras de solo até o laboratório; os técnicos necessários para auxiliar no procedimento da coleta; e o meio de transporte.

3.4. Métodos de caracterização do solo

Foi realizada a caracterização física, a mineralógica e a físico-química do solo natural coletado e, para alguns parâmetros, repetiu-se os ensaios para a caracterização após a contaminação com óleo diesel.

3.4.1. Caracterização física

A caracterização física do solo foi realizada no setor de Caracterização Física do Laboratório de Geotecnia da COPPE. As análises foram realizadas de acordo com as normas da ABNT, sendo determinado o limite de liquidez (NBR 6459), o limite de plasticidade (NBR 7180), o teor de umidade natural do solo (NBR 6457), a densidade real dos grãos (DNER-ME 093/94) e a análise granulométrica por peneiramento e sedimentação com uso de defloculante (NBR 7181).

O índice de plasticidade foi obtido através de cálculo descrito na norma NBR 7180 e mostrado na equação 3.1.

$$IP = LL - LP \quad (3.1)$$

O limite de liquidez e o limite de plasticidade também foram determinados após a contaminação do solo com o óleo diesel; e o índice de plasticidade calculado para este também.

3.4.2. Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica do solo foi realizada no setor de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral (SCT/CETEM), através do método de difração de Raios-X qualitativo. Foram realizadas análises na fração total do solo e na fração fina (< 0,074 mm ou #200). A fração fina foi analisada na condição natural (lâmina normal), glicolada, e calcinada (aquecida em forno de 550°C), para permitir a identificação dos argilominerais por diferenciação, que é o procedimento convencional.

Os difratogramas de Raios-X (DRX) das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados do *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* em software Bruker AXS Diffrac.Plus.

Como o solo em estudo é uma argila orgânica, se fez necessária a remoção da matéria orgânica (MO) do solo para fazer a análise correta dos minerais através do difratômetro. As partículas de MO são maiores do que os argilominerais, cobrindo-os e interferindo na resposta à refração quando o solo é submetido ao DRX. A retirada da MO foi realizada com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% e aquecimento, conforme o procedimento descrito no anexo II.

Para a análise da fração total, o solo foi seco em estufa a 40°C, destorroado e passado na peneira de diâmetro 0,149 mm (#100). A fração argila do solo foi extraída da amostra sem matéria orgânica seguindo o procedimento apresentado no anexo III, baseado na metodologia da EMBRAPA (2011), seca em estufa a 40°C e destorroada.

Todos os procedimentos de preparo do solo para o DRX foram realizados no Laboratório de Geotecnia da COPPE.

Na pesquisa de Favero (2017) e na de Oliveira *et. al.* (2016), ambos com solos de ambiente tropical, foi notado a dissolução de materiais dos minerais.

No experimento de Favero (2017), ela buscou avaliar as alterações físicas em um solo tropical resultantes da oxidação química. Seu experimento consistiu em transporte

de solutos em sistemas unidimensionais utilizando uma coluna de Latossolo Vermelho indeformado em regime saturado. A oxidação com solução de persulfato de potássio (12 ± 1 g/L) foi realizado por 30 dias e, dentre outros resultados, foi observada a liberação de Al (III).

Nos experimentos de Oliveira *et. al.* (2016), os autores realizaram testes de bateladas em tempo de 0 a 180 dias, com o persulfato de potássio na concentração de 14 g/L e 1g/L. Dentre outros resultados, foi observado a dissolução da caulinita, da gibbsita e de óxidos de ferro amorfo resultando na disponibilidade de alumínio e ferro tanto na forma dissolvida como na forma trocável.

Devido a estes resultados, decidiu-se investigar possíveis impactos do persulfato de sódio no sistema presente. Assim, a caracterização mineralógica também foi realizada no solo contido na célula eletrocinética do ensaio EK ISCO 3 (maior tempo de duração) após o ensaio para investigar indícios dessa possibilidade.

3.4.3. Caracterização físico-química

Na caracterização físico-química foram analisados o pH do solo, o teor de matéria orgânica (TMO), a capacidade tampão do solo, o ferro total, o ponto de carga zero (PCZ), a capacidade de troca catiônica (CTC) e os óxidos principais (ataque sulfúrico).

As metodologias utilizadas para análise dos seguintes parâmetros foram:

- Teor de matéria orgânica (TMO): determinado através de oxidação química conforme metodologia do Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (2011);
- pH do solo: realizado em água e em KCl, seguindo metodologia do Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (2011);
- Ponto de carga zero (PCZ): determinado pelo cruzamento de curvas de titulação potenciométricas em soluções eletrolíticas de sais formados por íons indiferentes (NaCl ou KCl), seguindo metodologia do Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (2011). Foi utilizado o programa PESN para plotar este gráfico, a partir dos resultados experimentais, e calcular o PCZ. Este programa está disponível no site do Departamento de Ciência Exatas (LCE) da Universidade de São Paulo (USP);
- Capacidade Tampão do solo: realizado para soluções ácidas e básicas seguindo a metodologia baseada em Yong (1990) e descrito no anexo IV.

- Composição química do solo através do ataque sulfúrico: conforme metodologia do Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (2011);
- Capacidade de troca catiônica (CTC): conforme metodologia do Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (2011);
- Ferro total do solo: análise seguindo metodologia da USEPA 6010C:2007.

A matéria orgânica, o pH, o ponto de carga zero, a capacidade tampão e o ataque sulfúrico foram analisados no setor de Química dos Solos do Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ.

A CTC do solo foi realizada pelo Laboratório de Análise de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante, do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, MG, baseada em metodologia da EMBRAPA (2011).

O ferro total foi analisado pelo laboratório comercial *Analytical Technology*, conhecido como ANATECH. Este laboratório é acreditado desde 2005 pela Coordenação Geral de Acreditação do INMETRO (CGCRE) de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025 sob número CRL 212. A ANATECH possui também certificados ISO 14001 (Sistemas de Gestão Ambiental) e OHSAS18001 (Gestão de Saúde e Segurança Ocupacional).

As análises do pH do solo, do PCZ e da capacidade tampão foram repetidas após a contaminação com o óleo diesel.

3.5. Contaminante da pesquisa – óleo Diesel S-10

O contaminante que foi utilizado nesta pesquisa é o óleo diesel S-10, encontrado à venda para o abastecimento nos postos de gasolina.

O contaminante utilizado por Carmo (2016) foi o diesel S 500, que vem sendo retirado do mercado. Este óleo tem maior quantidade de enxofre, com máximo de 500 mg/kg, e é adequado às frotas de veículos a diesel fabricados antes de 1º de janeiro de 2012.

Os combustíveis a diesel, usualmente encontrados nos postos de gasolina, são o S-50 e o S-10. O óleo diesel S-10 possui menor quantidade de enxofre do que o óleo diesel S-50, com teor máximo de 10mg/kg, além de possibilitar uma melhor conservação do motor e redução de custos de manutenção para os veículos fabricados a partir de 2012. A tendência é que o óleo diesel S-10 substitua os demais no mercado, por ter benefícios ambientais como ser um combustível menos poluente, com menor teor de

enxofre, e por fazer parte de um desenvolvimento tecnológico nacional, seguindo os objetivos da PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Resolução CONAMA nº 18 de 1986). Portanto, com o intuito de realizar uma pesquisa relevante para tendências futuras, escolheu-se o óleo diesel S-10.

O óleo Diesel S-10 foi comprado em posto de gasolina da Petrobrás, localizado no município de Niterói, RJ.

Não será feita a caracterização do Diesel na presente pesquisa, porém, para fins de conhecimento das características de um óleo diesel brasileiro em geral, na tese de Kaipper (2003) é encontrada a caracterização de um óleo diesel comercial da Petrobras, que foi realizada pelo CENPES–Petrobras. A caracterização em relação a algumas propriedades físico-químicas é apresentada na Tabela 3.1 e a caracterização com relação aos tipos de hidrocarbonetos presentes é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas para o óleo diesel

Propriedades	Óleo diesel
Fórmula	~ C8 a C30
Massa Molecular (g/mol)	200,00 - 220,00
Densidade relativa a 20/24 °C (g/mL)	0,8376
Viscosidade cinemática a 40 (cSt)	2,880
Pressão de vapor (mmHg)	10,34
Ponto inicial de Ebulição (°C)	139,10
Ponto de fulgor (°C)	45

Fonte: KAIPPER (2003)

Tabela 3.2. Tipos de hidrocarbonetos do óleo diesel

Hidrocarbonetos	Óleo diesel, (% em massa)
Saturados + olefinas	74,8 + 0,4
Monoaromáticos	17,7
Diaromáticos	5,0
Poliaromáticos	2,1
Aromáticos totais	24,8

Fonte: KAIPPER (2003)

3.6. Metodologia de análise do TPH total

Produtos refinados do petróleo, em geral, são compostos por diversas misturas complexas de compostos orgânicos, predominando os hidrocarbonetos, com frações menores de aditivos orgânicos e inorgânicos (SUTHERSAN, 1999). O termo hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) é utilizado para descrever as centenas de compostos formados por cadeias de hidrogênio e carbono provenientes do petróleo bruto.

A determinação do parâmetro TPH é usualmente utilizada como indicador de contaminação da área de interesse e para fornecer a quantificação dos hidrocarbonetos totais presentes na amostra. Conforme descrito no ATSDR (1999), dada a grande variedade de substâncias químicas presentes no petróleo e seus derivados, não é prático quantificar cada substância separadamente para um indicador geral da presença de TPH. Assim, para o monitoramento da remediação de uma área contaminada, o parâmetro TPH é adequado.

Vale ressaltar que, como o parâmetro TPH compreende diferentes composições químicas, sua utilização pode não ser adequada para outras aplicações, como por exemplo, quantificação do risco à saúde.

A quantificação do TPH total foi utilizada como parâmetro para analisar a eficiência da remediação aplicada no solo contaminado em laboratório com óleo diesel S-10 desta pesquisa.

O TPH total foi analisado após a contaminação do solo, cada vez que uma amostra era contaminada, para a obtenção da quantificação de TPH total inicial. Após a realização de cada ensaio de EK ou EK ISCO, o TPH total foi analisado novamente para a quantificação do teor remanescente no solo após a remediação.

As análises de TPH total das amostras foram realizadas pelo laboratório ANATECH, utilizando metodologia através da extração ultrassônica (referência de metodologia USEPA 3550C:2007).

Nos ensaios unicamente de oxidação química, o TPH foi quantificado através da técnica de medição do infravermelho, utilizando o equipamento existente no LabTare da Escola de Química da UFRJ, modelo InfraCal 2 Analyzer, Model ATR-SP, da WILKS, que podemos ver na Figura 3.4.



Figura 3.4. Aparelho InfraCal 2 para leitura de TPH.

Por ser uma técnica diferente da usada para quantificar o TPH da contaminação do solo (feito em laboratório comercial), o TPH foi quantificado por infravermelho antes e após os ensaios de oxidação química, independentemente do valor previamente medido por extração com ultrassom na amostra contaminada que estava sendo testada.

3.7. Procedimento de contaminação do solo

O procedimento de contaminação do solo baseia-se nos procedimentos adotados por Castro (2010) e Carmo (2016), com algumas alterações visando a melhoria do resultado da contaminação das amostras.

O cálculo para a contaminação do solo feito por Carmo (2016) visava alcançar a concentração de 9.000 mg/kg de TPH e este valor era baseado em legislações e normas ambientais brasileiras para valores de limite de intervenção. Porém, a concentração de contaminação alcançada por Carmo (2016) foi bem abaixo do desejado, ficando na faixa de 700 e 1.700 mg/kg. Pode-se atribuir este fato às perdas do contaminante por volatilização, que não foram contabilizadas nos cálculos.

O estudo de Nishiwaki *et al.* (2010), sobre as propriedades da volatilização da gasolina no solo, indica que quando é adicionado o contaminante no solo, há uma queda brusca desta concentração dentro dos primeiros 2.000 minutos (pouco mais de um dia). Após esta queda brusca é atingido um valor limite para o qual a volatilização começa a ocorrer de forma bem lenta.

Diversas condições foram testadas para saber quais fatores influenciavam mais a volatilização dos hidrocarbonetos e foi verificado que a temperatura era a que mais

influenciava, seguido do teor da matéria orgânica. Quanto mais elevada a temperatura do ambiente, maior é a volatilização. Com o teor de matéria orgânica ocorre o contrário, quanto maior o TMO, menor é a volatilização observada (NISHIWAKI *et al.*, 2010). Pode-se observar a síntese dos resultados deste estudo na Figura 3.5 abaixo.

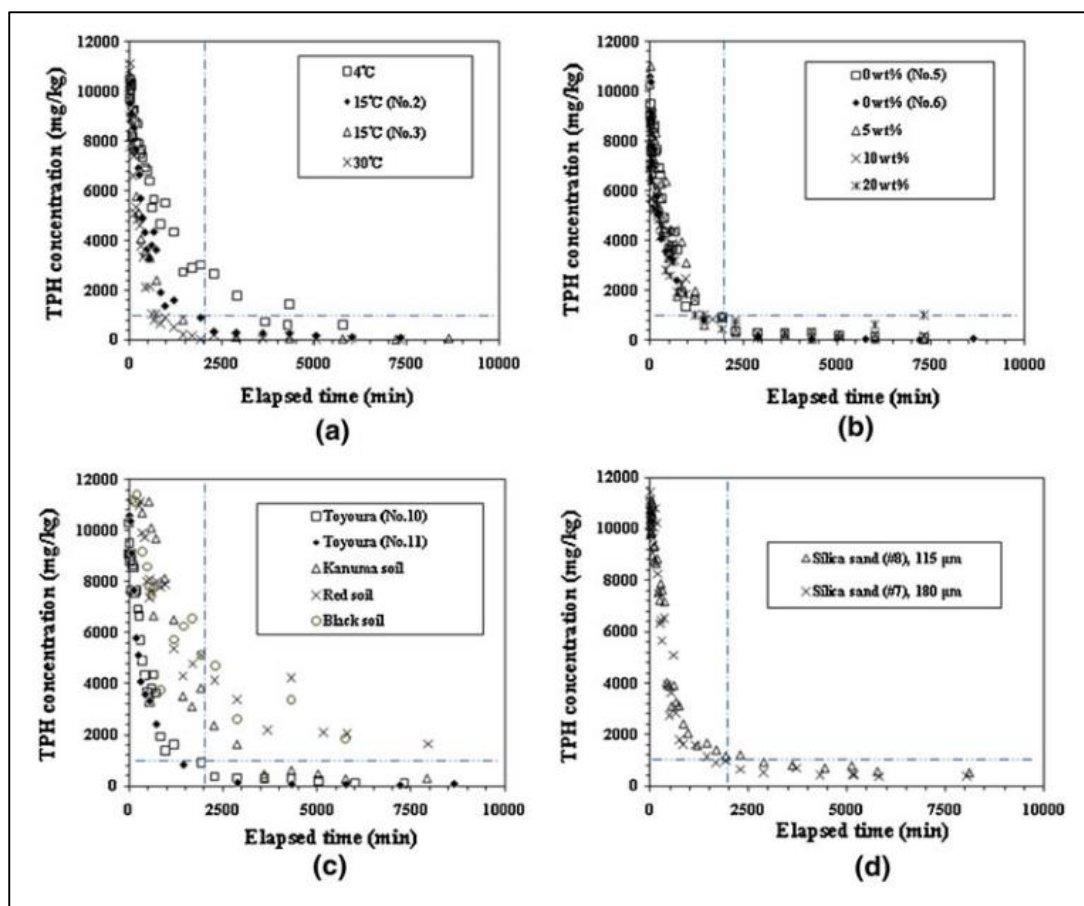


Figura 3.5. Variação no tempo do TPH em amostras de solo sob diferentes condições experimentais. (a) Diferentes condições de temperatura. (b) Diferentes teores de umidade. (c) Diferentes tipos de solo. (d) Diferentes tamanhos de partículas de solo. (NISHIWAKI *et al.*, 2010)

O estudo de Nishiwaki *et al.* (2010) foi realizado com gasolina, no entanto o parâmetro analisado foi o mesmo de Carmo (2016) e da presente pesquisa, o TPH. A gasolina é sabidamente mais volátil do que o óleo diesel. Porém, pode-se levar em consideração que o óleo diesel brasileiro tem teor de gasolina misturada, o que aumenta sua volatilidade. Outro fator pertinente é o fato das temperaturas ambientes no Brasil serem bastante elevadas, principalmente no verão, superiores às do artigo (4°C, 15°C e 30°C). Portanto, é plausível considerar grande perda da concentração de TPH devido à volatilização após a mistura do óleo diesel com o solo. Infelizmente não foi encontrado um estudo similar ao de Nishiwaki *et al.* (2010) para o óleo diesel em solo.

Vale enfatizar que a técnica combinada da eletrocinética com a oxidação química tem como objetivo ser aplicada na remediação de áreas com contaminações residuais, como as estudadas, por Souza (2001) e Schmidt (2004), em um caso real de contaminação em um campo de produção de petróleo contaminados por óleo cru e água de produção salina em Sergipe.

Souza (2001) realizou a investigação no local, para o programa de investigação geoambiental que visava o desenvolvimento de um programa de remediação em três áreas do campo de produção de petróleo de Sergipe, em um estudo em parceria da COPPE com o CENPES entre 2000 e 2002. Com base nos resultados, foi sugerida a aplicação de biorremediação eletrocinética “*in situ*” a uma dessas áreas. Schmidt (2004) realizou sua pesquisa na técnica combinada de BioEK em laboratório baseada nesta proposta.

Os valores de TPH máximo encontrados por Souza (2001) variaram de 4.600 mg/kg a 6.700 mg/kg nas três áreas. É importante frisar que estas concentrações são residuais e não iniciais, e a contaminação em si ocorreu de 6 a 10 anos antes da investigação.

Em normas brasileiras, é possível encontrar referência do valor de intervenção do parâmetro TPH para solo em documento da CETESB, órgão ambiental de São Paulo, sobre o Sistema de Licenciamento de Postos – IV – Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC) (2016). Este valor máximo é de 1.000 mg/kg de TPH. Por não haver uma norma brasileira mais ampla que defina um valor de intervenção para TPH, em muitos casos é utilizada a Norma Holandesa (*Soil Remediation Circular*, 2013) como base, que estipula um valor de intervenção de 5.000 mg/kg para TPH (*mineral oil*).

O objetivo principal da contaminação do solo nesta pesquisa é obter uma contaminação residual para a aplicação da técnica combinada da oxidação química com a eletrocinética. Logo, não havia uma meta de alcançar valores elevados como 9.000 mg/kg. Citando novamente o caso de Sergipe, dentre as áreas denominadas de 1 e 2, com investigações mais profundas, a área 2 obteve pontos com maior concentração de TPH (6.200 mg/kg), porém a área 1 (4.600 mg/kg), por ter maior dificuldade de acesso para tratamento, foi a que inspirou os estudos da eletrocinética combinada com a biorremediação.

Assim, o cálculo de contaminação foi feito com base nos cálculos realizados por Carmo (2016), com pequenas alterações nos processos de contaminação e estabilização visando alcançar valores maiores dos que os obtidos por ela. Porém, nos dois trabalhos o valor de TPH obtido neste processo foi considerado como

representativo do valor da contaminação residual das amostras de solo submetidas aos ensaios de EK e EK-ISCO.

Assim, para a determinação da quantidade de óleo a ser adicionada em cada amostra de solo úmido a ser contaminada, foram adotadas as equações 3.2 a 3.5 abaixo.

$$M_s = M_u / (1+W) \quad (3.2)$$

$$M_u = M_s \times (1+W) \quad (3.3)$$

Onde:

M_s = Massa de solo seco

M_u = Massa de solo úmido

W = Umidade

$$C = M_{\text{óleo}} / M_s \quad (3.4)$$

$$M_{\text{óleo}} = C \times M_s \quad (3.5)$$

Onde:

C = Concentração do contaminante (m/m)

$M_{\text{óleo}}$ = Massa de óleo

M_s = Massa de solo seco

O processo de contaminação foi realizado com solo úmido, no qual a quantidade de massa desejada de solo era pesada em balança assim como a massa de óleo diesel que era adicionada em cada amostra de solo contaminada.

Como Carmo (2016) teve dificuldade na homogeneização da contaminação do solo úmido, para esta pesquisa a contaminação foi realizada com amostras de solo úmido em menor quantidade. Amostras de solo úmidas com aproximadamente 3,0 kg eram previamente quarteadas manualmente em caixas plásticas, homogeneizando o solo com o uso de uma espátula. Depois adicionava-se o óleo diesel na quantidade calculada para um valor inicial desejado, aos poucos e misturando com o solo, também manualmente, até que a amostra alcançasse visualmente a homogeneidade. Na Figura 3.6 pode-se visualizar o final deste processo.



Figura 3.6. Homogeneização do solo com o óleo diesel no processo de contaminação das amostras.

As amostras após serem contaminadas eram devidamente vedadas e deixadas em repouso para estabilização durante 7 dias dentro da câmara úmida. No último dia de estabilização, eram revolvidas e, no dia posterior, encaminhadas para análise de TPH total no laboratório comercial ANATECH.

O procedimento de contaminação e a parte final de revolver o solo foram feitos na área externa do Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ, com os EPIs necessários. O óleo adicionado estava, assim, exposto à condição ambiente de temperatura, que pode ser bastante alta na cidade do Rio de Janeiro, sobretudo no verão.

3.7.1. Magnitude da contaminação das amostras

Uma amostra de solo foi contaminada e teve duas análises feitas de pontos diferentes para análise de uniformidade de TPH na amostra. Os valores obtidos foram de 5.062,1 mg/kg para o ponto ASC-1M (coletado no meio da amostra) e 5.925,1 mg/kg para o ponto ASC-1L (coletado em uma das laterais da amostra). Assim, foi concluído que o volume de 3,0 kg de solo por amostra contaminada confere uma boa homogeneidade.

Foi realizado um teste de estabilização em câmara úmida e em câmara fria, que mostrou não haver influência significativa na contaminação do solo. O resultado obtido para câmara úmida, amostra ASC-2U, foi de 1.729,7 mg/kg e o resultado da câmara fria, amostra ASC-3F, foi de 1.983,1 mg/kg. A diferença não foi considerada importante.

Estas primeiras amostras tiveram a contaminação calculada para 9.000 mg/kg. A amostra ASC-1 foi contaminada no mês de dezembro, porém em um dia nublado e

chuvoso. As amostras ASC-2U e ASC-3F foram contaminadas em um mesmo dia do mês de janeiro, no qual a temperatura era muito elevada. A diferença na concentração de TPH obtida pode ser explicada através do estudo do Nishiwaki *et al.* (2010), o qual diz que as perdas por volatilização são influenciadas pela temperatura do ambiente. Nota-se que houve bastante influência da temperatura na contaminação da argila Sarapuí II com óleo diesel.

Após as primeiras amostras contaminadas, decidiu-se aumentar o cálculo de contaminação para 12.000 mg/kg a fim de obter uma média de contaminação das amostras um pouco mais elevada, tentando atingir valores próximos ou superiores a 5.000 mg/kg residual.

Os resultados da contaminação das amostras de solo encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Magnitude da contaminação obtida nas amostras submetidas ao processo de contaminação.

Amostra	TPH total (mg/kg)	Finalidades	Contaminação	Solo revolvido
ASC -1M	5.062	caracterização do solo contaminado	12/12/2016	19/12/2016
ASC - 1L	5.925	caracterização do solo contaminado	12/12/2016	19/12/2016
ASC - 2U	1.730	ensaios de oxidação química	16/01/2017	23/01/2016
ASC - 3F	1.983	ensaios de oxidação química	16/01/2017	23/01/2016
ASC - 4	7.669	teste de moldagem do solo	03/05/2017	10/05/2017
ASC - 5	5.639	ensaio preliminar descartado	03/05/2017	10/05/2017
ASC - 6	5.081	ensaio preliminar descartado	17/07/2017	24/07/2017
ASC - 7	7.255	ensaio EK 01	17/07/2017	24/07/2017
ASC - 8	5.515	ensaio EK 02	27/09/2017	04/10/2017
ASC - 9	2.900	ensaio EK ISCO 1	27/09/2017	04/10/2017
ASC - 10	2.310	ensaio EK ISCO 3	08/11/2017	16/11/2017
ASC - 11	4.046	ensaio EK ISCO 2	12/12/2017	19/12/2017

Nota-se que os valores obtidos foram variáveis e, dentre outros fatores menores, pode-se supor que essa variação ocorreu principalmente devido a temperatura do ambiente, visto que as amostras não foram todas contaminadas em um mesmo dia, sendo o processo realizado ao longo do tempo de pesquisa, entre os meses de dezembro de 2016 a dezembro de 2017, como mostrado na Tabela 3.3.

Não foi observada a temperatura no dia da contaminação. Para ter uma noção da diferença da temperatura dos dias de contaminação, buscou-se os dados no Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), porém estes só possuíam em seu banco de dados a temperatura até o mês de abril de 2017. Só foi possível saber a temperatura dos dias de contaminação das 4 primeiras amostras, que estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Temperatura dos dias de contaminação e finalização da estabilização das amostras de solo contaminadas. (Dados do INMET. Acessado em abril de 2018)

Amostra	TPH total (mg/kg)	Temperatura (°C)					
		Dia contaminação			Dia solo revolvido antes da análise		
		Mínimo	Máximo	Compensada média	Mínimo	Máximo	Compensada média
ASC - 1M	5.062	25,00	32,10	27,38	23,00	30,00	27,36
ASC - 1L	5.925	25,00	32,10	27,38	23,00	30,00	27,36
ASC - 2U	1.730	25,90	35,10	30,20	25,10	34,90	29,24
ASC - 3F	1.983	25,90	35,10	30,20	25,10	34,90	29,24

As amostras apresentadas na Tabela 3.4 foram todas contaminadas com a mesma proporção de massa do contaminante por massa de solo, sendo notada maior magnitude alcançada no dia de menor temperatura ambiente.

A estação do qual os dados foram retirados é referente a cidade do Rio de Janeiro (Estação 83743 – Rio de Janeiro – RJ), com latitude igual a -22,88, longitude igual a -43,18 e altitude igual 11,3 metros, como visto na Figura 3.7 retirada do site do INMET.

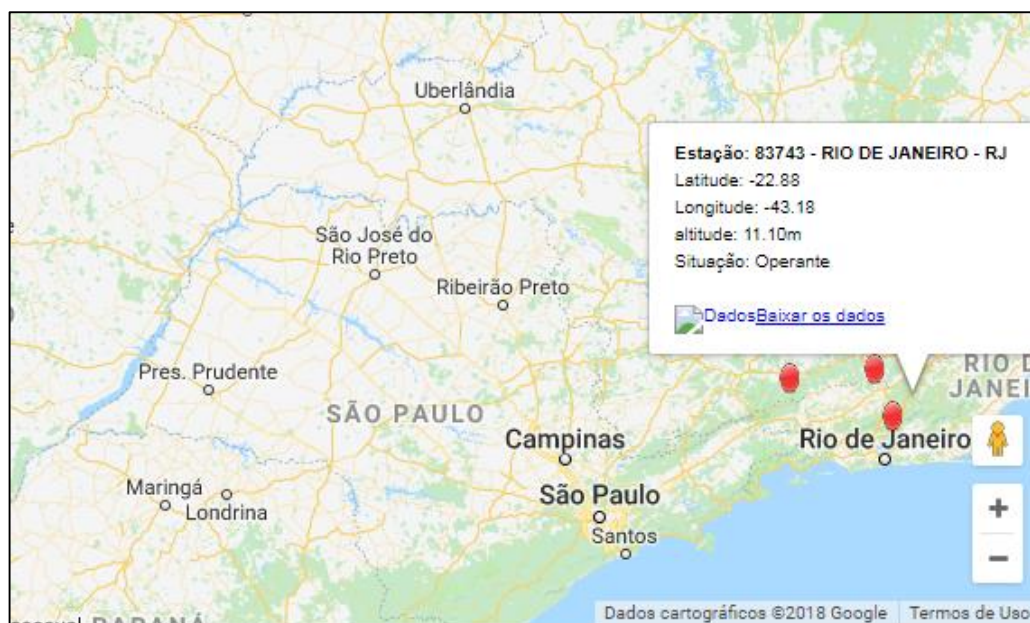


Figura 3.7. Estação 83743 - Rio de Janeiro - RJ (Fonte: INMET. Acessado em abril 2018)

3.8. Oxidante

Foram utilizados dois diferentes oxidantes nos ensaios de oxidação química: o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$).

As marcas e especificações dos oxidantes utilizados são:

- Persulfato de sódio, pó branco sólido, da marca Sigma – Aldrich teor $\geq 99\%$ (RT). Lote SZBF2010V. Massa molar do $Na_2S_2O_8$ igual a 238,11 g/mol.
- Peróxido de Hidrogênio da marca Sumatex solução 50%. Lote 536424. Massa molar do H_2O_2 igual a 34,02 g/mol.

A concentrações e tempo de aplicação da técnica de alguns trabalhos anteriores são apresentados na Tabela 3.5. Assim, estes dados serviram de base para o planejamento dos ensaios da presente pesquisa, embora peculiaridades observadas no caso atual ao longo da pesquisa tenham levado eventualmente à adoção de diferentes condições de ensaio.

Tabela 3.5. Concentração do oxidante e tempo de ensaio de trabalhos anteriores

Autor	Oxidante	Técnica	Concentração solução (%)	Tempo ensaio
TSAI <i>et al.</i> (2010)	Peróxido de Hidrogênio	EK ISCO	8	60 dias
PAZOS <i>et al.</i> (2011)	Peróxido de Hidrogênio	EK ISCO	10	30 dias
PAZOS <i>et al.</i> ((2013)	Peróxido de Hidrogênio	EK ISCO	10	30 dias
BOCOS <i>et. al.</i> (2015)	Peróxido de Hidrogênio	EK ISCO	10	7, 14, 27 e 34 dias
CARMO (2016)	Peróxido de Hidrogênio	EK ISCO	0,3 e 4	3 e 10 dias
YEN <i>et al.</i> (2011)	Persulfato de sódio	ISCO	10 e 20	80 e 160 dias
YANG & YEH (2011)	Persulfato de sódio	EK ISCO	0,1 a 1,0	7 e 14 dias
ZHAO <i>et al.</i> (2013)	Persulfato de sódio	ISCO	6	74 horas
FERNANDES (2014)	Persulfato de sódio	ISCO	2 a 15	7 dias
FAN <i>et al.</i> (2014)	Persulfato de sódio	EK ISCO	20	3, 6 , 9, 12 e 15 dias
FAN <i>et al.</i> (2016)	Persulfato de sódio	EK ISCO	20	15 dias

3.9. Materiais e métodos dos ensaios de oxidação química

Os ensaios de oxidação química foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes (LabTare), que é vinculado ao Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da UFRJ.

O foco da oxidação química é a remediação do solo contaminado com óleo diesel, porém a fim de analisar o potencial de oxidação do oxidante no contaminante alvo, foram realizados testes preliminares de oxidação química apenas com o óleo diesel.

Não houve resultados de degradação em nenhum dos ensaios, sendo sempre a magnitude final medida próxima à inicial em todos os tempos (na faixa de 8.500 a 9.000 mg/kg). Entende-se que provavelmente o principal motivo da não degradação do óleo seja o fato dele não se misturar com a água, havendo dificuldade no contato e conseqüentemente na degradação do óleo. Assim, seria necessário aplicar outra metodologia para esta análise. Mais detalhes e a metodologia empregada nos ensaios de oxidação química do óleo diesel são encontrados no anexo V.

Como Carmo (2016) obteve resultados positivos na aplicação dos ensaios em solo, decidiu-se testar a oxidação química diretamente no solo, visto ser o foco da pesquisa, no qual houve resultados positivos que serão apresentados em resultados e discussão.

Foram realizados ensaios de oxidação química no solo contaminado com óleo diesel utilizando dois oxidantes, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o persulfato de sódio ($Na_2O_8S_2$). A viabilidade da oxidação química na Argila Sarapuú através das reações Fenton-modificado com o próprio ferro contido no solo já foi testada, por Carmo (2016), e teve resultado positivo, não sendo necessária a adição de solução ferrosa nos ensaios com o peróxido de hidrogênio no solo contaminado.

Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyer de vidro de 250 mL, com três repetições por oxidante e um branco para cada tempo de oxidação. Em cada erlenmeyer foram colocados 15 g de solo contaminado seco, destorroado e peneirado; e 100 mL de solução oxidante. Para fim de comparação, a concentração molar da solução oxidante de H_2O_2 e $Na_2O_8S_2$ foi a mesma e igual a $4,2 \times 10^{-1}$ mol/L. Ou seja, para o peróxido de hidrogênio a concentração foi de 1,4 % (m/m) e para o persulfato de sódio igual a 10% (m/m).

Os erlenmeyers com solução oxidante foram cobertos com papel alumínio, para evitar a fotodegradação do oxidante e a conseqüente interferência nos resultados. O branco teve a adição de água deionizada no lugar da solução oxidante. Os erlenmeyers foram colocados em um shake, agitador orbital, com velocidade de 220 RPM. Foram feitos ensaios de oxidação química para os tempos de 15, 30 e 60 minutos.

Findado o tempo de agitação, a solução foi filtrada a vácuo e o solo retido no papel filtro foi seco novamente, em estufa de 40° C, destorroado e utilizado para a quantificação de TPH ainda existente. O branco serviu de controle da diminuição de TPH pelo processo de manuseio do experimento, pela agitação ou por qualquer outro motivo externo que não fosse a oxidação química devido à solução oxidante.

O método de preparo do solo utilizado e dos ensaios com mais detalhes podem ser encontrados no anexo VI. Na Figura 3.8, pode-se visualizar algumas etapas dos ensaios de oxidação química sendo realizadas.

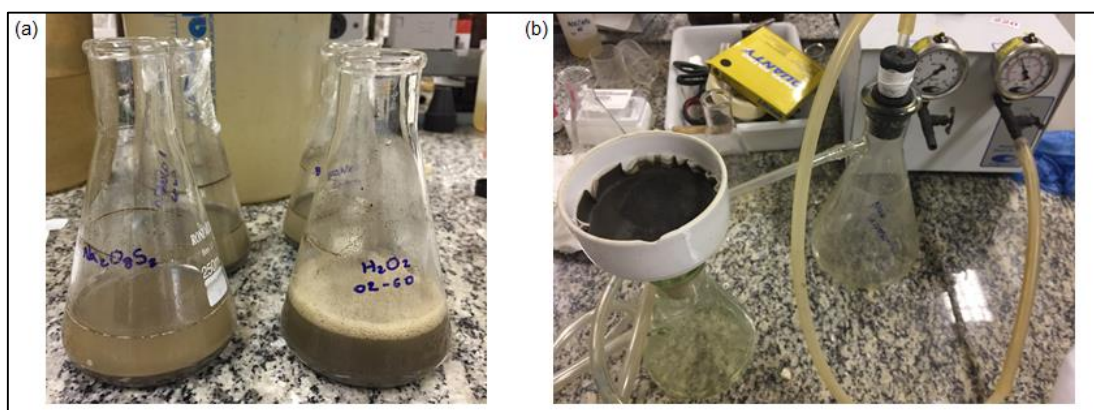


Figura 3.8. (a) Solo com solução oxidante. (b) Separação do solo da solução oxidante, após agitação, através da filtração à vácuo.

É importante salientar que estes ensaios de oxidação química têm como finalidade escolher o oxidante com maior potencial de oxidação para o TPH na argila Sarapuú II. Logo, o que é analisado e comparado é a cinética de degradação de TPH, utilizando-se uma concentração molar equivalente para ambos os oxidantes testados. Não necessariamente esta concentração deve ser a mesma usada nos ensaios de EK-ISCO.

Visto que o solo contém alto TMO, passível de degradação, foram realizados ensaios de oxidação química em solo limpo para testar qual das soluções oxidantes tinha maior potencial de degradar a matéria orgânica. O procedimento dos ensaios de oxidação utilizado foi o mesmo que o apresentado nos ensaios com solo contaminado (anexo VI), porém com amostras de solo sem contaminação, sendo o teor de matéria orgânica medido no início e no final dos tempos de agitação. Foram realizados ensaios com as duas soluções oxidantes na mesma concentração molar de 0,42 M. Estas análises também não tiveram resultados conclusivos devido as análises de TMO terem tido bastantes divergências nas triplicatas e nos brancos, sendo as vezes valores finais maiores que os iniciais. Entende-se que, como as análises de matéria orgânica são realizadas com pequenas quantidades de solo, a não homogeneidade da distribuição da MO pode ter afetado os resultados, sendo necessário buscar outras metodologias para essa análise. Assim, os resultados obtidos nestas análises não foram levados em consideração.

3.10. Materiais e métodos dos ensaios de EK e EK-ISCO

Os ensaios da eletrocinética (EK) e da eletrocinética combinada à oxidação química (EK-ISCO) foram realizados no Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ.

3.10.1. Corpos de prova dos ensaios EK e EK-ISCO

A moldagem dos corpos de prova foi feita manualmente com o uso de um pistão com êmbolo e conjunto de bases com tirantes de metal para fixar a célula cilíndrica. Este conjunto é mostrado na Figura 3.9.



Figura 3.9. Célula eletrocinética na base de moldagem fixada por tirantes de metal e pistão com êmbolo utilizado no processo de moldagem.

A célula com 25 cm de comprimento foi dividida em camadas de 5 cm de altura e teve o solo adicionado camada por camada, sendo uniformizado e comprimido pelo êmbolo a cada nova adição. A saturação do solo era da própria amostra, visto que as amostras de solo natural foram armazenadas na câmara úmida e após a contaminação de óleo diesel também. A quantidade de solo de cada camada foi calculada a partir da medição da umidade de cada amostra a ser moldada e da densidade real dos grãos (G_s), para alcançar uma porosidade previamente definida ($n \cong 0,75 - 0,80$). As equações que foram utilizadas para este cálculo estão descritas a seguir (3.6 a 3.9).

$$e = (W \times G_s) / S \quad (3.6)$$

$$Y_d = Y_s / (1+e) \quad (3.7)$$

$$M_s = Y_d \times V \quad (3.8)$$

$$M_u = M_s \times (1+W) \quad (3.9)$$

Onde:

e = Índice de vazios.

W = Umidade da amostra de solo a ser moldada.

G_s = Densidade real dos grãos.

S = Grau de saturação.

Y_d = Peso específico aparente seco.

Y_s = Peso específico dos grãos.

M_s = Massa seca de solo.

V = Volume de cada camada.

M_u = Massa úmida de solo a ser adicionada em cada camada.

Os índices físicos da umidade (W), densidade real dos grãos (G_s), peso específico dos sólidos (Y_s), peso específico natural (Y_n), peso específico aparente seco (Y_d), índice de vazios (e), porosidade (n) e grau de saturação (S) dos corpos de prova foram medidos e calculados.

- Umidade (W): Relação entre o peso da água e o peso dos sólidos. Este índice foi medido no setor de Caracterização Física do Laboratório de Geotecnia da COPPE, levando em consideração a média da umidade das cinco fatias de solo da moldagem do corpo de prova.
- Densidade real dos grãos (G_s): Relação entre o peso específico das partículas sólidas e o peso específico de igual volume de água pura a 4°C. Este índice foi medido no setor de Caracterização Física do Laboratório de Geotecnia da COPPE.
- Peso específico dos sólidos (Y_s): Relação entre o peso das partículas sólidas e o seu volume. Foi calculado a partir do G_s encontrado usando a equação 3.10.

$$Y_s = G_s \times Y_w \quad (3.10)$$

Onde:

Y_w = peso específico da água, adotado como 10 kN/m³.

- Peso específico natural (Y_n): Relação entre o peso total do solo e seu volume total. Foi calculado a partir do peso do solo contido na célula eletrocinética e o volume desta.
- Peso específico aparente seco (Y_d): Relação entre o peso específico dos sólidos e o volume total. Corresponde ao peso específico que o solo teria se ficasse seco, se isso pudesse ocorrer sem variação de volume. É encontrado de forma indireta, através da equação 3.11.

$$Y_d = Y_n / (1 + W) \quad (3.11)$$

- Índice de vazios (e): Relação entre o volume de vazios e o volume das partículas sólidas. Calculado através da fórmula apresentada na equação 3.12.

$$e = (Y_s / Y_d) - 1 \quad (3.12)$$

- Porosidade (n): Relação entre o volume de vazios e o volume total. Indica a mesma grandeza que o índice de vazios, expresso de outra forma. Calculado através da equação 3.13.

$$n = e / (1+e) \quad (3.13)$$

- Grau de saturação (S): Relação entre volume de água e o volume de vazios. Varia de zero (solo seco) a 100% (solo saturado), determinado indiretamente. Foi utilizada a fórmula apresentada anteriormente.

Foi realizado um teste de moldagem, com solo contaminado, em que os índices físicos foram medidos em cada uma das cinco camadas, e os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Parâmetros físicos do corpo de prova no teste de moldagem com solo contaminado.

Camada (cm)	Peso (g)	Volume (cm ³)	W	Yn (g/cm ³)	Yd (g/cm ³)	Ys (g/cm ³)	e
Camada 1 (0-5)	259,39	206,30	1,22	1,26	0,57	2,47	3,36
Camada 1-2 (0-10)	530,13	412,60	1,22	1,28	0,58	2,47	3,28
Camada 1-3 (0-15)	808,46	618,90	1,22	1,31	0,59	2,47	3,21
Camada 1-4 (0-20)	1.078,75	825,20	1,23	1,31	0,59	2,47	3,21
Camada 1-5 (0-25)	1.371,30	1031,50	1,23	1,33	0,60	2,47	3,14

Os parâmetros físicos mostraram-se uniformes ao longo do corpo de prova pelo processo de compactação manual por camada. Assim, adotou-se este procedimento para todos os corpos de prova utilizados nos ensaios de EK e EK-ISCO. Nos copos de prova dos ensaios realizados os índices físicos foram determinados no conjunto da célula eletrocinética.

Os parâmetros das moldagens do solo na célula eletrocinética dos ensaios se encontram na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Parâmetros físicos do corpo de prova antes dos ensaios eletrocinéticos.

Ensaio	W	Gs	Ys (kN/m ³)	Yn (g/cm ³)	Yd (g/cm ³)	e	n	S (%)
EK Limpo 01	1,43	2,418	24,18	1,29	0,53	3,56	0,78	97,26
EK Limpo 02	1,41	2,418	24,18	1,23	0,51	3,73	0,79	91,30
EK 01	1,21	2,474	24,74	1,26	0,57	3,32	0,77	90,05
EK 02	1,38	2,474	24,74	1,29	0,54	3,55	0,78	96,23
EK-ISCO 01	1,34	2,474	24,74	1,37	0,58	3,24	0,76	100,00
EK-ISCO 02	1,14	2,474	24,74	1,34	0,62	2,96	0,75	95,30
EK-ISCO 03	1,17	2,474	24,74	1,32	0,61	3,06	0,75	94,45

3.10.2. Sistema eletrocinético

O conjunto eletrocinético que foi utilizado é o sistema desenvolvido no Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ por Schmidt (2004), porém com pequenas adaptações.

Este conjunto é composto por:

- Uma célula cilíndrica de acrílico de 25,0 cm de comprimento e 7,25 cm de diâmetro interno, local onde é colocada a amostra de solo;
- Dois tanques (anólito e católito) de acrílico para circulação de soluções nos quais estão localizados os eletrodos tipo DSA®, feitos de titânio revestido por óxidos de metais nobres, material sugerido pelo Laboratório de Corrosão do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - PEMM/COPPE/UFRJ;
- Cada tanque de circulação é instalado em uma extremidade da célula cilíndrica e conectado a um reservatório externo, que é posicionado acima da célula eletrocinética e dos tanques, gerando um gradiente hidráulico. O tanque e o reservatório são conectados por uma mangueira Tygon®, sendo a circulação entre estes feitos através de bombas peristálticas Masterflex L/S, 7518-10;
- Cada tanque de circulação é separado da amostra de solo, contida na célula cilíndrica, por um disco perfurado de acrílico, que permite o fluxo de solução entre tanque e amostra. Discos de papel filtro são utilizados entre o disco perfurado e o solo, garantindo que o solo não se movimente com o fluxo da solução;
- Na parte superior de cada tanque é colocado um cilindro de vidro para permitir a saída de gases;
- O conjunto eletrocinético possui um sistema de aquisição de dados, responsável por monitorar e armazenar a diferença de potencial total aplicada (V) e a tensão medida em relação a ela em 5 pinos de voltagem inseridas no solo. Os pinos consistem em parafusos de acetal dotados de fios de platina e funcionam como sensores responsáveis pelo monitoramento da variação das tensões ao longo

do corpo de prova. Este sistema de aquisição de dados também é responsável por monitorar e armazenar os dados de corrente elétrica (A); de temperatura (°C) no ponto central da célula; e de volumes acumulados de fluxo eletrosmótico (mL) e de fluxo inverso (mL).

- Dois transdutores de pressão rosqueados em colunas de acrílico são utilizados para fazer o monitoramento do fluxo eletrosmótico e do fluxo inverso. Os volumes provenientes dos processos eletroquímicos são acumulados e quantificados nestas colunas. Os transdutores de pressão são devidamente calibrados com volumes conhecidos de fluidos com densidade equivalente a 1,0 g/cm³.
- Uma fonte digital, ICEL/OS-4100, que alimenta o conjunto eletrocinético e tem a diferença de potencial elétrico aplicada pela fonte nos eletrodos por meio de garras (jacaré).

A solução oxidante ou a água destilada foi colocada nos reservatórios após a montagem de todo o sistema, preenchendo também os tanques (ligados por mangueira). A bomba peristáltica fazia com que a solução/água destilada ficasse circulando entre tanque anodo – reservatório anodo e tanque catodo- reservatório catodo (através de uma bomba peristáltica em cada lado). O nível da solução/água foi mantido em nível fixo (logo abaixo de um ladrão lateral para o transdutor de pressão), mantendo a carga hidráulica constante e iguais dos dois lados ao longo dos ensaios. Devido ao fluxo eletrosmótico gerado, o nível de solução/água subia no reservatório, bombeado pela bomba peristáltica, e saia pelo ladrão em direção à coluna com o transdutor de pressão. Assim, a carga hidráulica foi mantida constante de forma visual e manual, no qual todos os dias era feita a adição de água/solução, se necessário, nos reservatórios. A sala foi mantida em 25°C em todos os ensaios.

O esquema do sistema do conjunto eletrocinético pode ser visualizado na Figura 3.10 e a imagem de um ensaio sendo realizado na Figura 3.11.

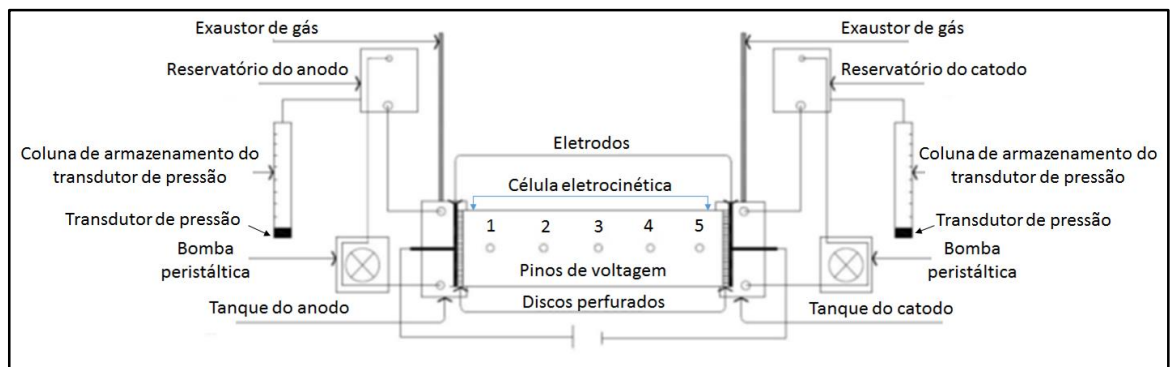


Figura 3.10. Sistema do conjunto eletrocinético (adaptado de CARMO, 2016).



Figura 3.11. Ensaio eletrocinético em andamento.

A adaptação ao modelo proposto por Schmidt (2004) consistiu na colocação dos eletrodos junto às faces da amostra de solo, com o intuito de evitar a perda de potencial elétrico dentro dos tanques de circulação de soluções. Estes eletrodos foram fabricados em DSA® em rede expandida laminada com malha formada por aberturas em forma de diâmetro de 12,7 mm por 5,6 mm, permitindo a passagem do fluido entre o solo e o tanque (CARMO, 2016; FABRIS, 2016). Este material de fabricação do eletrodo foi escolhido por ser quimicamente resistente. Estes eletrodos podem ser visualizados na Figura 3.12.



Figura 3.12. Eletrodos de DSA® fabricados sob medida pela DE NORA do Brasil Ltda..

Os ensaios realizados por Carmo (2016) utilizaram este mesmo equipamento com as adaptações. A presente pesquisa utilizou uma célula cilíndrica de maior comprimento, 25 cm e não 14,5 cm como nos trabalhos anteriores da COPPE-UFRJ. O intuito de aumentar o comprimento da amostra de solo é ter maior representatividade nas análises.

3.10.3. Parâmetros elétricos calculados

Após os ensaios eletrocinéticos, os dados experimentais registrados foram usados para o cálculo dos seguintes parâmetros elétricos: gradiente elétrico (i_e), densidade de corrente (j), resistividade do solo (ρ) e coeficiente de permeabilidade eletrosmótica (k_e). Neste trabalho, o solo contido na célula eletrocinética é tratado como um cilindro condutor com área de secção transversal uniforme. Assim, estes parâmetros são calculados a partir das equações 3.14 a 3.19 descritas a seguir.

O gradiente elétrico (i_e) é a variação do potencial elétrico por unidade de comprimento em determinado meio na direção do campo elétrico. O gradiente elétrico é calculado a partir da equação 3.15:

$$i_e = \Delta V / \Delta L \text{ (V/m)} \quad (3.14)$$

Onde:

ΔV = diferença de potencial entre dois pinos (V);

ΔL = distância entre dois pinos (m)

A densidade de corrente (j) é a magnitude da quantidade de carga por unidade de tempo que passa através da área transversal ao campo elétrico. Esta é calculada a partir da equação 3.16:

$$j = i / A_r \text{ (A/m}^2\text{)} \quad (3.15)$$

Onde:

i = corrente elétrica (A);

A_r = área da seção transversal ao campo elétrico (m^2).

A resistividade (ρ) é uma propriedade elétrica do solo, que irá gerar a resistência elétrica (R) do volume de solo submetido ao campo elétrico. Para o campo elétrico linear em um cilindro, a resistividade elétrica é calculada através das equações 3.17 e 3.18:

$$\rho = (R \cdot A_r) / \Delta L \quad (\Omega m) \quad (3.16)$$

$$R = i / \Delta V \quad (3.17)$$

Onde:

R = resistência elétrica (Ω)

O coeficiente de permeabilidade eletrosmótica é relacionado à vazão eletrosmótica no solo em questão. A permeabilidade, segundo CAMASELLE e REDDY (2012), é calculada a partir de resultados experimentais. Este dado é obtido a partir das equações 3.18 e 3.19:

$$k_e = q_e / (i_e \times A_r) \quad (m^2/V \cdot s) \quad (3.18)$$

$$q_e = \text{eletrosmose relativa} / \Delta t \quad (3.19)$$

Onde:

q_e = vazão eletrosmótica (m^3/s);

eletrosmose relativa = volume de eletrosmose em um intervalo de tempo (m^3);

Δt = diferença de tempo entre as leituras do equipamento (s)

3.10.4. Procedimentos pós ensaios EK e EK-ISCO

O solo contido na célula eletrocinética era retirado com a ajuda de um pistão com êmbolo e dividido em 4 fatias, as das extremidades com 6,5 cm de altura e as centrais com 6,0 cm. Cada fatia teve o TPH total quantificado pelo laboratório comercial ANATECH, para análise de contaminante remanescente após o tratamento. De cada fatia também foi extraída a solução intersticial para medir o pH, o potencial redox (Eh) e a condutividade elétrica específica (CEE).

A extração da água intersticial foi realizada através de um pistão metálico colocado na prensa, mostrado na Figura 3.13.



Figura 3.13. Equipamento para extração da água intersticial do solo.

As leituras do pH, do potencial Redox e da condutividade elétrica específica das amostras líquidas foram realizadas no Setor de Físico-Química do Laboratório de Geotecnia, através dos seguintes aparelhos:

- pH: Marca Analion, modelo V620;
- Eh: Marca Analion, eletrodo redox de platina, modelo ROX674;
- CEE: Marca Oakton, modelo PC 300.

Foram analisados o pH, o Eh e a CEE do líquido dos tanques e reservatórios do anodo e catodo após os ensaios também.

3.11. Planejamento dos ensaios

Encontra-se na Tabela 3.8 abaixo o planejamento dos ensaios unicamente de oxidação química, que foram realizados no LabTare/EQ-UFRJ, com a intenção de avaliar o potencial de oxidação do TPH de dois diferentes oxidantes.

Tabela 3.8. Planejamento dos ensaios de oxidação química

Ensaio de Oxidação Química				
Amostra	Erlenmeyers	Tempo agitação (min)	Solução	Parâmetro de análise
ASC - 2U	01 (15) - H ₂ O ₂	15	Solução oxidante de H ₂ O ₂ com concentração de 0,42 mol/L.	TPH total
ASC - 2U	02 (15) - H ₂ O ₂			
ASC - 2U	03 (15) - H ₂ O ₂			
ASC - 3F	01 (15) - Na ₂ O ₈ S ₂	15	Solução oxidante de Na ₂ O ₈ S ₂ com concentração de 0,42 mol/L.	TPH total
ASC - 3F	02 (15) - Na ₂ O ₈ S ₂			
ASC - 3F	03 (15) - Na ₂ O ₈ S ₂			
ASC - 2U	B (15) - H ₂ O ₂	15	Água deionizada.	TPH total
ASC - 2U	01 (30) - H ₂ O ₂	30	Solução oxidante de H ₂ O ₂ com concentração de 0,42 mol/L.	TPH total
ASC - 2U	02 (30) - H ₂ O ₂			
ASC - 2U	03 (30) - H ₂ O ₂			
ASC - 3F	01 (30) - Na ₂ O ₈ S ₂	30	Solução oxidante de Na ₂ O ₈ S ₂ com concentração de 0,42 mol/L.	TPH total
ASC - 3F	02 (30) - Na ₂ O ₈ S ₂			
ASC - 3F	03 (30) - Na ₂ O ₈ S ₂			
ASC - 2U	B (30) - H ₂ O ₂	30	Água deionizada.	TPH total
ASC - 2U	01 (60) - H ₂ O ₂	60	Solução oxidante de H ₂ O ₂ com concentração de 0,42 mol/L.	TPH total
ASC - 2U	02 (60) - H ₂ O ₂			
ASC - 2U	03 (60) - H ₂ O ₂			
ASC - 3F	01 (60) - Na ₂ O ₈ S ₂	60	Solução oxidante de Na ₂ O ₈ S ₂ com concentração de 0,42 mol/L.	TPH total
ASC - 3F	02 (60) - Na ₂ O ₈ S ₂			
ASC - 3F	03 (60) - Na ₂ O ₈ S ₂			
ASC - 2U	B (60) - H ₂ O ₂	60	Água deionizada.	TPH total

Foram realizados ensaios unicamente de eletrocinética com o solo limpo (EK Limpo) e com o solo contaminado (EK) e ensaios combinados de eletrocinética e oxidação química (EK-ISCO).

Decidiu-se utilizar a mesma concentração da solução de persulfato de sódio (0,42 mol/L) nos ensaios combinados de EK-ISCO, visto que os ensaios de oxidação química tiveram uma resposta positiva. Os ensaios unicamente de eletrocinética, com solo com e sem contaminação, foram realizados utilizando a água destilada nos tanques e reservatórios, visando diminuir as variáveis de interferência no sistema.

Todos os ensaios foram realizados com aplicação de um potencial elétrico de 14 V constante ao longo de todo o ensaio. Este valor foi definido a partir de ensaios preliminares, com amostras de solo contaminadas, realizados com a finalidade de analisar os parâmetros registrados e testar o equipamento, visto que seria usada a nova célula eletrocinética de 25,0 cm. O valor experimental do gradiente elétrico obtido nesses ensaios preliminares foi comparado com o valor obtido em ensaios realizados por Carmo (2016) em célula com menor comprimento (14,5 cm), objetivando que este parâmetro fosse semelhante aos dos ensaios realizados por ela, em torno de 45 V/m.

O planejamento dos ensaios de EK Limpo, EK e EK-ISCO encontra-se na Tabela 3.9 abaixo.

Tabela 3.9. Planejamento dos ensaios de EK e EK ISCO

Planejamento ensaios EK e EK-ISCO		
Ensaio	Duração (dias)	Voltagem aplicada (V)
EK Limpo 01	5	14
EK Limpo 02	5	14
EK 01	8	14
EK 02	8	14
EK ISCO 1	8	14
EK ISCO 2	8	14
EK ISCO 3	15	14

Carmo (2016) menciona em suas conclusões a importância de se fazer ensaios de longa duração. Baseada no comportamento dos parâmetros elétricos monitorados no ensaio EK8, realizado no tempo de 10 dias (longa duração em sua pesquisa), concluiu que o tempo mínimo para a aplicação da técnica EK-Fenton modificado ideal, para a Argila Sarapuú II, é de 7 dias. Assim, para os ensaios da pesquisa, utilizando o mesmo solo e equipamento de medição, adotou-se ensaios iniciais de EK e EK-ISCO com 8 dias de duração e um EK-ISCO com tempo maior (15 dias).

Os ensaios de EK Limpo foram realizados em menor tempo, cinco dias de duração, visto que estes possuem função apenas de obter dados de referência dos parâmetros elétricos do ensaio com solo natural.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do solo

O solo da pesquisa pode ser descrito como uma argila siltosa orgânica de origem sedimentar.

Os resultados da curva granulométrica e da composição granulométrica do solo da pesquisa estão apresentados na Figura 4.1 e na Tabela 4.1, respectivamente.

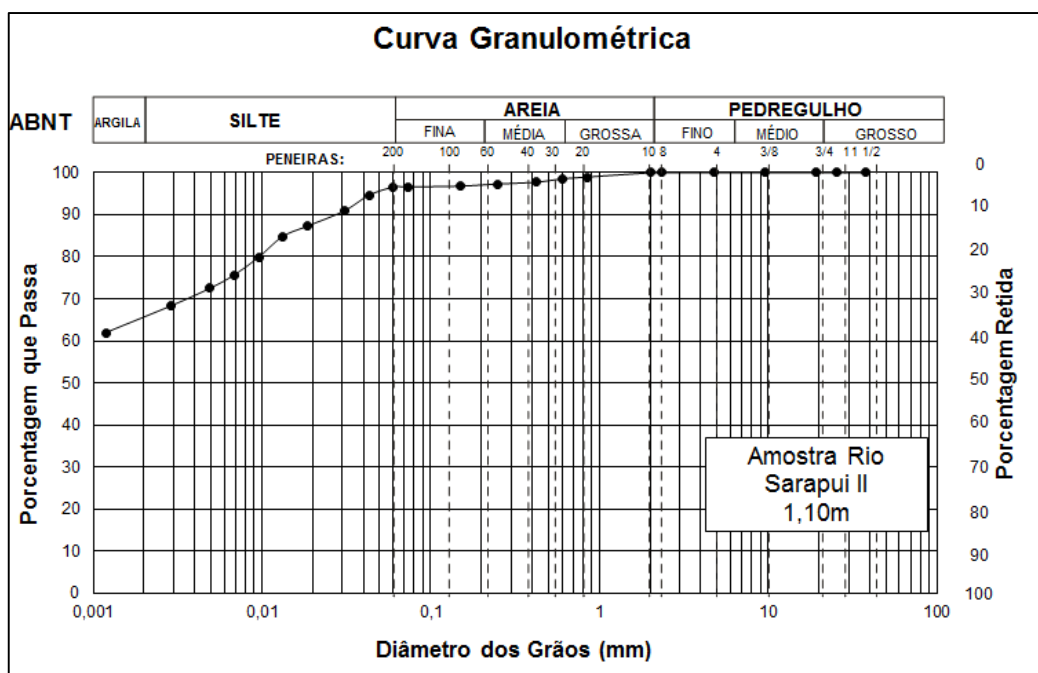


Figura 4.1. Curva Granulométrica do solo Sarapuí II, com defloculante.

Tabela 4.1. Composição granulométrica do solo Sarapuí II.

Composição Granulométrica (%) (Escala ABNT)					
Argila	Silte	Areia			Pedregulho
		Fina	Média	Grossa	
66	31	1	1	1	0

Os parâmetros físicos do solo foram analisados para o solo limpo e para o solo contaminado com o óleo diesel. Os resultados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros físicos do solo limpo e do solo contaminado com óleo diesel

	W (%)	W _L (%)	W _P (%)	IP (%)	G _s
Solo natural	135,55	156	45	111	2,418
Solo contaminado (5.062,1 mg/kg de TPH)	113,85	149	45	104	2,474

O pH do solo natural, do solo contaminado e do solo utilizado na pesquisa de Carmo (2016) encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. pH do solo.

Amostra	pH	
	H ₂ O	KCl
Solo natural	5,19	5,06
Solo contaminado (5.925,1 mg/kg de TPH)	3,33	3,09
CARMO (2016) contaminado óleo diesel e óleo cru remanescente (700 - 1.700 mg/kg de TPH)	5,33	4,61

Os valores do ponto de carga zero calculados pelo programa PESN para o solo natural e para o solo contaminado e o valor do PCZ apresentado por Carmo (2016) do solo de sua pesquisa encontram-se na Tabela 4.4.

O gráfico gerado pelo programa PESN para determinação do PCZ do solo natural encontra-se na Figura 4.2 e para o solo contaminado na Figura 4.3.

Tabela 4.4. Ponto de carga zero do solo

Amostra	PCZ	Desvio padrão
Solo natural	4,72	0,42
Solo contaminado (7.251,1 mg/kg de TPH)	3,24	0,26
CARMO (2016) contaminado óleo diesel e óleo cru remanescente (700 - 1.700 mg/kg de TPH)	4,5 -5,0	-

Houve uma acidificação com a contaminação do solo por óleo diesel (pH de 5,19 para 3,33) e o PCZ reduziu também (4,72 para 3,24). O resultado apresentado por Carmo (2016), para o solo da mesma região contaminado com óleo diesel e óleo cru remanescente (magnitude de TPH 700 a 1.700 mg/kg), encontra-se entre 4,5 e 5,0. Podemos inferir que a magnitude de contaminação por TPH tenha influência nestes parâmetros, que pode gerar diferenças de comportamento tanto do óleo quanto do oxidante no meio ao aplicar a eletrocinética.

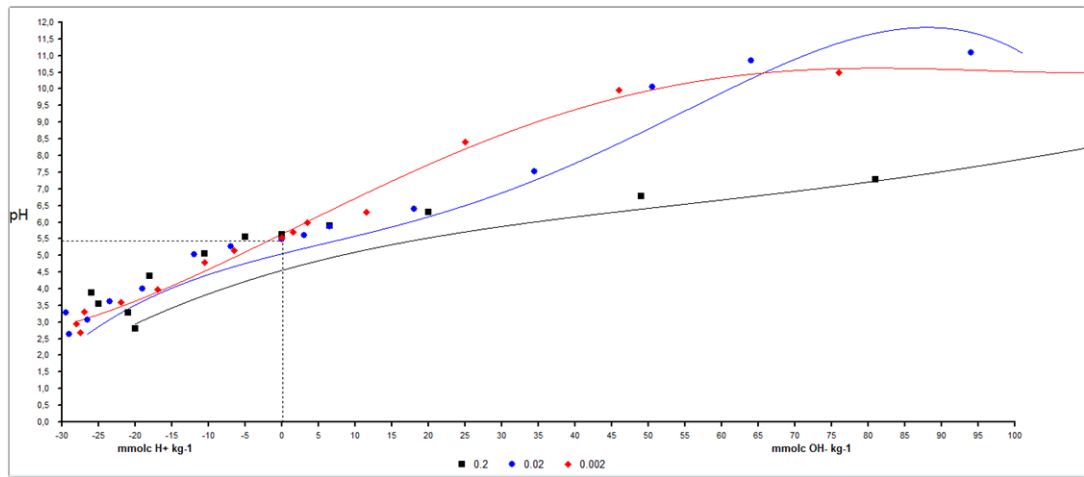


Figura 4.2 Determinação no ponto de carga zero (PCZ) da Argila Sarapuí II natural.

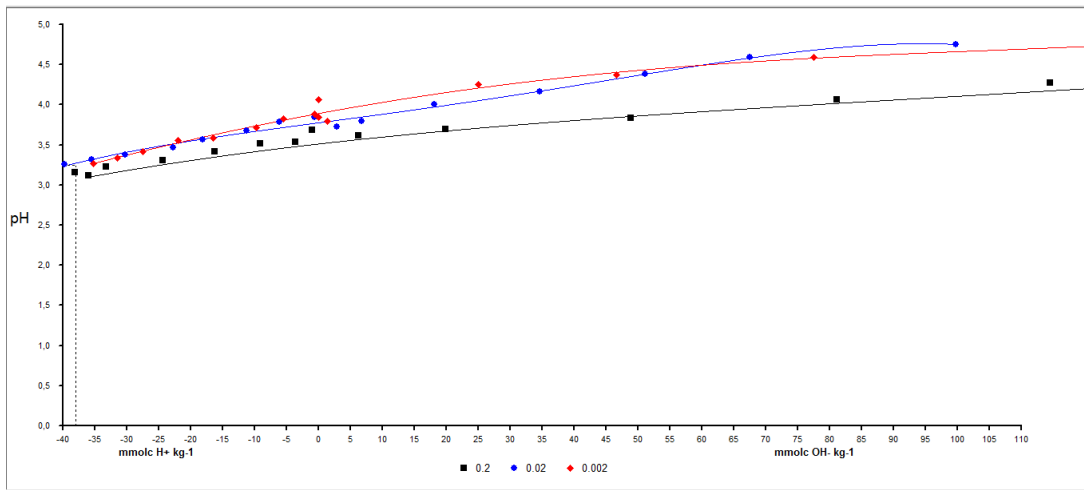


Figura 4.3. Determinação no ponto de carga zero (PCZ) da Argila Sarapuí II contaminada com óleo diesel.

Soluções ácidas e básicas, em várias concentrações, foram adicionadas às amostras de solo com o intuito de analisar a resistência do solo às mudanças de pH (capacidade tampão). A Figura 4.4 traz a curva obtida para a leitura do pH do branco das soluções e para a leitura do pH final do solo natural ao adicionar as soluções.

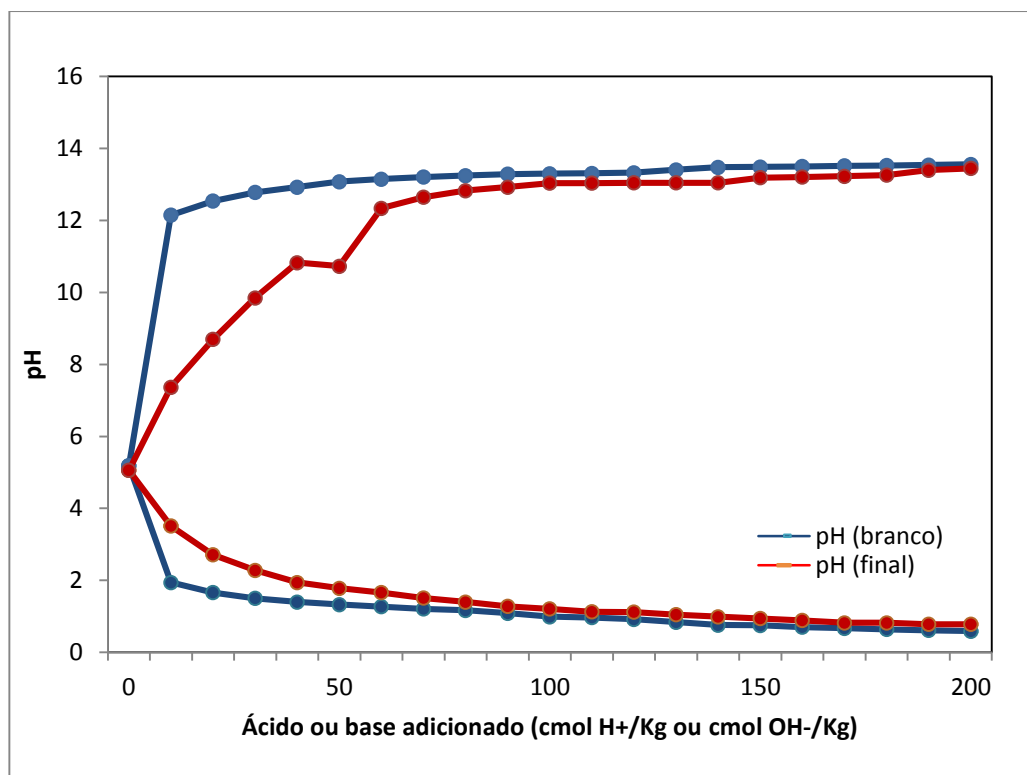


Figura 4.4. Capacidade tampão da Argila Sarapuí II natural.

Com a análise gráfica apresentada na Figura 4.4, fica evidente que o solo apresenta pouca resistência à variação de pH quando adicionado solução ácida. A curva do pH final tem seus pontos bem próximos à curva do pH do branco.

Em relação às soluções alcalinas, nota-se que o solo possui maior capacidade tampão. Graficamente, nota-se que há grande distanciamento da curva do pH final com a curva do pH do branco até a concentração de 60 cmol de OH⁻ por kg, significando uma maior resistência na variação do pH nessas concentrações.

Portanto, os resultados indicam que o solo foi mais eficiente em tamponar soluções básicas do que ácidas, evidenciado nas curvas obtidas.

A Figura 4.5 traz a curva obtida para a leitura do pH do branco das soluções e para a leitura do pH final do solo contaminado (ASC 7, com magnitude de 7.255 mg/kg de TPH).

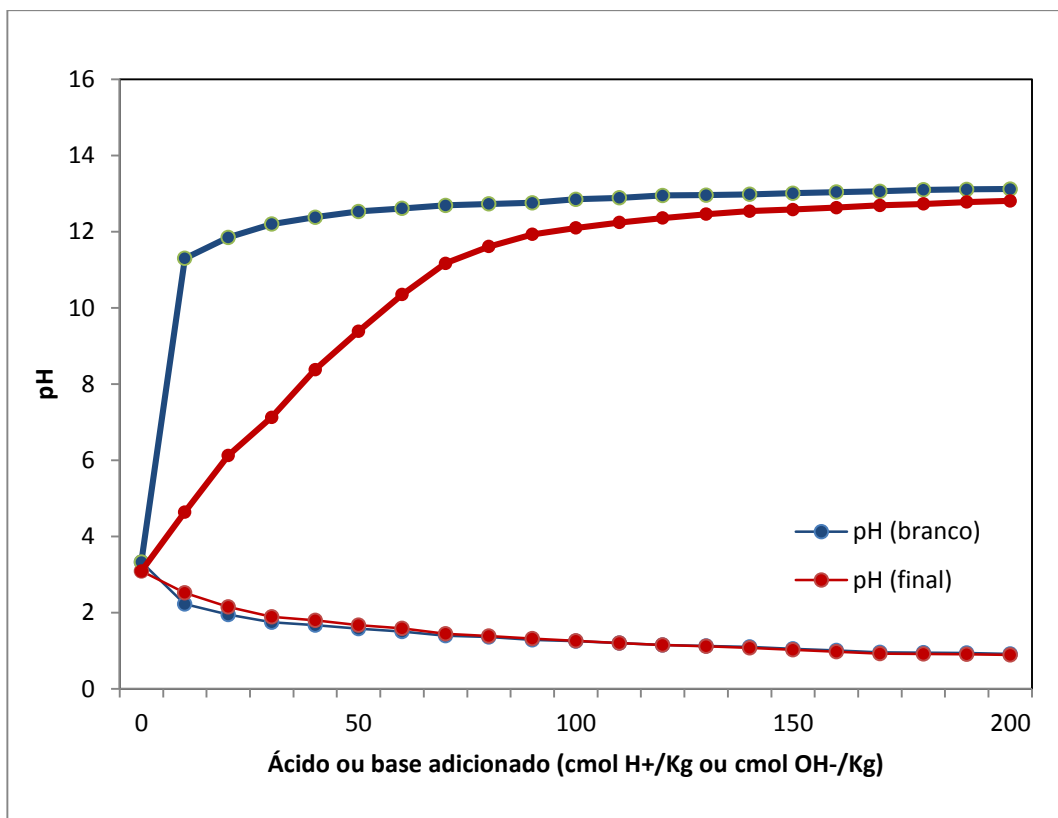


Figura 4.5. Capacidade tampão da Argila Sarapuí II contaminada com óleo diesel.

Os resultados obtidos para o solo contaminado com óleo diesel indicam que o solo só foi capaz de tamponar soluções básicas, podendo ser evidenciado nas curvas obtidas do gráfico da Figura 4.5. E ao comparar as duas condições, nota-se que o solo limpo é mais eficiente em tamponar soluções básicas do que ácidas.

Este resultado é favorável para o sistema da eletrocinética combinada com a oxidação química quando catalisada pelo ferro, pois o meio ácido é favorável para a não precipitação do ferro, que é importante para a ativação dos radicais.

A composição química do solo da região de Sarapuí II foi determinada através do ataque sulfúrico e o resultado obtido encontra-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Caracterização química da argila Sarapuí II.

AMOSTRA	ATAQUE SULFÚRICO				
	ΔP (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Res. (%)
Argila Sarapuí II	12,3	25,3	19,9	6,1	30,8

ΔP indica a perda ao fogo, obtida pela diferença de peso do solo ao ser calcinado à 550°C em relação ao solo seco a 105°C. Da amostra calcinada tratada com ácido

sulfúrico (H_2SO_4 1:1), foram analisados os teores de Ferro (Fe_2O_3) e Alumínio (Al_2O_3). O resíduo foi tratado com hidróxido de sódio (NaOH 0,5N) e no extrato obtido foi analisado a percentagem de sílica (SiO_2). O resíduo final foi calcinado a 1000°C , calculando-se então a percentagem de material primário não atacado no tratamento, ou seja, o percentual residual.

O solo apresentou alto teor de matéria orgânica (8,19 %) e o resultado obtido para ferro total foi de 21.261,9 mg/kg.

Os resultados obtidos da caracterização mineralógica através do D4/DRX apresentam-se nos gráficos na Figura 4.6 a Figura 4.9.

Os resultados de DRX obtidos para as análises na amostra natural do solo apontam a presença do quartzo, da caulinita, da gibbsita, da muscovita, da illita, da microlina, da albita e da montmorilonita.

Os resultados do ataque sulfúrico apresentaram teores de Fe_2O_3 (6,1%) e Al_2O_3 (19,9%) condizentes com a mineralogia do solo, visto que os minerais encontrados possuem alumínio e ferro em sua composição, principalmente o alumínio. A matéria orgânica deste solo é elevada (8,2%) e sabendo-se que pode ter ferro associado, o valor elevado do teor de ferro total analisado (21.262 mg/kg = 2,1%) é coerente.

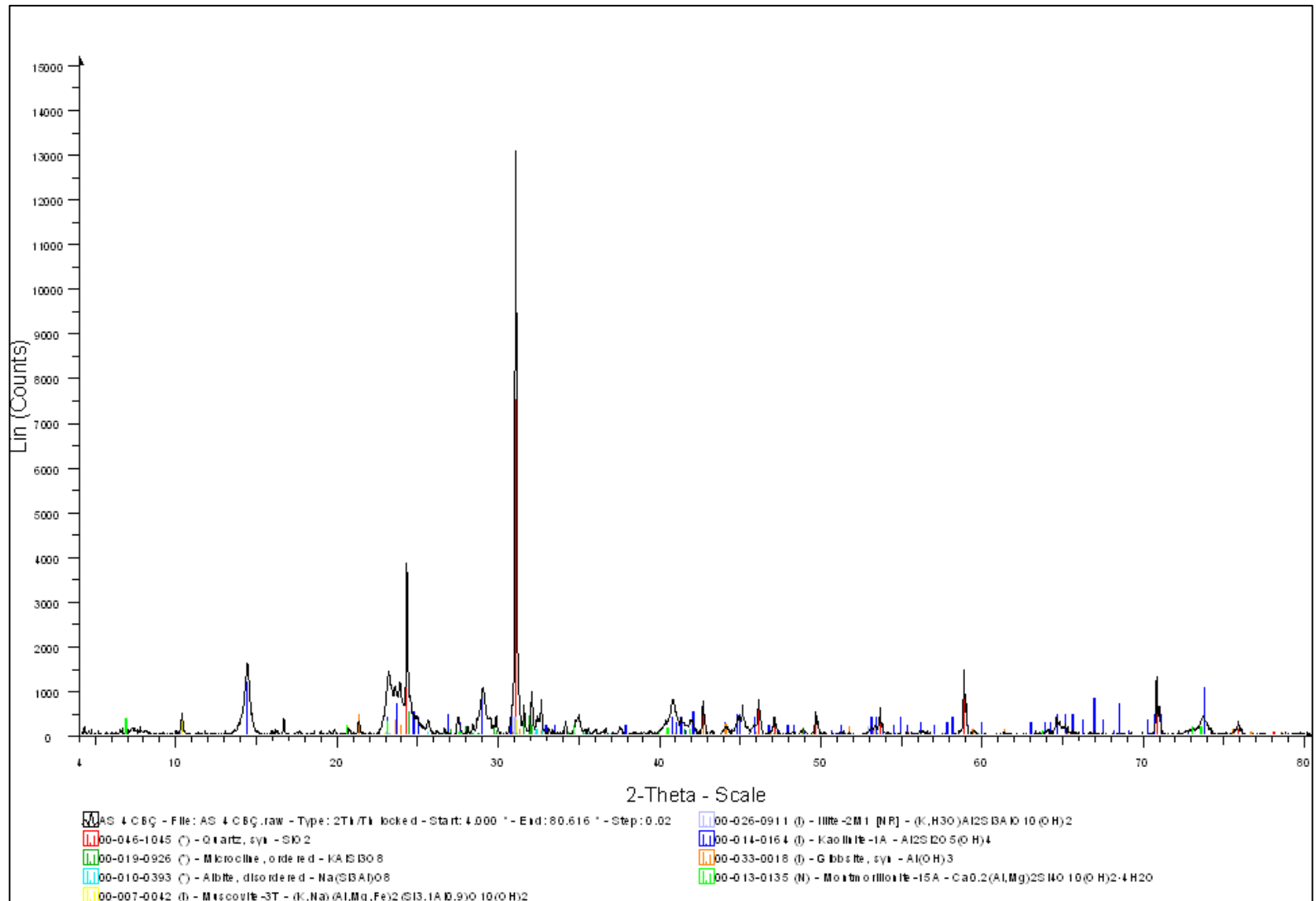


Figura 4.6. Espectros de DRX obtidos para caracterização mineralógica da fração total da Argila Sarapuí II natural.

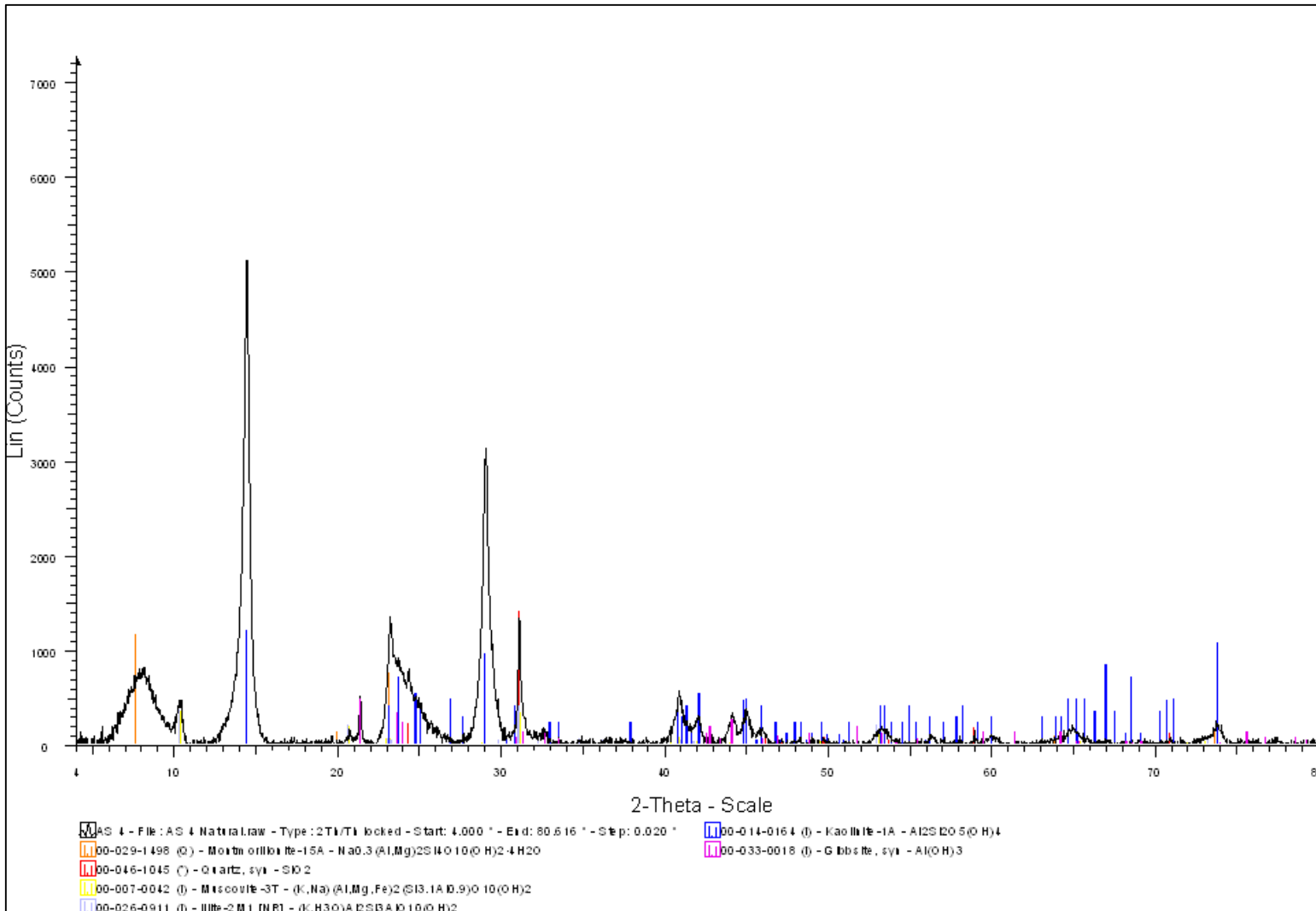


Figura 4.7. Espectros de DRX da fração argila da Argila Sarapuí II natural em lâmina natural.

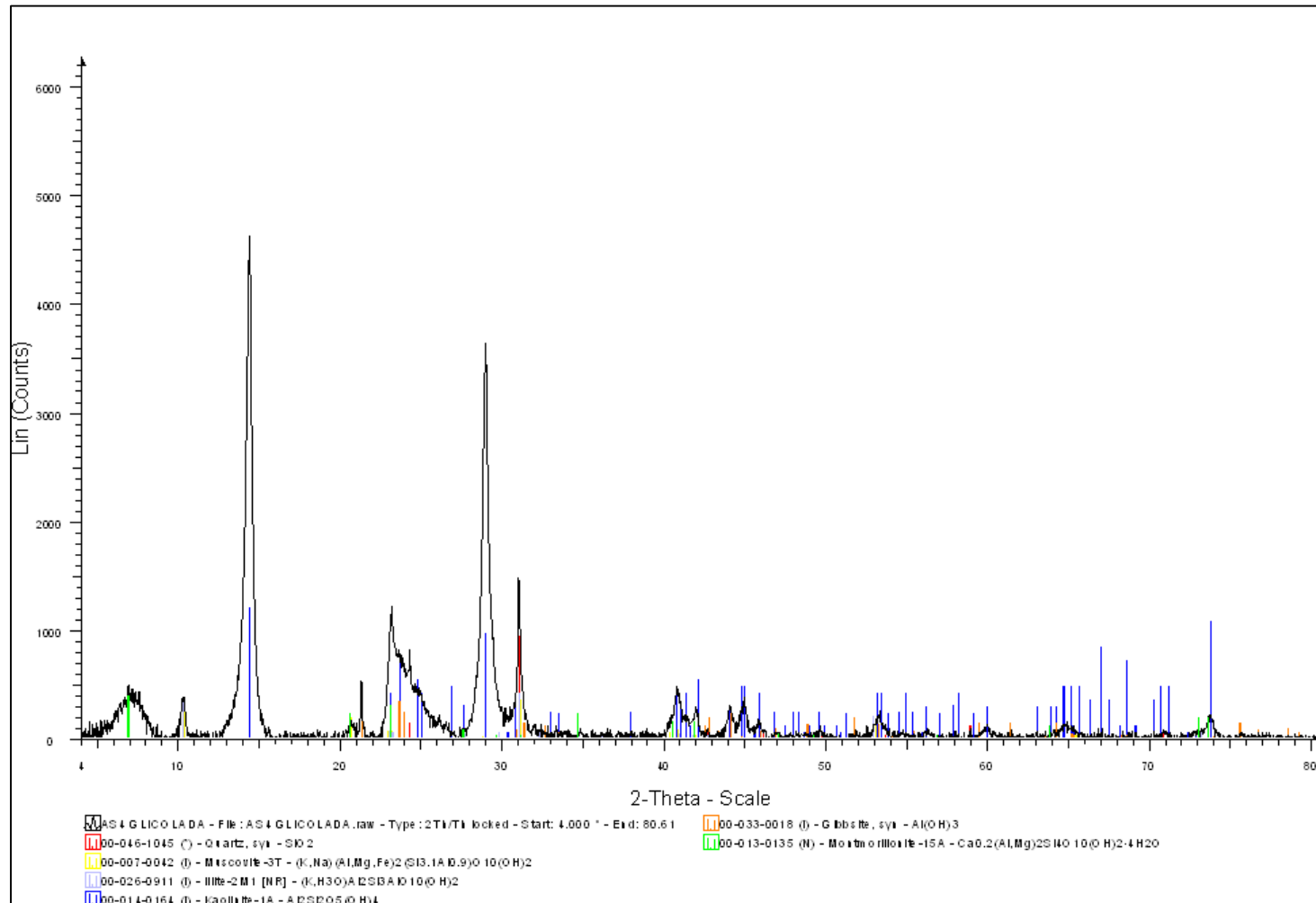


Figura 4.8. Espectros de DRX da fração argila da Argila Sarapuí II natural glicolada.

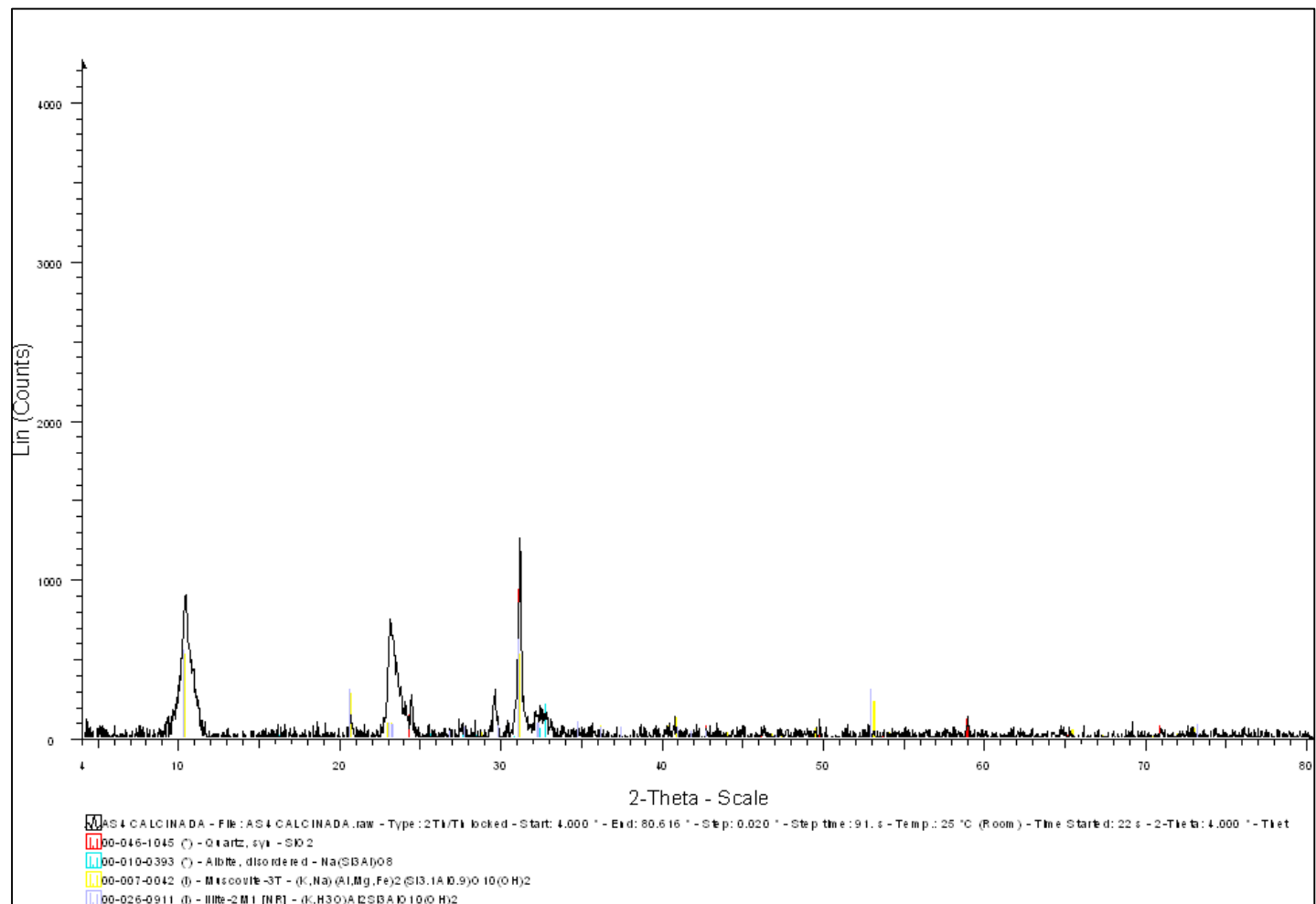


Figura 4.9. Espectros de DRX da fração argila da Argila Sarapuí II natural calcinada.

A CTC efetiva da argila Sarapuí II natural foi de 64,45 cmol_e/dm³ e do solo contaminado igual a 43,19 cmol_e/dm³. Esta é determinada pelo número de cátions trocáveis que o solo é capaz de adsorver e é expressa através da quantidade retida por unidade de peso ou volume. Na Tabela 4.6 pode-se visualizar a capacidade de troca catiônica de alguns materiais.

Tabela 4.6. Capacidade de Troca Catiônica de alguns materiais

Fonte: Adaptado ANDA, 2004.

Material	CTC (cmol _e /kg)	Superfície Específica (m ² /g)	Tamanho (micra)
Matéria orgânica humificada	100 - 250	-	-
Montmorilonita	80 - 120	800	0,01 - 1,0
Ilita	30 - 50	100	0,1 - 2,0
Caulinita	3 - 15	3	0,1 - 5,0
Óxidos de Fe e Al	2 - 5	-	-

O resultado do DRX indicou presença da caulinita, da ilita e da montmorilonita (na fração argila) neste solo. Assim, estes resultados mostram-se consistentes, visto que o solo em questão tem elevado teor de matéria orgânica (8,2%) e percentual da fração argila, que influenciam no aumento da CTC de um solo.

Segundo ANDA (2004), nas regiões tropicais, incluindo grandes áreas do Brasil, onde os solos são intemperizados, predominando argilas de baixo a médio de matéria orgânica, os níveis de CTC são baixos. Porém, em regiões no qual as argilas são do grupo 2:1 (menos intemperizados) e os níveis de matéria orgânica, usualmente, mais altos, valores de CTC podem ser por natureza elevados.

Os resultados de Carmo (2016) e Castro (2010) para a CTC da Argila Sarapuí II contaminada, foram na faixa de 30 – 40 cmol_e/dm³, próximos ao encontrado na presente pesquisa, 43,19 cmol_e/dm³. Visto que no solo contaminado o óleo diesel está adsorvido no solo, é esperado que a capacidade de troca catiônica deste fique reduzida.

4.1.1. Síntese da caracterização do solo

A Tabela 4.7 abaixo apresenta uma síntese dos resultados da caracterização da argila Sarapuú II. Alguns parâmetros foram analisados depois da contaminação da argila com óleo diesel e o resultado é apresentado na Tabela 4.8 em comparação com o parâmetro analisado no solo natural.

Tabela 4.7. Síntese da caracterização da argila Sarapuú II.

Parâmetros Físicos		
Classificação do solo	Argila Siltosa.	
W (%)	135,55	
W _L (%)	156	
W _P (%)	45	
IP (%)	111	
G _s	2,42	
Parâmetros Mineralógicos		
Minerais presentes	Quartzo, caulinita, muscovita, illita montmorilonita, gibsita, microlina, albita.	
Parâmetros Físico-Químicos		
Matéria Orgânica (%)	8,2	
Ponto de Carga Zero	4,72	
Capacidade Tampão	Resultados indicaram pouca resistência à variação de pH quando adicionada solução ácida e maior capacidade de tamponar soluções alcalinas.	
pH	H ₂ O destilada	5,19
	KCl (1M)	5,06
Ataque Sulfúrico	DP (%)	12,3
	SiO ₂ (%)	25,3
	Al ₂ O ₃ (%)	19,9
	Fe ₂ O ₃ (%)	6,1
	Residual (%)	30,8
Ferro Total (mg/kg)	21.261,90	
CTC (cmol _c /dm ³)	64,45	

Tabela 4.8. Comparação de parâmetros da argila Sarapuí II natural e contaminada com óleo diesel.

Parâmetros físicos		Solo Natural	Solo Contaminado
W (%)		135,55	113,85
W _L (%)		156	149
W _P (%)		45	45
IP (%)		111	104
G _s		2,418	2,474
Parâmetro físico-químico		Solo Natural	Solo Contaminado
pH	H ₂ O destilada	5,19	3,33
	KCl	5,06	3,09
Ponto de Carga Zero (PCZ)		4,72	3,24
Capacidade Tampão		Resultados indicaram pouca resistência à variação de pH quando adicionada solução ácida e maior capacidade de tamponar soluções alcalinas.	Resultados indicaram pouca resistência à variação de pH quando adicionada solução ácida e maior capacidade de tamponar soluções alcalinas.
CTC (cmol _c /dm ³)		64,45	43,19

Vale ressaltar que as metodologias utilizadas para a análise do solo contaminado e solo natural foram as mesmas, podendo haver interferências do óleo nas análises do PCZ e da CTC para o solo contaminado. Infelizmente, não foi possível encontrar métodos para fazer estas análises de forma a eliminar possíveis interferências do óleo diesel, não podendo afirmar se estes diferentes resultados devem-se à contaminação, influência da metodologia ou ambos.

4.2. Ensaio de oxidação química

Os ensaios foram conduzidos com o peróxido de hidrogênio e com o persulfato de sódio na mesma concentração molar igual a $4,2 \times 10^{-1}$ mol/L (0,42 M), ou seja, 1,4 % (m/m) para o H₂O₂ e 10% (m/m) para o Na₂O₈S₂. Os resultados obtidos encontram-se plotados no gráfico da Figura 4.10, expressos pela razão C/C₀ em função do tempo de agitação adotado, onde C e C₀ representam valores de TPH medidos por infravermelho no próprio laboratório. Os valores absolutos de TPH obtidos inicialmente e após os ensaios podem ser consultados no ANEXO VI.

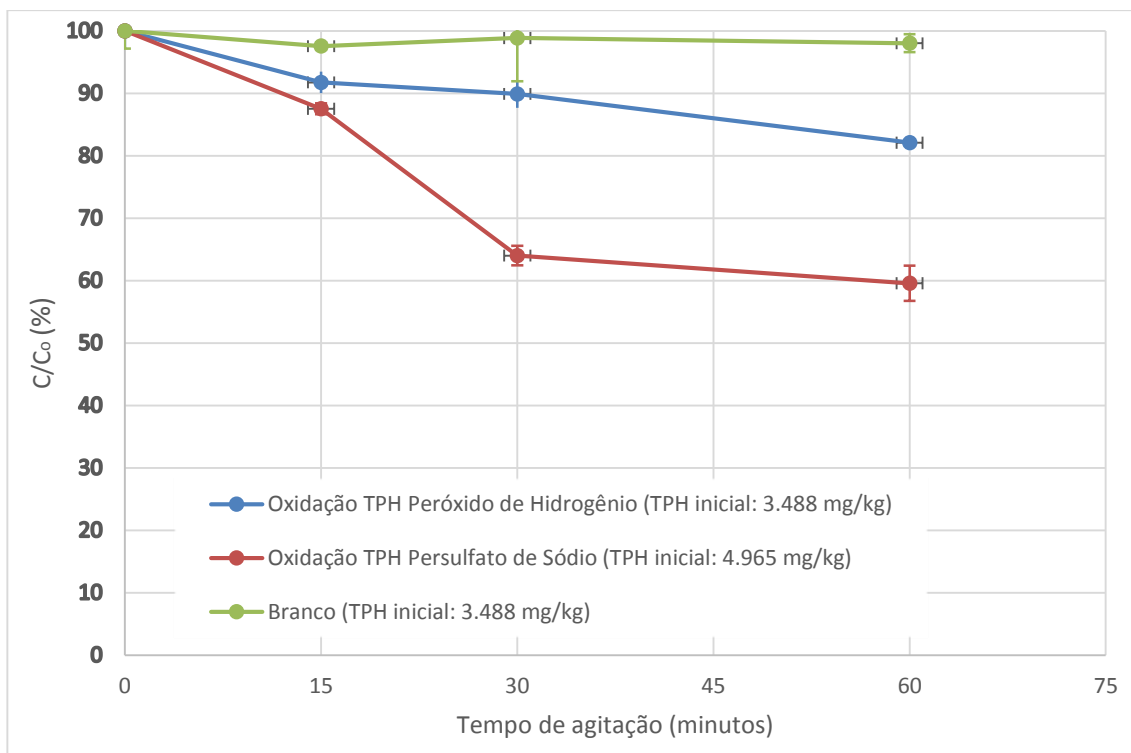


Figura 4.10. Resultados do ensaio de oxidação química em laboratório na Argila Sarapuú II.

A curva de redução do branco variou entre 1% e 2,5 %, mostrando que não há grande influência da agitação e de fatores externos na remoção do TPH.

As curvas de redução de TPH pelos oxidantes apresentadas no gráfico da Figura 4.10 têm o percentual de redução obtido no branco descontado, para que seja representada apenas a redução de TPH através da oxidação química.

Podemos observar na Figura 4.10 que para a mesma concentração molar dos oxidantes H_2O_2 e $Na_2O_8S_2$, o persulfato de sódio apresentou melhor resultado quando aplicado na Argila Sarapuú II contaminada com óleo diesel.

O resultado do H_2O_2 , que não chegou a 20% de remoção em 60 minutos de agitação, mostrou-se divergente quando comparados com os da Carmo (2016), no qual ela obteve cerca de 78% de remoção do TPH em 60 minutos de agitação com uso de solução oxidante de peróxido de hidrogênio a 0,1 M. Em seu trabalho é mostrado também que houve cerca de 9,15 a 9,96% de remoção de TPH por agitação, bem maior que o obtido nesta pesquisa (1 a 2,5%). Contudo, leva-se em consideração que as amostras tiveram diferentes contaminações, no qual as amostras de Carmo (2016) tinham contaminação remanescente de óleo cru e contaminação através do óleo diesel S 500. A metodologia aplicada no preparo das amostras e ensaios de oxidação química também foram diferentes.

Os ensaios de oxidação química com os diferentes oxidantes tiveram comportamentos diferentes. Para o tempo de 15 minutos de agitação, ambas as curvas de oxidação apresentam pouca variação, entre 8% e 10%. Com tempos maiores de agitação, nota-se que o peróxido de hidrogênio tem um comportamento crescente até o tempo de 60 minutos, enquanto a curva do persulfato de sódio apresenta um aumento significativo entre 15 e 30 minutos e aparentemente começa a estabilizar no tempo de 60 minutos.

Com base nestes resultados, conclui-se que o persulfato de sódio é um potencial oxidante para tratamento da Argila Sarapuú II contaminada com óleo diesel, sendo interessante analisar a combinação deste com a técnica da eletrocinética.

4.3. Resultados dos parâmetros elétricos e eletrosmose

Foram medidos a diferença de potencial elétrico (V) entre os dois pinos de voltagem na amostra, a corrente elétrica (mA), a temperatura no centro da amostra e no ambiente (°C), e o volume acumulado de fluxo eletrosmótico com o tempo (mL). Foram então calculados o gradiente elétrico (i_e , equação 3.15, V/m), a densidade de corrente (j , equação 3.16, A/m²), a resistividade elétrica do solo (ρ , equação 3.17 e 3.18, Ω m) e a permeabilidade eletrosmótica (k_e , equação 3.19 e 3.20, m²/s.V), ao longo do tempo de ensaio.

4.3.1. Ensaios de eletrocinética em solo não contaminado (EK Limpo)

Foram realizados ensaios em duplicata unicamente de eletrocinética em solo sem contaminação, EK_Limpo 01 e EK_Limpo 02, ambos com cinco dias de duração (120 horas). Os reservatórios e tanques do anodo e do catodo foram preenchidos com água destilada e foi aplicado um potencial de 14 V durante todo o ensaio. A temperatura do laboratório foi mantida em torno de 25 °C. Estes ensaios tiveram como objetivo estabelecer o comportamento de referência do solo natural sob a aplicação da eletrocinética, e os parâmetros iniciais dos corpos de prova são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Parâmetros iniciais sintetizados dos corpos de prova dos ensaios EK Limpo.

Ensaio	Comprimento (cm)	Área transversal (cm ²)	W	Yn (g/cm ³)	Yd (g/cm ³)	e	n	S (%)	TMO (%)	pH
EK Limpo 01	25	41,2	1,43	1,29	0,53	3,56	0,78	97,26	8,2	5,19
EK Limpo 02	25	41,2	1,41	1,23	0,51	3,73	0,79	91,30	8,2	5,19

Na Figura 4.11, são apresentados os gráficos dos parâmetros elétricos calculados dos dois ensaios. Os parâmetros elétricos de ambos os ensaios mantiveram padrão semelhante de oscilação e constância.

No ensaio EK Limpo 02 foi observado um declínio não esperado da densidade de corrente, de 20 A/m² para 10 A/m², que iniciou do 3º para o 4º dia (72 horas), coincidindo com a observação visual do vazamento de água, na mangueira que liga o tanque ao reservatório do lado do catodo, quando o ensaio foi encerrado e o sistema desmontado. Na Figura 4.12 pode-se constatar que a eletrosmose parou de ocorrer, provavelmente devido ao vazamento observado, próximo do final do segundo dia (48 horas), e um pouco após esse tempo, observou-se na Figura 4.11 o decréscimo da densidade de corrente mencionado. Provavelmente o esvaziamento de água do tanque e reservatório do catodo diminuiu a umidade do solo, causando um aumento da resistência elétrica do solo.

Pode-se notar na Figura 4.11 que os demais parâmetros elétricos acompanham esse comportamento: a diferença de potencial entre os pinos 1 e 5 e, conseqüentemente, o gradiente elétrico, diminuem a partir do mesmo tempo de ensaio. Como resultado, pode-se observar que a resistividade elétrica do solo no ensaio EK Limpo 02 foi levemente maior do que no ensaio EK Limpo 01 no intervalo de tempo de 80 a 120 horas.

Pode-se visualizar a eletrosmose dos dois ensaios EK Limpo na Figura 4.12.

Os dados da eletrosmose do ensaio EK Limpo 02, registrados no sistema de aquisição de dados, mostram que esta começa a parar de ocorrer cerca de 50 horas após o início do ensaio, que foi associado ao vazamento de água observado visualmente. Ressalta-se que apesar deste vazamento o sistema eletrocínético manteve-se funcionando na amostra, como indicam os demais parâmetros elétricos.

Pode-se observar também que a eletrosmose começou a ocorrer um pouco mais tarde no ensaio EK Limpo 01 (30 horas), mas depois cresce linearmente com o tempo e estabiliza após 100 horas de ensaio. Só foi observado fluxo eletrosmótico na direção do catodo em ambos os ensaios.

Os parâmetros elétricos finais e a eletrosmose após estabilização em cerca de 100 horas (cerca de 4 dias) são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Parâmetros elétricos finais dos ensaios de EK Limpo e eletrosmose em solo não contaminado.

Ensaio	Tempo (dias)	Voltagem aplicada (V)	i (A)	ie (V/m)	j (A/m ²)	ρ (Ω .m)	Eletrosmose total (mL)	Ke (m ² /V.s)
EK Limpo 01	4	14	0,08	40,63	18,56	2,19	145,00	$2,1 \times 10^{-9}$
EK Limpo 02	4	14	0,05	43,34	11,61	3,74	97,35	$1,2 \times 10^{-9}$

De forma geral, nota-se uma boa repetitividade dos parâmetros elétricos ao longo dos dois ensaios.

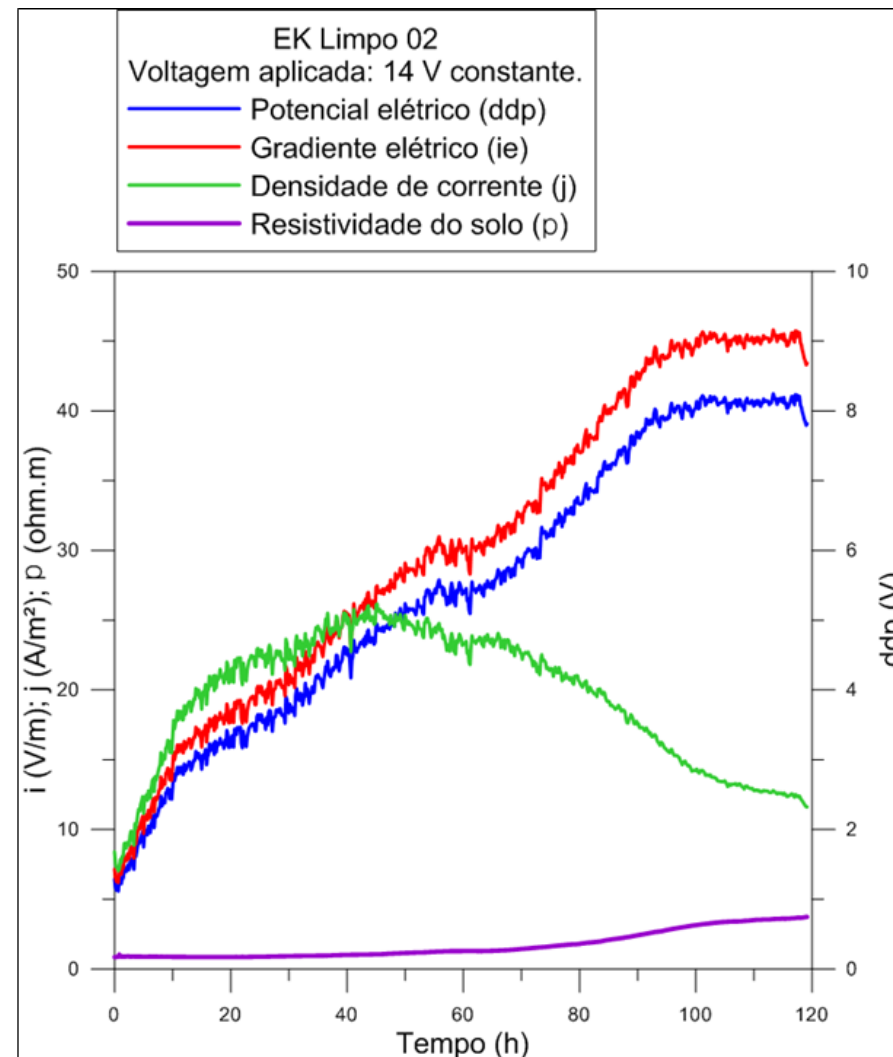
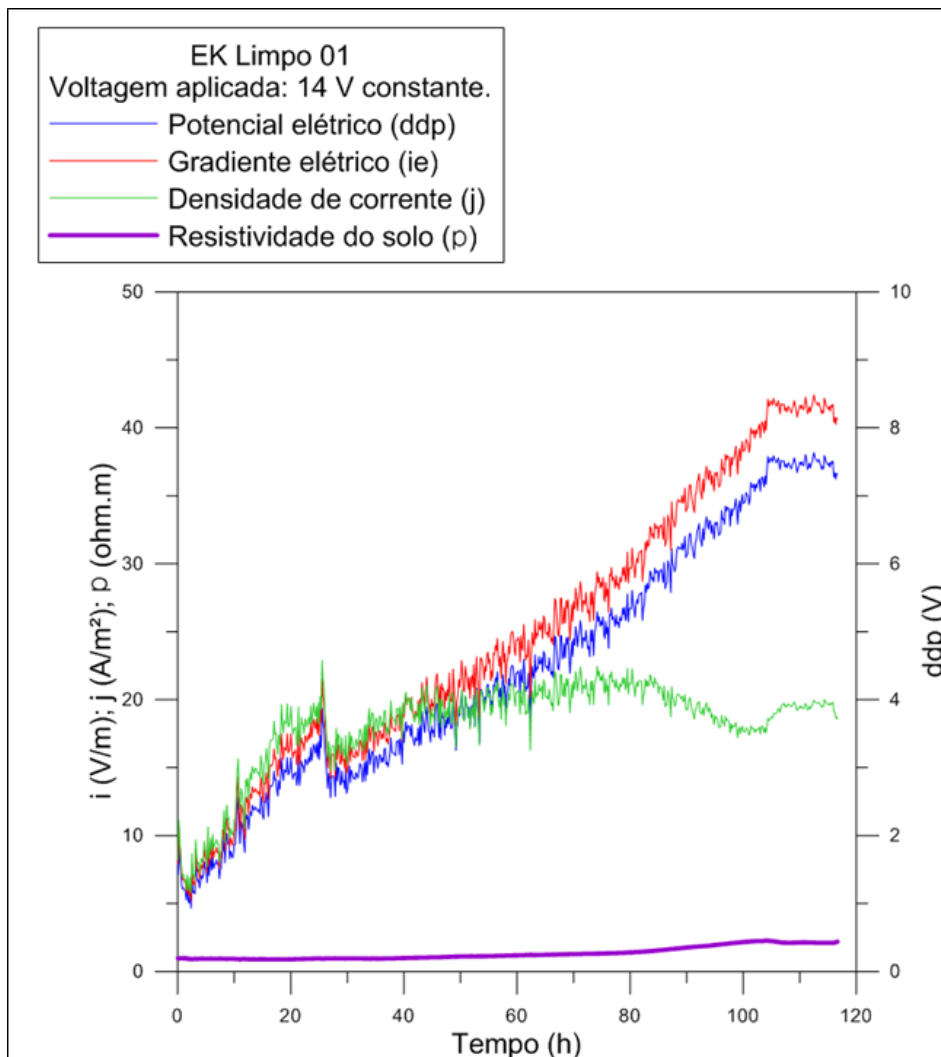


Figura 4.11. Parâmetros elétricos dos ensaios unicamente de eletrocinética em solo limpo (EK Limpo).

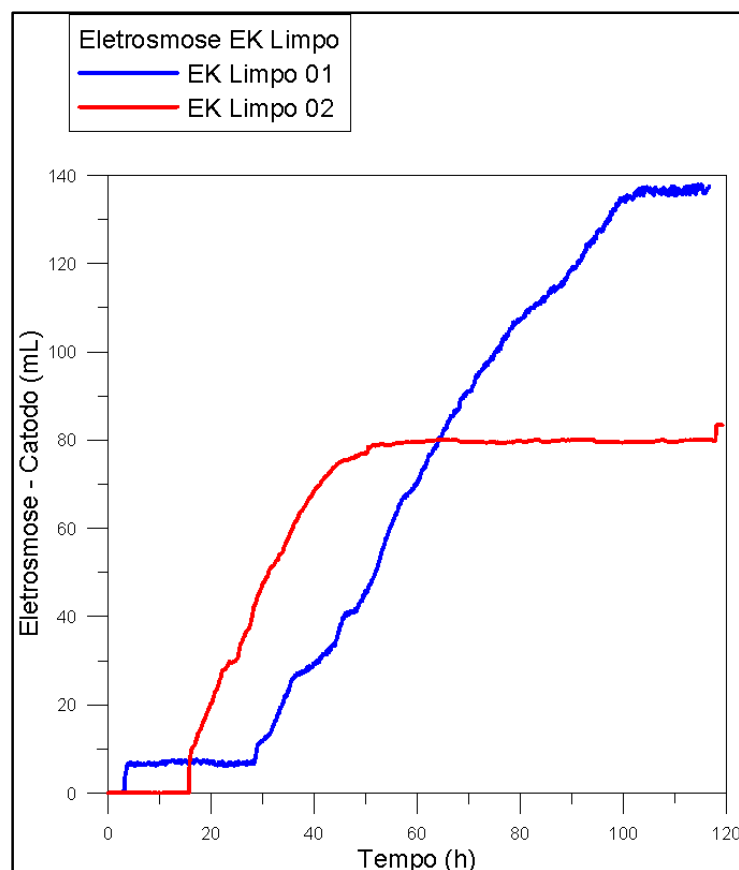


Figura 4.12. Eletrosmose dos ensaios EK Limpo.

4.3.2. Ensaios de eletrocinética em solo contaminado (EK)

Foram realizados ensaios em duplicata unicamente de eletrocinética em solo contaminado em laboratório com óleo diesel, EK 01 e EK 02, ambos com oito dias de duração (192 horas). Os reservatórios e tanques do anodo e do catodo foram preenchidos com água destilada e foi aplicado um potencial de 14 V durante todo o ensaio. A temperatura do laboratório foi mantida em torno de 25 °C.

Estes ensaios tiveram por objetivo estabelecer o comportamento de referência para os ensaios de eletrocinética combinada com oxidação química (EK-ISCO), semelhante aos ensaios de oxidação química pura. E a comparação com o comportamento no solo natural até 120 horas permite observar o efeito da presença do óleo diesel nos parâmetros elétricos do solo. Para o ensaio EK 01 foi utilizada a amostra ASC 7 (7.255,1 mg/kg de TPH) e para o ensaio EK 02 foi utilizada a amostra ASC 8 (5.514,7 mg/kg de TPH), com um teor de contaminação um pouco mais baixo.

Foi observado na etapa de caracterização que a presença de óleo diesel causa uma ligeira diminuição da plasticidade do solo, mas as maiores diferenças ocorrem no pH (acidificação de 5 para 3), no PCZ (diminui de forma correspondente de 4,7 para 3,2)

e na CTC (que também diminui em cerca de 30%). Pode-se esperar, portanto, uma alteração dos parâmetros elétricos após a contaminação.

Na Figura 4.13 são apresentados os gráficos dos parâmetros elétricos medidos e calculados dos ensaios EK 01 e EK 02. Pode-se observar uma boa repetibilidade do comportamento nos dois ensaios, inclusive dos valores obtidos para os parâmetros. É interessante observar que há um patamar de aparente estabilidade no intervalo de 80 – 120 horas para o ensaio EK 01 e no intervalo de 100 – 150 horas no ensaio EK 02. Ou seja, a aparente “estabilização” identificada nos ensaios EK-Limpo após 100 horas de ensaio (Figura 4.11) pode ser apenas temporária. Nos ensaios de maior duração (192 horas), parece ter início uma nova etapa de aparente estabilização no final desse tempo (Figura 4.13).

A Tabela 4.11 resume os parâmetros elétricos obtidos nos dois ensaios para os dois períodos de aparente estabilização, e a Tabela 4.12 mostra os parâmetros finais dos dois ensaios realizados.

Tabela 4.11. Parâmetros elétricos dos ensaios EK em solo contaminado com óleo diesel nos períodos de aparente estabilização.

Ensaio	Tempo (dias)	Voltagem aplicada (V)	i (A)	ie (V/m)	j (A/m ²)	ρ (Ω.m)
EK 01 (faixa de 80 - 100 horas)	8	14	0,09	41,0	21,0	2,0
EK 02 (faixa de 100 - 150 horas)	8	14	0,07	47,0	16,0	2,8

Tabela 4.12. Parâmetros elétricos finais dos ensaios EK em solo contaminado com óleo diesel e eletrosnose final.

Ensaio	Tempo (dias)	Voltagem aplicada (V)	i (A)	ie (V/m)	j (A/m ²)	ρ (Ω.m)	Eletrosnose catodo (mL)	Eletrosnose anodo (mL)	Ke (m ² /V.s)
EK 01	8	14	0,03	55,73	7,8	7,14	66,68	60,72	7,8 x 10 ⁻¹⁰
EK 02	8	14	0,03	58,22	6,02	9,57	179,62	155,4	2,0 x 10 ⁻⁹

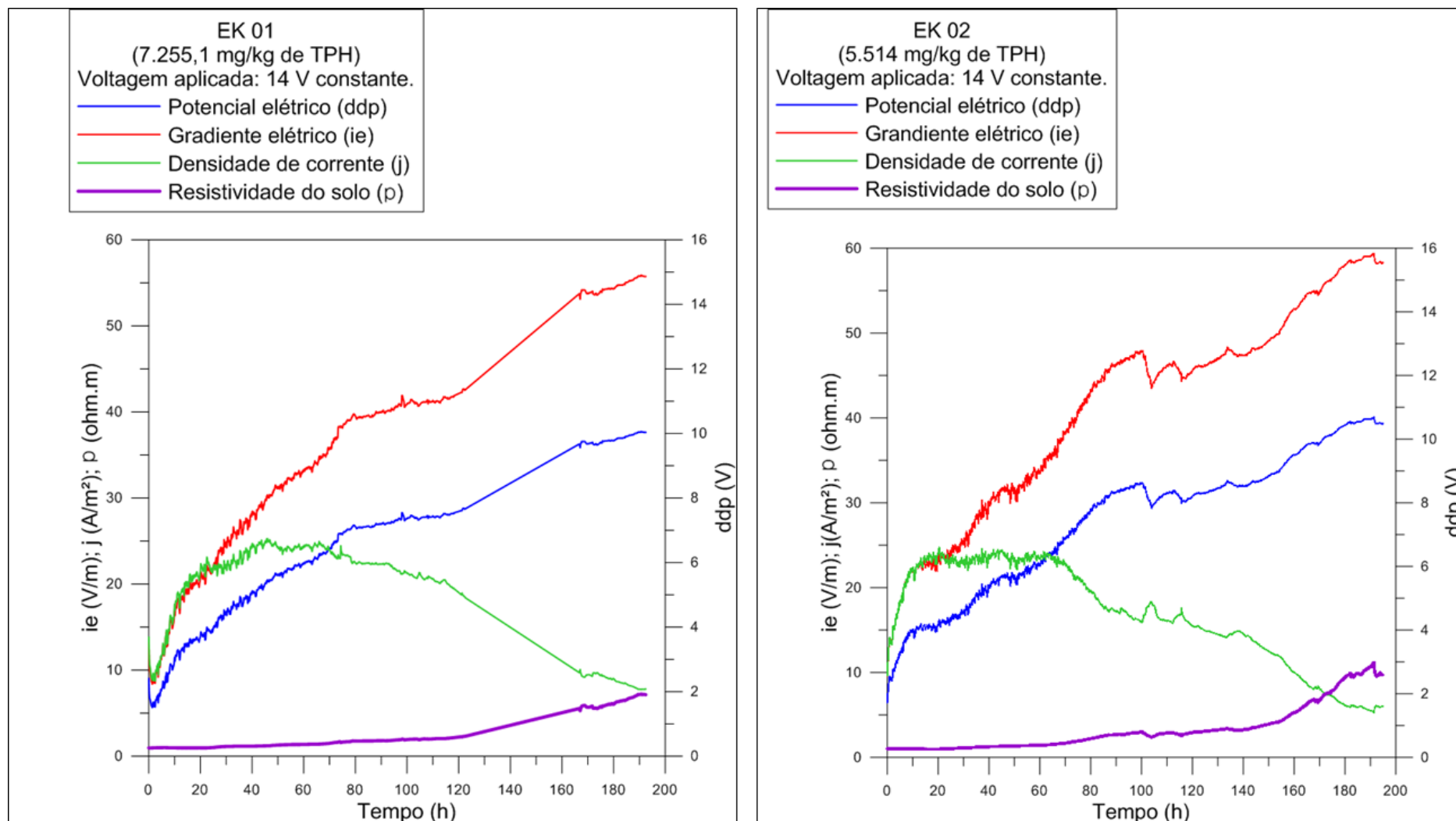


Figura 4.13. Parâmetros elétricos dos ensaios unicamente de eletrocinética em solo contaminado em laboratório com óleo diesel (EK).

Na Figura 4.14, pode-se visualizar os gráficos dos ensaios EK1 e EK2 apresentados na dissertação de Carmo (2016).

No geral, quando comparado aos ensaios realizados por Carmo (2016), nota-se que as magnitudes dos parâmetros elétricos nem sempre foram similares, porém a tendência do comportamento (aumento ou decréscimo) foram similares até as 70 horas de aplicação de todos os ensaios. Na Tabela 4.13 é encontrada a faixa de variação da magnitude dos parâmetros elétricos de Carmo (2016) e dos ensaios desta pesquisa até 70 horas observados.

Tabela 4.13. Faixa dos parâmetros elétricos até 3 dias de ensaio dos ensaios EK 01 e EK 02 e da faixa dos parâmetros elétricos apresentados por CARMO (2016) dos ensaios eletrocinéticos com solo contaminado.

Ensaio	Tempo (dias)	Voltagem aplicada (V)	ie (V/m)	J (A/m ²)	ρ (Ω.m)	Ke (m ² /V.s)
EK 01 (até 70 horas)	8	14	10 - 35	10 -24	1,0 - 1,5	2,0 x 10 ⁻⁹ - 5,3 x 10 ⁻⁹
EK 02 (até 70 horas)	8	14	10 - 38	10 -23	1,0 - 1,7	4,0 x 10 ⁻⁹ a 3,3 x 10 ⁻⁸
EK1 e EK2 CARMO(2016)	3	10	15 - 50	5 - 10	0 - 10	2,0 x 10 ⁻⁹ a 8,0 x 10 ⁻⁹

Ressalta-se que o tempo de aplicação dos ensaios de Carmo (2016) foi de 3 dias enquanto os realizados neste trabalho duraram 8 dias, e que os valores de contaminação alcançados por Carmo (2016) foram bem inferiores (700 – 1.700 mg/kg) às das amostras utilizadas nestes presentes ensaios, acima de 5.000 mg/kg. Assim, pode-se atribuir estas diferenças nos parâmetros elétricos aos fenômenos eletroquímicos envolvidos no solo com maior quantidade de TPH e maior tempo de aplicação da técnica. Leva-se em consideração também o comprimento da célula eletrocinética, que na presente pesquisa tinha 25 cm e na de Carmo (2016) 14,5 cm, e os parâmetros físicos dos corpos de prova, apresentados na tabela Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Condições iniciais dos corpos de prova dos ensaios EK em solo contaminado com óleo diesel e dos corpos de prova apresentados por CARMO (2016).

Ensaio	Comprimento célula (cm)	Área transversal (cm ²)	W	Yn (g/cm ³)	Yd (g/cm ³)	e	n	S (%)	TMO (%)	pH	TPH (mg/kg)
EK 01	25,0	41,2	1,21	1,26	0,57	3,32	0,77	90,05	8,2	3,33	7.255,1
EK 02	25,0	41,2	1,38	1,29	0,54	3,55	0,78	96,23	8,2	3,33	5.514,7
EK1 (CARMO 2016)	14,5	41,2	0,99	1,31	0,66	2,63	0,72	90,00	8-12	5,33	1.728,0
EK2 (CARMO 2016)	14,5	41,2	1,05	1,32	0,65	2,72	0,73	93,00	8-12	5,33	732,0

Pode-se concluir, assim, que houve comportamento semelhante dos ensaios utilizando o equipamento eletrocinético com a Argila Sarapuí II, mesmo com suas variáveis (magnitude da contaminação, procedimento de moldagem do corpo de prova e comprimento da célula eletrocinética). À exceção da eletrosmose, que apresentou comportamento bastante distinto entre as duas pesquisas.

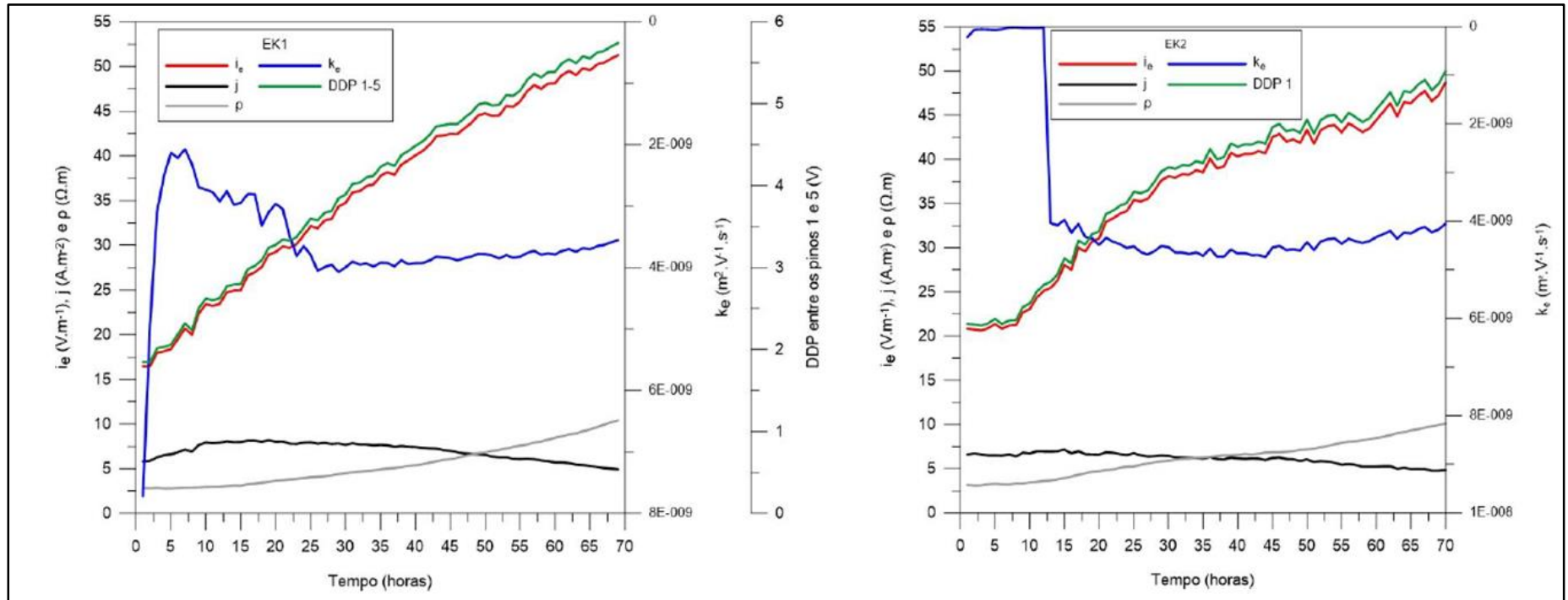


Figura 4.14. Parâmetros elétricos dos ensaios EK1 e EK2, unicamente de electrocinética, realizados por CARMO (2016). Potencial elétrico aplicado de 10 V, duração de 3 dias, célula de 14,5 cm de comprimento, TPH inicial EK1 igual a 1.728 mg/kg e EK2 igual a 732 mg/kg. Fonte: CARMO (2016)

Na Figura 4.15 pode-se visualizar a eletrosmose, registrada pelo sistema de aquisição de dados, nos ensaios EK 01 e EK 02. Ambos os ensaios apresentaram eletrosmose Anodo-Catodo desde o início e eletrosmose inversa Catodo-Anodo após alguns dias de ensaio. No ensaio EK 01 a inversão começou a ocorrer em torno do 3º dia (72 horas) e no ensaio EK 02 em torno do 4º dia (96 horas).

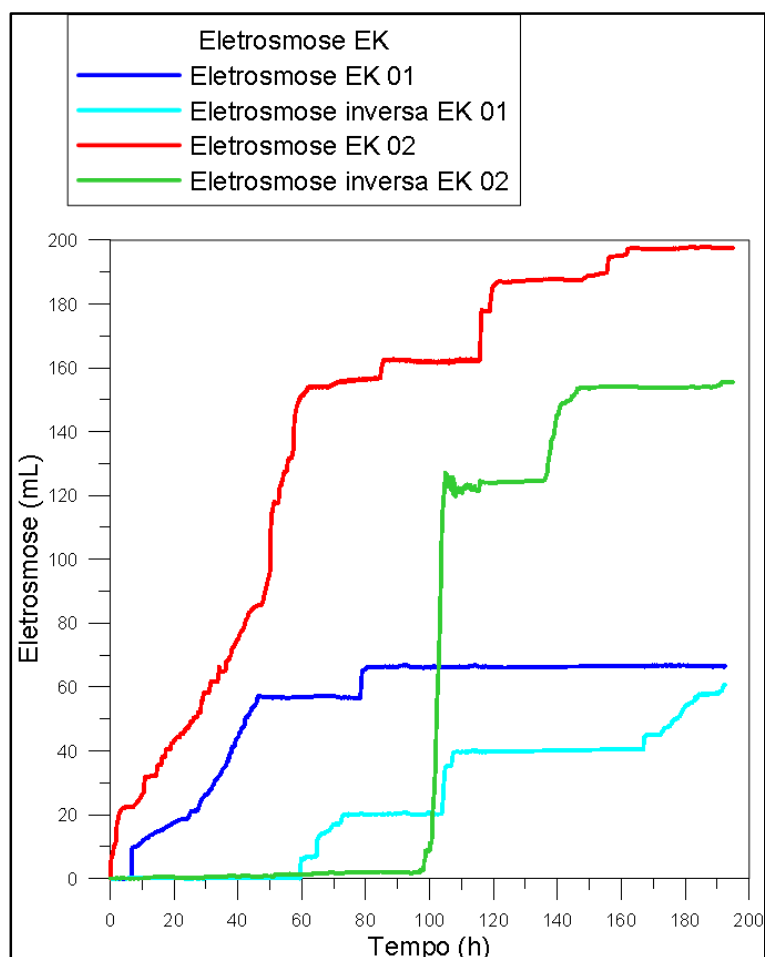


Figura 4.15. Eletrosmose nos ensaios EK em solo contaminado com óleo diesel.

O ensaio EK 02 teve maior volume de eletrosmose comparado ao EK 01. Porém, os volumes de eletrosmose e eletrosmose inversa finais observados foram próximos para cada ensaio. O ensaio EK 01 teve aproximadamente 66 mL de eletrosmose e 60 mL de eletrosmose inversa acumuladas em 192 horas. O ensaio EK 02 teve aproximadamente 197 mL de eletrosmose e 165 mL de eletrosmose inversa acumuladas no mesmo período (192 horas). Os ensaios de Carmo (2016) obtiveram apenas eletrosmose no catodo e o volume final foi na faixa de 150 a 200 mL em 3 dias (72 horas) de ensaio. Visto a contaminação das amostras serem diferentes entre si e das amostras de Carmo (2016) [EK 01 – TPH 7.255,1 mg/kg; EK 02 – TPH 5.514,7

mg/kg; ensaios de Carmo (2016) – EK1 TPH = 1.728 mg/kg; EK2 TPH = 732mg/kg], pode-se supor que o grau de contaminação interfira no fluxo eletrosmótico, que ocorre devido ao vetor resultante do arraste viscoso consequente dos fenômenos eletrocinéticos.

A eletrosmose não ocorreu de forma contínua, como nos ensaios EK Limpo. Ou seja, a eletrosmose ocorreu com orientação variando de forma intermitente. A eletrosmose inversa observada em ambos os ensaios pode ser justificada pela mudança de carga elétrica superficial do óleo diesel. Segundo Shalabi (2014), em baixo pH, o óleo cru é positivamente carregado. Quando o pH do meio começa a aumentar, a carga elétrica do óleo cru começa a cair até o seu ponto isoelétrico (PCZ) e, assim, torna-se negativamente carregado em pH alto.

Inicialmente, a argila é carregada negativamente, concentrando cargas positivas adsorvidas em sua superfície. Assim, leva-se em consideração que o fluxo se inicia para o catodo e, teoricamente, espera-se que o óleo diesel sofra migração para o catodo através do fluxo resultante que ocorre na célula. À medida em que é aplicada a eletrocinética, o pH do solo vai sendo alterado, tendendo a ficar bastante ácido no anodo e bastante básico no catodo, como poderemos conferir em tópico seguinte com os resultados físico-químicos do corpo de prova. Logo, o que pode estar ocorrendo, é o óleo estar mudando de carga em parcelas onde o pH torna-se bastante elevado, próximo ao catodo, invertendo o fluxo eletrosmótico para o anodo (eletrosmose inversa). Com a saída do óleo por eletrosmose a carga elétrica resultante varia, causando novas mudanças, e assim sucessivamente.

Este mecanismo de interações físico-químicas mostra-se complexo, visto que o corpo de prova não tem pH constante ao longo do ensaio e ao longo da amostra de solo contida na célula eletrocinética. O fluxo observado e eletrosmose registrada pelo transdutor de pressão é devido ao fluxo resultante, visto que ao longo da amostra há fluxos nas duas direções (para o anodo e para o catodo). Podendo ser este o motivo da eletrosmose ocorrer de forma intermitente.

Os ensaios EK Limpo foram realizados em 5 dias (120 horas) e não houve inversão do fluxo eletrosmótico, que nos ensaios EK foram observados a partir do 3º e 4º dia (72 e 96 horas, respectivamente). A mudança dos pHs nas fatias de solo seguiram mesmo padrão na magnitude de valores em todos os ensaios realizados, como será apresentado nos resultados dos parâmetros físico-químicos. Assim, para este caso, tudo indica que no solo limpo o fluxo não inverte devido à ausência do óleo diesel, que tem sua carga invertida devido ao pH do meio, inferindo que este seja o principal motivo da inversão, embora não possamos descartar outros fatores de influência.

Os ensaios de Carmo (2016) unicamente de eletrocinética com solo contaminado também não tiveram eletrosmose inversa observada. Contudo, seus ensaios foram conduzidos com 3 dias de duração (72 horas), e apenas a partir deste tempo começou-se a observar eletrosmose inversa na presente pesquisa. Assim, não é possível comparar de forma conclusiva em relação à inversão do fluxo eletrosmótico com os resultados obtidos por ela.

4.3.3. Ensaios combinados de eletrocinética com a oxidação química (EK ISCO)

Foram realizados ensaios combinados de eletrocinética com oxidação química em duplicata, EK ISCO 01 e EK ISCO 02, ambos com 8 dias de duração (192 horas). O terceiro ensaio combinado, EK ISCO 03, foi realizado com maior duração de 15 dias (360 horas), funcionando como uma triplicata nos 8 primeiros dias e para análise do comportamento em tempo maior.

Inicialmente, a solução oxidante seria colocada apenas no reservatório e tanque do anodo, visto o fluxo eletrosmótico esperado no sentido anodo-catodo. Porém, devido ao fluxo eletrosmótico inverso apresentado nos ensaios de EK, decidiu-se colocar a solução oxidante em ambos os lados. Assim, para manter um padrão, nos três ensaios de EK ISCO os lados do anodo e do catodo foram preenchidos com solução de persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) com concentração igual a 0,42 mol/L (10% m/m) e foi aplicada uma voltagem de 14 V durante todo o ensaio. O laboratório foi mantido com temperatura em torno de 25 °C.

A amostra de solo utilizada para o ensaio EK ISCO 01 foi a ASC 9 (2.900,4 mg/kg de TPH), a amostra utilizada para o ensaio EK ISCO 02 foi a ASC 11 (4.046,3 mg/kg de TPH) e a amostra utilizada para o ensaio EK ISCO 3 foi a ASC 10 (1.561,5 mg/kg de TPH).

Os parâmetros elétricos dos ensaios de EK ISCO tiveram maior oscilação ao longo do tempo comparados aos ensaios unicamente de eletrocinética em solo contaminado (EK), podendo-se supor que isto ocorra devido à presença do persulfato de sódio.

De início, no terceiro ensaio seria feita uma variação da concentração da solução ou da temperatura ambiente. Porém, foi decidido fazer o terceiro ensaio de EK ISCO com as mesmas variáveis que nos dois primeiros ensaios devido à oscilação divergente observada nos parâmetros elétricos, sendo interessante gerar um terceiro experimento para confrontar os dados.

Na Figura 4.16 tem-se o gráfico dos parâmetros elétricos calculados dos ensaios EK ISCO 1, EK ISCO 2 e EK ISCO 3 até o oitavo dia.

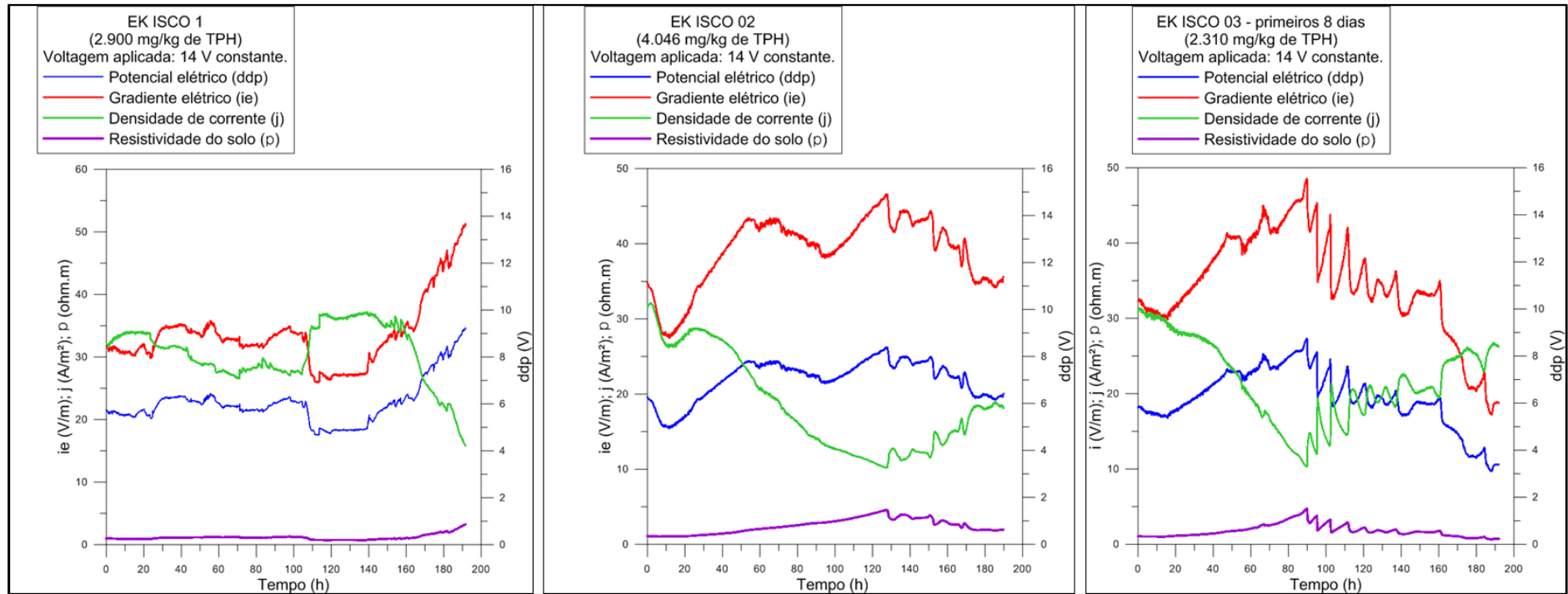


Figura 4.16. Parâmetros elétricos dos ensaios combinados de eletrocinética com a oxidação química com o persulfato de sódio 0,42 mol/L (EK-ISCO) em oito dias de duração.

Os ensaios EK ISCO 2 e EK ISCO 3 apresentaram comportamento semelhante nos 8 primeiros dias de ensaio (192 horas), com algumas divergências e diferenças quando comparados com o ensaio EK ISCO 1.

No ensaio EK-ISCO 01 o gradiente elétrico e a corrente elétrica mantiveram-se razoavelmente constantes até cerca de 160 horas de ensaio (\cong 6,5 dias), e a partir desse tempo a resistividade elétrica do solo aumenta e, conseqüentemente, o gradiente elétrico aumenta, e a corrente diminui. Esse comportamento foi diferente também dos dois ensaios de eletrocinética no solo contaminado (EK 01 e EK 02).

Nos outros dois ensaios EK-ISCO (02 e 03) a resistividade elétrica do solo começa a aumentar significativamente pouco tempo após o início do ensaio (10 – 20 horas), causando um impacto no gradiente elétrico (aumento) e na corrente elétrica (diminui) até cerca de 90 horas no EK-ISCO 03 e cerca de 130 horas no EK-ISCO 02. A partir desse momento o comportamento se inverte, com a resistividade elétrica do solo decrescendo até o final dos oito dias de ensaio. Essa mudança não foi observada nos ensaios de eletrocinética em solo contaminado sem oxidante, e a resistividade elétrica continuou crescente. Pode-se observar na Figura 4.13.

Os ensaios de Carmo (2016) combinados à oxidação química foram conduzidos com o reagente Fenton-modificado. Ela realizou ensaios com duas concentrações diferentes, os ensaios EK4, EK5 e EK8 com 0,1 M de peróxido de hidrogênio; e os ensaios EK6 e EK7 com 1,33 M de peróxido. Todos os ensaios, exceto o EK8, foram realizados com 3 dias (72 horas) de duração e podem ser visualizados no anexo XIII. O EK8 foi seu ensaio de longa duração, com 10 dias (240 horas).

Em sua pesquisa, Carmo (2016) observou que os ensaios com 3 dias de duração e com concentração de 0,1 M de peróxido, assemelhavam-se entre si e com os ensaios unicamente de eletrocinética. Porém, os ensaios com maior concentração de oxidante apresentaram pouca semelhança entre os resultados obtidos.

A concentração de oxidante utilizada na presente pesquisa foi de 0,42 M de persulfato de sódio. Conclui-se que, provavelmente, para esse sistema, a concentração alta do oxidante gera a oscilação dos parâmetros elétricos do sistema, tanto com o uso do peróxido (1,33 M em comparação a 0,1 M) como com o do persulfato (0,42 M).

Na Figura 4.17, tem-se o gráfico dos parâmetros elétricos do ensaio EK ISCO 3 ao longo dos 15 dias.

O ensaio EK ISCO 3 mostra que a resistividade do solo, após 192 horas de ensaio (8 dias), manteve-se constante, porém os parâmetros do gradiente elétrico, da densidade de corrente e do potencial elétrico continuaram oscilando ao longo do tempo (todos decresceram até cerca de 260 horas de ensaio, cresceram no intervalo de 260 a

300 e terminaram o ensaio com tendência crescente novamente). Como a resistividade é constante neste período (após 192 horas), faz sentido as curvas terem a mesma tendência de oscilação (equação 3.17 e 3.18). Assim, associa-se a variação do potencial elétrico e, conseqüentemente, a variação da corrente e gradiente elétrico a fatores externos ao solo, relacionadas às reações eletroquímicas devido à solução oxidante, que deve estar alterando a resistência elétrica da água nos tanques.

Foi observado um precipitado no tanque e reservatório do catodo e grande diferença da condutividade elétrica da água dos tanques do anodo e do catodo (160 a 80 Sm/cm). O que deve estar acontecendo é a precipitação de íons da solução devido às reações eletroquímicas, alterando a condutividade elétrica da solução e conseqüentemente os parâmetros elétricos do ensaio.

Considera-se que a solução de persulfato utilizada possui considerada condutividade elétrica (67,3 mS/cm), que a condutividade elétrica na água intersticial do solo se mostrou elevada em comparação aos ensaios unicamente eletrocinéticos (EK) e que os ensaios EK ISCO tiveram a CEE maior nos tanques do anodo do que do catodo, padrão inverso ao ocorrido com os demais ensaios (EK e EK Limpo). As magnitudes no tanque do anodo foram próximas a 150 mS/cm e para o catodo próximos a 80 mS/cm, nos ensaios de EK ISCO. Quanto maior a concentração de íons, maior é a condutividade, podendo a menor CEE do tanque do anodo estar associado ao precipitado, que conseqüentemente altera os parâmetros elétricos continuamente devido às reações eletroquímicas da solução com o sistema. Todos esses parâmetros físico-químicos serão discutidos em tópico seguinte.

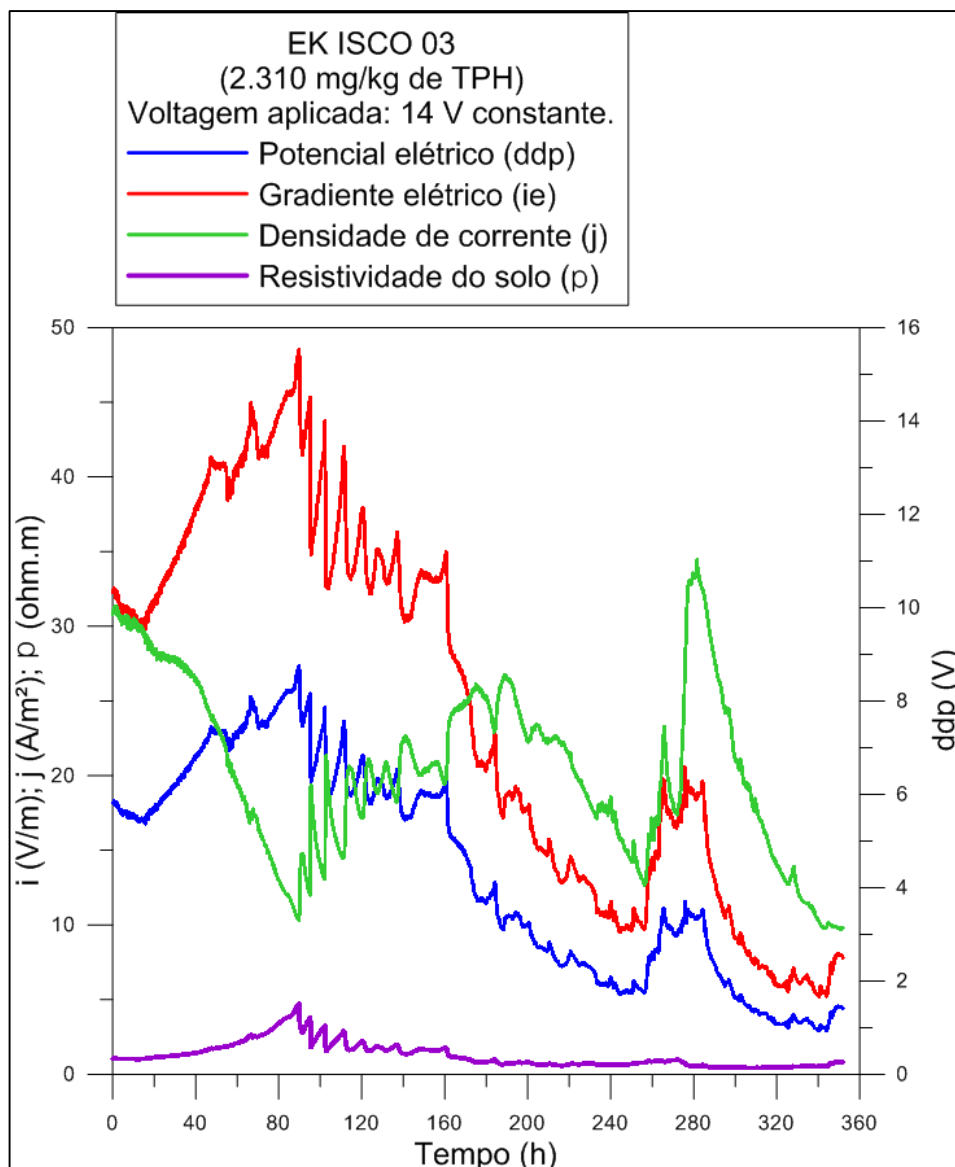


Figura 4.17. Parâmetros elétricos do ensaio EK ISCO 3.

No ensaio de longa duração realizado por Carmo (2016), EK8 com 240 horas (10 dias), ela observou que a densidade de corrente começou a dirigir-se para um valor de equilíbrio decorrido 170 horas de ensaio. De maneira geral, é possível observar no gráfico de Carmo (2016), apresentado na Figura 4.18, que os parâmetros elétricos se encaminham para um valor de equilíbrio após 120 horas (5 dias), exceto a resistividade de seu solo, que é crescente até o final do ensaio, finalizando próximo a 15 Ω .m.

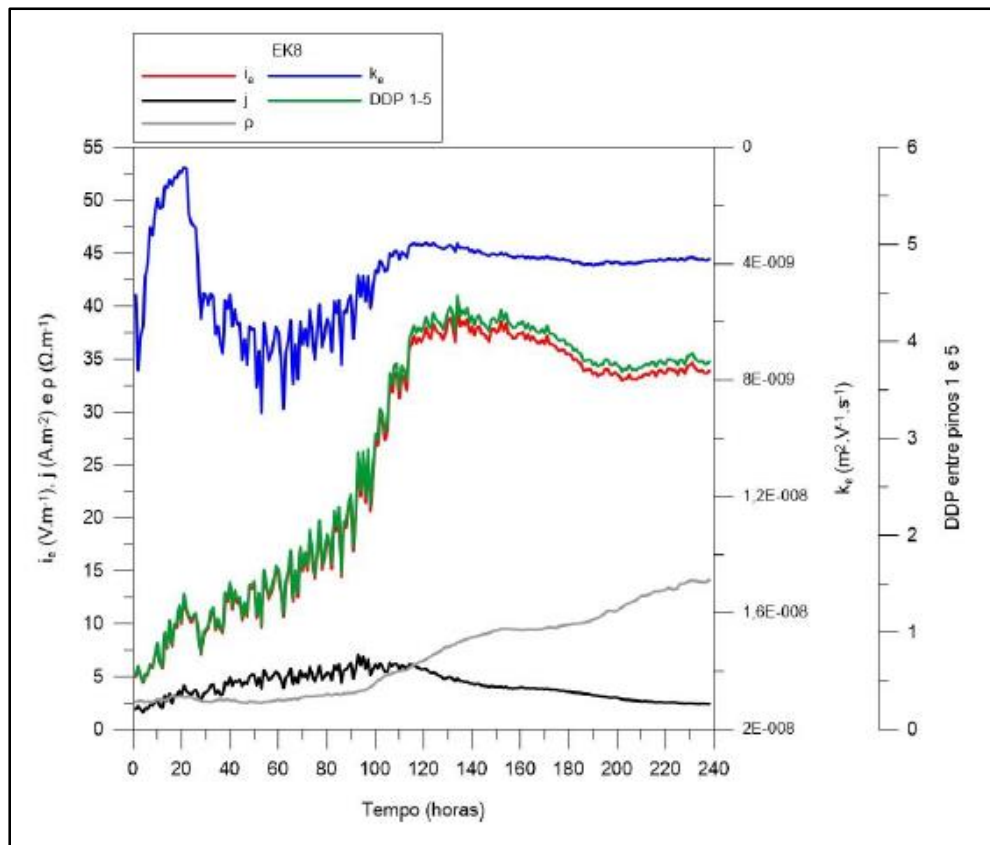


Figura 4.18. Parâmetros elétricos calculados – Ensaio EK8 (EK-Fenton modificado de longa duração com solução de peróxido de hidrogênio a 0,1 M de CARMO (2016).

Na pesquisa de Tsai *et al.* (2010), os autores realizaram ensaios de batelada eletrocínéticos, utilizando água de torneira e solução salina. Também foi observada a estabilidade do parâmetro da densidade de corrente com ambas as soluções, realizados com solo argiloso de características semelhantes à Argila Sarapuí II, pouco após 120 horas (5 dias) de ensaio. A contaminação do solo inicial era próxima a 10.000 mg/kg de TPH de óleo diesel, em todos os ensaios, e a única diferença foi a densidade inicial maior nos ensaios com solução salina.

O sistema desta pesquisa continuou gerando grande oscilação dos parâmetros elétricos, mesmo com maior tempo de ensaio. Assim, entende-se que a estabilização dos parâmetros é pertinente a cada caso e suas variáveis, dependendo não somente das características do solo e do contaminante como também das magnitudes de contaminação, das propriedades da solução oxidante e da concentração utilizada.

A eletrosmose dos ensaios EK ISCO são encontradas no gráfico apresentado na Figura 4.19.

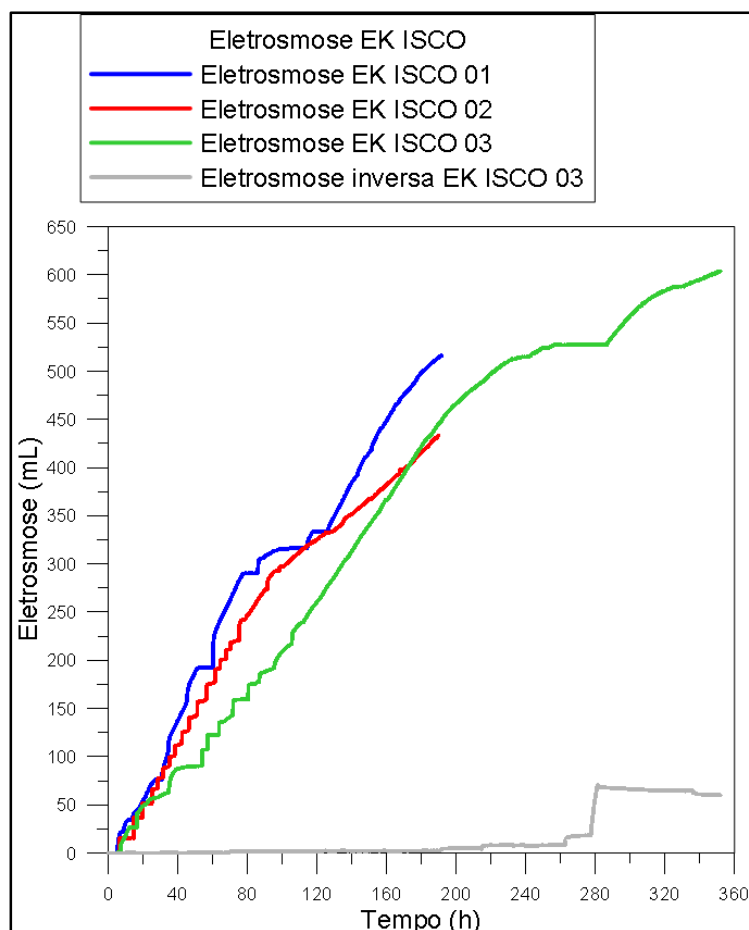


Figura 4.19. Eletrosmose ensaios EK ISCO.

Nos ensaios EK ISCO 01 e EK ISCO 02 não foi observada eletrosmose inversa, como foi observado nos ensaios EK. No ensaio EK ISCO 03, que compreendeu maior tempo de duração, observou-se pouco volume de eletrosmose no anodo (inversa), que ocorreu de forma efetiva próximo a 280 horas de ensaio, estabilizando em seguida. Assim, dentro destes tempos de ensaio, entende-se que a adição do persulfato de sódio influenciou na regulação do fluxo eletrosmótico.

Como mencionado na retrospectiva da eletrocinética no Laboratório de Geotecnia da COPPE, Garcia (2017) aplicou a técnica eletrocinética em solo caulínico, proveniente de Rondônia. Apesar de ser um solo com características bem diferentes da Argila Sarapuú II, é interessante citar o que seus resultados indicaram sobre a influência do pH das soluções utilizadas em seus ensaios na direção e na magnitude do fluxo eletrosmótico. A autora utilizou soluções fabricadas em diferentes pH e observou inversão de fluxo (sentido catodo-anodo) nos ensaios em que utilizou a solução fabricada mais ácida.

A solução utilizada nos ensaios de EK foi a água destilada, com pH em torno de 5. A solução utilizada nos ensaios de EK ISCO foi a solução de persulfato de sódio, com

pH em torno de 1,71. Logo, tem-se que o pH das soluções pode ter sido crucial no direcionamento do fluxo eletrosmótico. Outro fato que não pode ser desconsiderado são as magnitudes de contaminação de TPH das amostras de solo, que nos ensaios de EK ISCO foram menores do que as dos ensaios de EK e podem também ter influenciado na não inversão do fluxo nos ensaios com oxidante.

Nos ensaios realizados por Carmo (2016) foi observado o contrário, fluxo eletrosmótico normal nos ensaios de EK e inversão do fluxo nos ensaios de EK ISCO. Mesmo com magnitudes de contaminação bem inferiores, os ensaios EK6 e EK7 de Carmo (2016) apresentaram eletrosmose inversa, com 72 horas (3 dias) de duração e concentração de 4% (v/v) de peróxido de hidrogênio. A não inversão em seus ensaios unicamente de eletrocinética já foi discutido em tópico anterior. Quanto à inversão em seus ensaios combinados, infere-se que o oxidante utilizado tenha sido o fator chave, visto que o pH inicial das suas soluções ficou na faixa de 3 a 6.

Contudo, é interessante observar que os ensaios de CARMO (2016) obtiveram alteração do fluxo nos ensaios com maior concentração de oxidante, mesmo não havendo longo período de ensaio. Isto demonstra que não só o oxidante, mas a concentração utilizada, influencia na direção e magnitude do fluxo eletrosmótico.

4.4. Resultados dos parâmetros físico-químicos pós ensaios EK Limpo, EK e EK ISCO

Os parâmetros físico-químicos foram analisados nas 4 fatias da amostra de solo contida no corpo de prova e da água dos reservatórios de cada ensaio realizado, conforme descrito em materiais e métodos. Pode-se visualizar imagens deste procedimento pós ensaio na Figura 4.20.



Figura 4.20. Amostra de solo contida na célula eletrocinética sendo retirada e dividida em 4 fatias para análises pós ensaios.

Na Tabela 4.15 tem-se os dados do pH, da condutividade elétrica (CEE) e do potencial de oxi-redução (Eh) das análises realizadas da água intersticial e contida nos reservatórios após os ensaios; e na Tabela 4.16 estão os parâmetros iniciais de cada ensaio.

Nota-se que o pH nas fatias de solo próximo ao anodo ficou ácido (próximo a 1,5) e próximo ao catodo básico (próximo a 12,0) em todos os ensaios com exceção do ensaio EK ISCO 3, no qual verifica-se valores de pH ácido em todas as fatias do solo (valores crescentes do anodo para o catodo, porém com valor igual a 2,7 na fatia do catodo). O esperado era que todos os ensaios fossem ficar bem ácidos no anodo e básicos no catodo, podendo associar este resultado inesperado no ensaio EK ISCO 3 ao maior tempo de aplicação e às reações eletroquímicas desencadeadas pela solução oxidante. Pode-se verificar que de forma geral os ensaios EK ISCO obtiveram valores um pouco mais ácidos em todas as fatias de solo em comparação com os demais ensaios.

Na solução contida nos reservatórios o pH foi condizente com o esperado, sendo bem ácidos no anodo (próximo a 1,5) e básico no catodo (próximo a 12,0) em todos os ensaios. Assim, entende-se que provavelmente a acidificação de todo o solo contido na célula eletrocinética dos ensaios EK ISCO 3 seja em função das reações eletroquímicas geradas na interação do solo, óleo diesel e solução oxidante.

Ressalta-se que os pH dos tanques não foram mensurados, devido à similaridade esperada com o pH dos reservatórios, visto estarem conectados e circulando constantemente pela mangueira através do bombeamento. Porém, devido a divergência não esperada entre pH da água intersticial do solo do catodo e da solução do reservatório do catodo, não é descartado a existência de possíveis diferenças entre pH do tanque e do reservatório.

Os valores medidos para a condutividade elétrica (CEE) no reservatório do anodo foram menores quando comparados aos dos reservatórios do catodo para os ensaios EK Limpo e EK. A condutividade da água intersticial das fatias de solo destes ensaios, de maneira geral, apresentou a CEE mais elevada nas fatias próximas ao anodo e menores nas fatias próximas ao catodo.

Já nos valores medidos para a condutividade elétrica dos ensaios de EK ISCO, observou-se o contrário. Os valores de CEE nos reservatórios do anodo foram maiores do que os dos reservatórios do catodo, com valores altos (150 para 80 mS/cm), podendo o catodo estar perdendo condutividade elétrica devido à precipitação dos íons, visto que foi observado um precipitado no tanque e reservatório do catodo.

Nos ensaios EK ISCO, também pode-se observar que a CEE da água intersticial das fatias próximas ao anodo foi bem mais elevadas que as das fatias próximas ao catodo, o que pode sugerir que a solução do persulfato de sódio esteja com maior presença nesta região. Vale confrontar este fato com os resultados da remoção do TPH nas fatias de solo, apresentadas no tópico 4.6 na Tabela 4.17 e melhor discutido, no qual a remoção foi maior nas fatias próximas ao anodo, condizendo com a maior ação da oxidação química.

Observou-se que os valores de CEE obtidos nos ensaios de EK ISCO nos reservatórios e na água intersticial das fatias de solo apresentaram valores bem mais elevados do que os ensaios de EK Limpo e EK, chegando a valores próximos a 165 mS/cm, enquanto os ensaios sem oxidante atingiram valores pouco acima de 40 mS/cm. Ou seja, a adição da solução oxidante de persulfato de sódio, nos dois tanques, aumenta a condutividade elétrica do eletrólito do sistema.

Os valores de potencial redox (Eh) apresentaram valores positivos na água dos reservatórios do anodo e valores negativos na água dos reservatórios catodo, com exceção do ensaio EK ISCO 1, que apresentou valor positivo de 121 mV. Este valor positivo não era esperado e é provável ter sofrido interferência da adição de persulfato no tanque do catodo, que foi adicionado para manter seu nível ao longo do ensaio. Este preenchimento ocorreu devido a um esbarrão no tanque que acarretou um pequeno vazamento para o transdutor.

O Eh positivo alto favorece espécies reduzidas e o Eh positivo baixo ou negativo favorece as espécies oxidadas. O anodo é onde ocorre a oxidação e no catodo a redução. Assim, de forma geral, os valores observados foram dentro do esperado, mesmos nos ensaios de EK em que foi observada a eletrosmose inversa.

Tabela 4.15. Parâmetros físico-químicos da água intersticial do solo e dos reservatórios após os ensaios EK Limpo, EK e EK ISCO.

AMOSTRA	Reservatório Anodo			Anodo			Meio Anodo			Meio Catodo			Catodo			Reservatório Catodo		
	pH	CEE (mS/cm)	Eh (mV)	pH	CEE (mS/cm)	Eh (mV)	pH	CEE (mS/cm)	Eh (mV)	pH	CEE (mS/cm)	Eh (mV)	pH	CEE (mS/cm)	Eh (mV)	pH	CEE (mS/cm)	Eh (mV)
EK Limpo 01	1,4	22,2	1185*	1,7	27,7	396*	2,1	18,8	359*	6,2	4,1	260*	11,8	9,9	-43*	12,8	40,3	-113*
EK Limpo 02	1,7	15,6	1178*	1,1	66,1	440*	1,8	20,6	393*	4,8	5,0	369*	11,5	4,8	-19*	12,6	28,4	-74*
EK 01	1,6	18,8	609*	1,8	16,5	418*	2,4	14,6	370*	5,5	4,4	291*	12,1	17,2	-80*	12,6	41,2	-122*
EK 02	1,6	19,6	561*	1,6	23,3	381*	2,8	11,1	300*	9,3	0,6	112*	11,7	6,7	-33*	12,6	42,3	-118*
EK ISCO 01	0,7	145,7	1219*	0,8	120,4	1103**	1,1	92,2	421*	1,4	56,4	388*	10,0	17,6	74*	12,8	89,9	121*
EK ISCO 02	0,8	163,6	1218**	0,8	120,7	773**	1,6	44,4	340**	3,5	27,6	272**	7,9	19,9	236	13,3	76	-37**
EK ISCO 03	0,7	148,3	1214**	0,9	99,5	442**	1,0	100,1	449**	1,4	61,7	386**	2,7	26,6	335**	12,9	88,3	-31**

Tabela 4.16. Parâmetros físico-químicos iniciais dos ensaios EK Limpo, EK e EK ISCO.

BRANCOS	Contaminação TPH (mg/kg)	pH	CEE (mS/cm)	Eh (mV)*
Solo Limpo	-	4,45	22,7	287*
Solo EK 01	7.255,1	4,89	23,6	310*
Solo EK 02	5.514,7	7,65	22,6	233*
Solo EK ISCO 1	2.900,4	7,57	23,1	219*
Solo EK ISCO 2	4.046,3	7,89	22,3	203*
Solo EK ISCO 3	2.310,3	7,70	22,2	224**
Água Destilada	-	5,17	8,34	299**
Solução de persulfato de sódio 0,42 M	-	1,71	67,6	1.009**

*Desvio padrão de +/- 15 mV.

** Desvio padrão de +/- 6 mV.

4.5. Resultados da caracterização mineralógica após ensaio EK ISCO

Foi realizada a análise da mineralogia através do D4/DRX em amostras de solo das fatias após o ensaio EK ISCO 3. Não foi possível analisar a fração argila de todas as fatias visto a pouca quantidade de amostra de solo, sendo analisada a fração argila apenas do catodo.

Todas as fatias do solo (anodo, meio anodo, meio catodo e catodo) apresentaram a presença dos mesmos minerais em sua composição. Na Figura 4.21 é mostrada a mineralogia da fatia do anodo e as demais encontram-se no anexo IX. Os gráficos da fração argila obtidos para a amostra do catodo também se encontram neste mesmo anexo.

Os minerais encontrados foram o quartzo, a caulinita, a muscovita, a illita, a gibbsita, a montmorilonita, a microlina, a albita e a gipsita. Ou seja, os mesmos que no do solo original mais a gipsita.

A gipsita é um sulfato hidratado de cálcio ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que é um mineral de cálcio, podendo ser incolor ou branco. Pode ser formado devido ao intemperismo ou através de reações na presença de enxofre. Como não foi encontrada a gipsita na caracterização do solo, infere-se que ela tenha se formado devido à adição da solução de persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) em reação com o cálcio contido no solo. No DRX, apenas a montmorilonita tem em sua composição o cálcio, porém o solo local é de origem flúvio marinha, podendo conter resíduos de conchas (Calcita e carbonato de cálcio). Assim, o que pode ter ocorrido é a adição do persulfato de sódio ter dissolvido o cálcio e através das reações eletroquímicas ter formado a gipsita.

A gipsita não é um contaminante e do ponto de vista ambiental não oferece risco ao meio ambiente. Do ponto de vista geotécnico, pode gerar alterações no meio, como a redução da condutividade hidráulica devido à presença do precipitado nos poros.

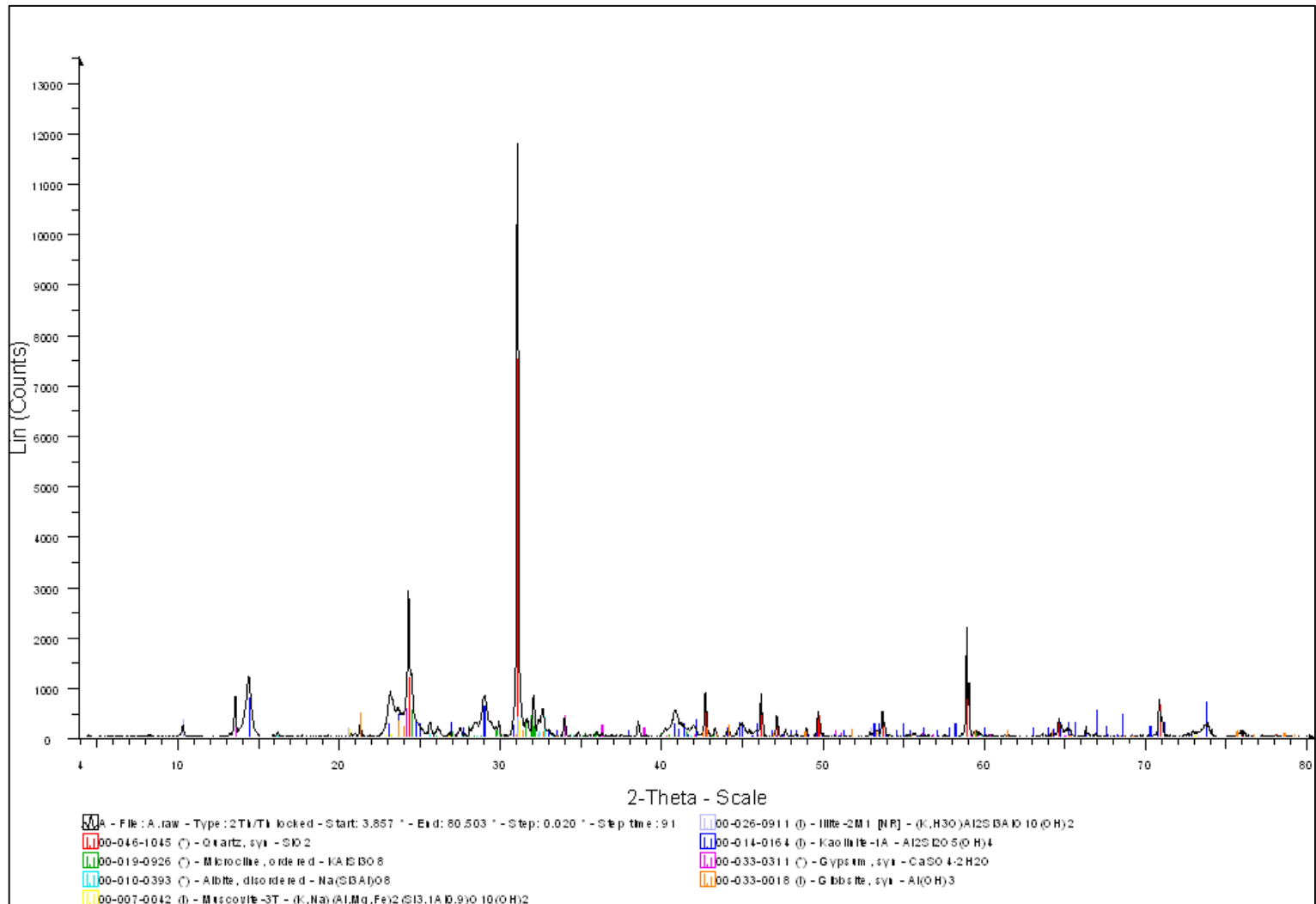


Figura 4.21. Espectros de DRX obtidos na fração total do solo do anodo pós ensaio EK ISCO 3.

4.6. Análise do TPH total dos ensaios de EK e EK ISCO

Os valores de TPH pós remediação EK e EK ISCO foram comparados ao valor inicial de contaminação da amostra correspondente, gerando resultado percentuais de descontaminação do solo. Os resultados das análises realizadas encontram-se na Tabela 4.17.

Os resultados das análises de TPH indicaram potencial de remoção do contaminante utilizando tanto a eletrocinética quanto a eletrocinética combinada com a oxidação química. É possível notar que as fatias próximas ao anodo tiveram maior remoção de contaminante em todos os ensaios, sendo esta diferença mais acentuada nos ensaios de EK ISCO. A maior remoção do lado do anodo pode ser atribuída ao fluxo eletrosmótico, sentido anodo-catodo, e/ou também a ação do oxidante, no caso dos ensaios EK ISCO.

Os ensaios de EK obtiveram remoção média em 64% em ambos os ensaios e os ensaios de EK ISCO 1 e EK ISCO 2 uma remoção média de 60% e 49%, respectivamente. Portanto, não houve grande diferença na remoção do contaminante entre os ensaios EK e EK ISCO, sendo os ensaios EK com resultados levemente melhores, no que diz respeito a média da remoção do contaminante no corpo de prova. Os ensaios EK ISCO 3 obtiveram valores finais superiores aos iniciais, não sendo possível e não havendo amostras suficientes para repetir as análises, os resultados da análise de TPH deste ensaio foi desconsiderado.

O esperado, visto trabalhos anteriores e os resultados dos ensaios unicamente de oxidação química realizados previamente, com resultados positivos, era que os ensaios combinados obtivessem resultados melhores, o que não ocorreu.

A questão da magnitude da contaminação pode ser levada em consideração, já que os ensaios de EK tiveram amostras com maior concentração de TPH total comparadas às amostras utilizadas nos ensaios de EK ISCO. O que pode ter ocorrido é que com valores muito elevados de TPH nas amostras de solo, uma parcela ainda tenha volatilizado de forma brusca quanto submetidos à eletrocinética, visto que este é um processo exotérmico e há aumento de temperatura. Como não houve controle dos gases, não é possível confirmar esta hipótese.

Tabela 4.17. Análises do TPH total das amostras de solo dos ensaios de EK e EK ISCO.

Ensaio	Tempo de remediação		TPH total (mg/kg)					Percentual de redução do TPH total após remediação (%)				
	dias	horas	Contaminação inicial	Pós Remediação				Anodo	Meio Anodo	Meio Catodo	Catodo	Média
				Anodo	Meio Anodo	Meio Catodo	Catodo					
EK 01	8	192	7.255	2.469	1.991	3.154	2.697	65,96	72,55	56,53	62,83	64,47
EK 02	8	192	5.515	1.535	2.123	2.132	1.972	72,16	61,50	61,33	64,24	64,81
EK ISCO 01	8	192	2.900	972	786	1.210	1.629	66,48	72,91	58,28	43,84	60,38
EK ISCO 02	8	192	4.046	1.993	1.091	2.040	3.149	50,73	73,04	49,58	22,18	48,88
EK ISCO 03	15	360	2.310	2.606	2.834	1.427	2.350	-	-	-	-	-

Foram observados aparentemente dois tipos de precipitado no reservatório e no tanque do catodo em todos os ensaios combinados de eletrocinética com a oxidação química, que pode estar fortemente relacionado à interferência no processo de descontaminação do solo nestes sistemas. Pode-se visualizar o precipitado na Figura 4.22.

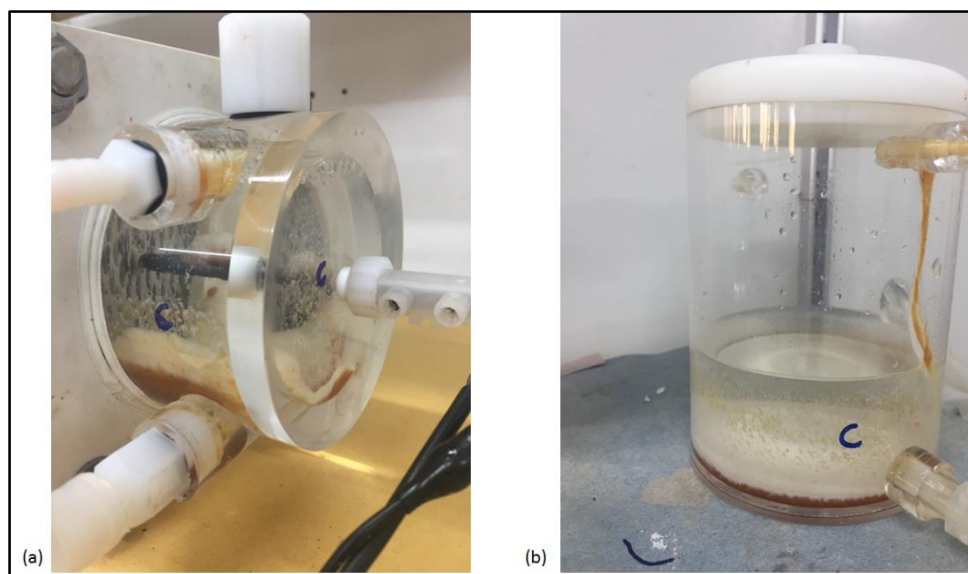


Figura 4.22. (a) Tanque catodo em ensaio EK ISCO. (b) Reservatório catodo em ensaio EK ISCO.

Não foi possível coletar amostras dos precipitados separadamente, sendo coletada uma única e pequena amostra com os precipitados juntos. O DRX desta amostra encontra-se na Figura 4.23.

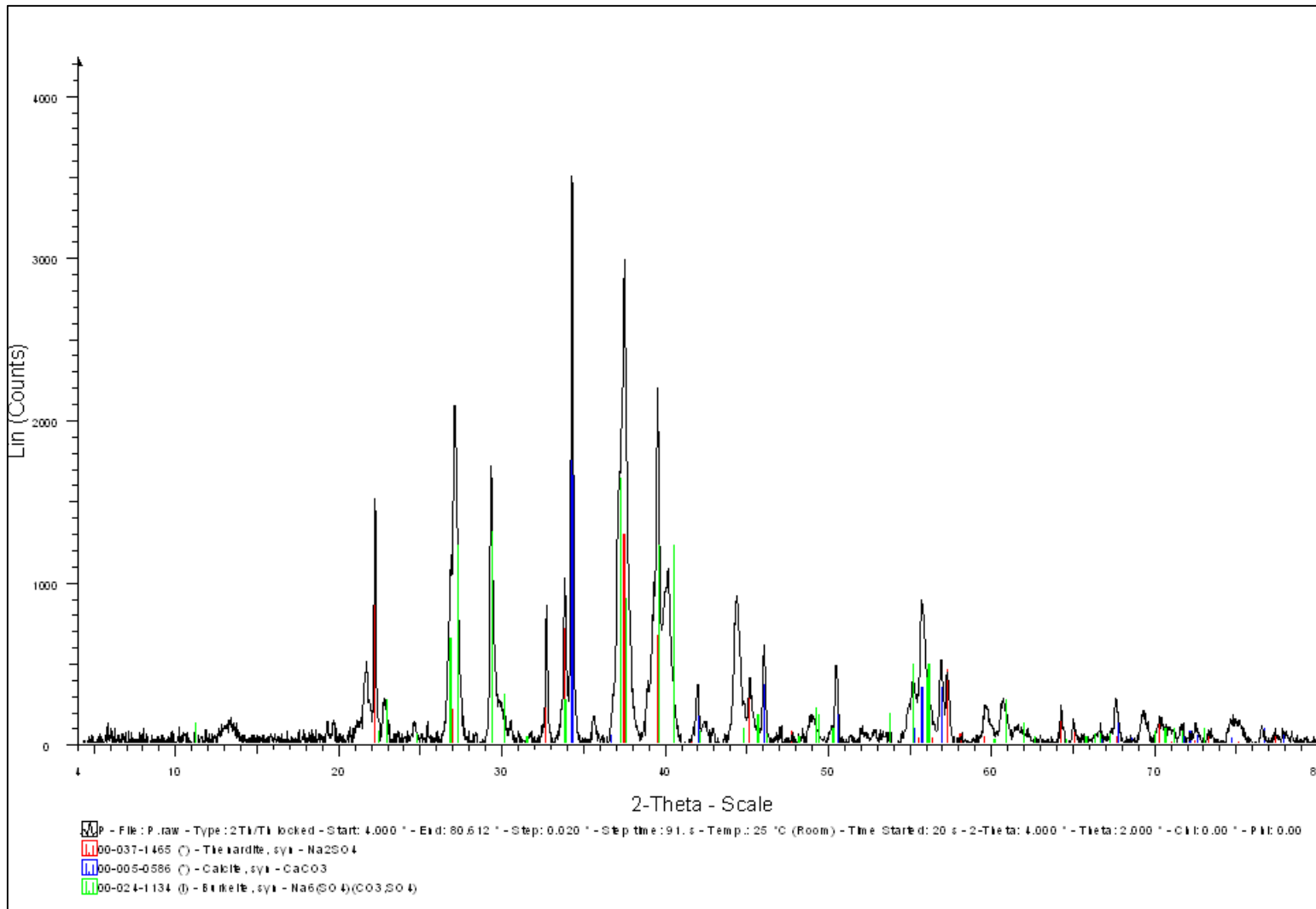


Figura 4.23. DRX da amostra dos precipitados observados no tanque e reservatório do catodo no pós ensaio EK ISCO 3.

Houve dificuldades na interpretação do DRX do precipitado, sendo necessárias outras análises complementares para identificar as substâncias formadas. Porém, foi possível identificar a presença de substâncias com cálcio e o sulfato de sódio.

Visto este resultado e confrontando-o com a diferença da mineralogia inicial e do pós EK ISCO 3 (formação da gipsita), com a resposta positiva dos ensaios de oxidação química com o persulfato de sódio (40 % de redução), nas diferenças dos parâmetros físico-químicos dos ensaios EK ISCO (bem menor CEE no tanque do catodo) e com o fato dos ensaios EK e EK ISCO não terem apresentado diferenças percentuais esperadas na eficiência de remoção de TPH, infere-se que a solução de persulfato de sódio, aplicada na eletrocinética, reagiu com substâncias presentes no solo, ocasionando a precipitação tanto da gipsita quanto do precipitado observado no catodo.

A formação dos precipitados através das reações eletroquímicas é provavelmente o principal fator de interferência no sistema EK ISCO para a remediação do TPH, mas outros fatores também podem ser levados em consideração:

- Como o solo é rico em ferro e sabe-se que este precipita em pH alcalino, pode-se suspeitar que o precipitado de cor alaranjada seja o ferro (pH catodo em torno de 11). Provavelmente possa ter formado compostos de ferro com características amorfas, não sendo identificado através do DRX. Em caso positivo, poderíamos relacionar isto com a pouca eficiência da oxidação química também, visto que o ferro funciona como catalisador dos processos químicos e conseqüentemente da degradação do contaminante.
- Nos ensaios de oxidação química, a curva de C/C_0 (Figura 4.10) ao longo do tempo do persulfato de sódio mostra que a redução do TPH ocorre de forma lenta no início, seguida de um intervalo de tempo no qual ocorre de forma acentuada e finalizando na tendência de estabilização. Assim, também pode-se inferir que talvez, dentro do sistema aplicado nestes ensaios, o tempo de 8 dias não foi suficiente para que ocorressem as reações de oxidação de forma acentuada, não sendo expressiva a descontaminação final.
- O ensaio de longa duração, EK ISCO 3, poderia ser útil para melhor análise dos resultados de remoção do TPH em tempo maior (15 dias). Infelizmente, os resultados obtidos através dos relatórios no laboratório externo ANATECH tiveram falhas, visto que a concentração de TPH após o ensaio não pode ser maior do que a da contaminação inicial, como apresentados na Tabela 4.17.

5. CONCLUSÕES

A partir das análises finais, pode-se ter as seguintes conclusões principais:

- Com relação aos parâmetros elétricos, os ensaios de EK-Limpo e EK apresentaram boas repetibilidade. De forma geral, os ensaios EK comparados com os de Carmo (2016) até 70 horas de ensaio, apresentaram tendências semelhantes, embora as magnitudes atingidas nem sempre próximas. Os ensaios de EK ISCO não apresentaram boa repetibilidade entre si até 192 horas de ensaio, sendo os ensaios EK ISCO 2 e EK ISCO 3 semelhantes entre si e divergindo com o EK ISCO 1. Todos os três ensaios tiveram muita oscilação em seus parâmetros, o que foi observado nos ensaios de Carmo (2016) também.
- A magnitude da contaminação de TPH influencia nas interações físico-químicas do solo com o contaminante e com a solução utilizada no sistema, influenciando também o fluxo eletrosmótico do sistema (magnitude e direção).
- A concentração e o oxidante utilizado na solução do sistema de remediação de eletrocinética combinada à oxidação química influencia no fluxo eletrosmótico, quando aplicado na Argila Sarapuú II, tanto na magnitude quanto na direção. A análise em bancada, antes de ser aplicado em campo, é interessante, visto que este fato pode ser utilizado para manipular o fluxo.
- O uso de diferentes oxidantes também influencia nos parâmetros físico-químicos da condutividade elétrica e potencial redox, visto que foram observadas divergências nos resultados desta pesquisa com os da pesquisa realizada por Carmo (2016) utilizando solo do mesmo local e contaminados com hidrocarbonetos do petróleo, com outro oxidante e outra concentração.
- Tanto na pesquisa de Carmo (2016) quanto na de Silveira (2016), os fenômenos associados à eletrocinética e à oxidação química demonstraram potencial para degradação do contaminante alvo. Porém, em ambas, a oxidação química apresentou maior potencial de degradação do contaminante em relação à eletrocinética. Na presente pesquisa, foi possível avaliar positivamente também o potencial de oxidação química com o uso do persulfato (ensaios de oxidação química) e o potencial da eletrocinética (ensaios EK) na degradação do TPH. Porém, os ensaios combinados deste trabalho não demonstraram maior redução de TPH em comparação aos ensaios de EK.

- Os ensaios unicamente de oxidação química obtiveram, em seu máximo tempo de agitação, cerca de 40% de remoção do TPH. Os ensaios unicamente de eletrocinética obtiveram cerca de 64% de remoção média para os dois ensaios. Não é possível comparar a eficiência de forma direta, visto a intenção e as metodologias diferentes utilizadas. Contudo, esperava-se que os resultados de degradação do EK ISCO, que foi cerca de 60% e 49%, fossem superiores aos do EK (64%), visto que haveria a remoção através dos fenômenos associados a processos eletrocinéticos e aos químicos.
- Foi realizado o DRX das fatias de solo do EK ISCO 3 após o ensaio e constatou-se que foi formada a gipsita devido às reações decorrentes da eletrocinética combinada à solução oxidante e elementos presentes na amostra de solo. Também foi gerado um precipitado no tanque e reservatório do catodo que foi submetido ao DRX. Houve dificuldade na identificação de todos os elementos presentes, porém pode-se constatar a presença de elementos com cálcio e sulfato de sódio. Supõe-se que o principal motivo dos ensaios EK ISCO não apresentarem resultados superiores aos ensaios EK seja devido às reações eletroquímicas geradas no sistema, quando adicionada a solução de persulfato de sódio, que formaram estes precipitados (tanto a gipsita quanto os observados no catodo), dificultando a formação dos radicais sulfato, principais responsáveis pela degradação do TPH.

Embora os ensaios de EK ISCO e EK não tenham apresentado diferenças significativas em seus potenciais de descontaminação, ambos apresentaram valores elevados de remoção do TPH em comparação aos ensaios de Carmo (2016). A autora obteve o melhor resultado de descontaminação em seu ensaio de longa duração, 240 horas (10 dias), mesmo utilizando sua solução oxidante com menor concentração (0,1 M em relação a 1,33 M), obtendo cerca de 47% de remoção média do contaminante. Os ensaios de EK e EK ISCO deste trabalho foram realizados em 192 horas (8 dias) e todos obtiveram cerca de 15% a mais de remoção. Neste caso, não há como comparar o uso dos diferentes oxidantes, porém pode-se mencionar a capacidade de remoção de TPH através da eletrocinética em ambientes com grande concentração deste contaminante (maior que 2.000 mg/kg). A quantidade pós EK de TPH dos ensaios ficou próxima à faixa da contaminação inicial de Carmo (2016), que foi de 700 a 1.700 mg/kg.

Os ensaios de EK ISCO tiveram muitas variáveis não totalmente compreendidas, não se podendo concluir de fato que os ensaios EK ISCO com o persulfato de sódio não

obtenham resultados melhores do que os ensaios unicamente eletrocinéticos. Isto sugere que talvez, com alguns ajustes, os valores de remoção de EK ISCO podem ser mais satisfatórios com o uso do persulfato de sódio.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Para a realização de trabalhos futuros as seguintes recomendações são pertinentes:

- Repetir ensaios de EK ISCO com solução de persulfato de sódio a 0,42 M com tempo de 15 dias e, a depender dos resultados, em tempo maior também.
- Realizar ensaios de oxidação química em tempo maior e verificar a solução oxidante remanescente, para analisar de melhor forma o potencial de degradação do TPH do solo a partir do persulfato de sódio e possível excesso deste oxidante no sistema.
- Realizar ensaios de EK ISCO com o persulfato de sódio em diferentes concentrações, tanto maiores quanto menores, mantendo os outros parâmetros, para analisar os resultados de degradação e observar se também haverá o precipitado notado no reservatório do catodo. O precipitado também pode estar sendo gerado pelo excesso de oxidante. Havendo o precipitado, buscar metodologias para analisar a composição mineralógica/química deste, para melhor compreensão das reações eletroquímicas desencadeadas no sistema.
- Fazer análise de DRX nas fatias de solo dos ensaios unicamente de eletrocinética, para observar se também há alguma diferença. E fazer a análise de Fluorescência de Raio X (FRX) na amostra de solo natural, pós EK e pós EK ISCO para análise de possíveis materiais amorfos, principalmente o ferro.
- Analisar os efeitos da temperatura, tanto nos ensaios de EK quanto nos ensaios de EK ISCO, visto que ambos os processos são exotérmicos. Os ensaios foram conduzidos em ambiente com temperatura controlada e tendo em vista que este solo é proveniente de ambientes tropicais, com temperatura acima de 25° C, seria interessante fazer ensaios sem esse controle ou simular uma temperatura maior.
- Buscar metodologias ou meios de padronizar a magnitude de contaminação das amostras de solo a serem utilizadas tanto nos ensaios de EK quanto nos

ensaios de EK ISCO e analisar os efeitos dos tratamentos (EK e EK ISCO) em amostras com magnitudes mais altas e mais baixas.

- É interessante buscar a composição real do contaminante utilizado ou utilizar óleo diesel proveniente do CENPES para melhor interpretar ou eliminar as interferências de possíveis aditivos nos combustíveis fornecidos nos postos de gasolina comerciais.

REFERÊNCIAS

- ALSHAWABKEH, A. N.; BRICKA, R. M., 2000, “*Basics and Applications of Electrokinetic Remediation*”, Remediation Engineering of Contaminated Soils, pp. 95-111.
- ANDA, 2004, Interpretação de análise de solo – Conceitos e aplicações. In: Boletim técnico nº2.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999, *Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH)*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- BOCOS, E.; COSTAS, C.F.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M.A., 2015, “*Removal of PAHs and Pesticides from Polluted Soils by Enhanced Electrokinetic-Fenton Treatment*”, Chemosphere, v.125, pp.168-174.
- BOSCOV, M. E. B., 2012, *Geotecnia Ambiental*. 1ª reimpressão. São Paulo, Oficina de Textos.
- BRANCO, J. E. S. C., 1978, *Estudo da Eletro-osmose em Solos Finos*. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEC/COPPE. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CAMESELLE, C., REDDY, K. R., 2012, “*Development and enhancement of electroosmotic flow for the removal of contaminants from soils*”, Electrochimica Acta, vol. 86.
- CARMO, C. O., 2016, *Aplicação de Técnica Eletrocinética Combinada com Oxidação Química em Laboratório para Remediação de solo Argiloso Contaminado com Óleo Diesel*. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEC/COPPE. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CASTRO, D. N. B., 2010, *Estudo em Modelo Físico 1D e 3D de Remediação Eletrocinética com Uso de Tensoativo em Solo Argiloso Contaminado com Óleo Cru*. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – PEC/COPPE. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CETESB, 2016, *Sistema de Licenciamento de Postos. IV – Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC)*.
- CONAMA nº 18:1986 – *Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE*.
- CUNHA, T. J.; MENDES, A. M. S.; GIONGO, V., 2015, *capítulo 9 - Matéria Orgânica do solo*. Embrapa seminário. <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/137613/1/Tony-2015.pdf> (Acessado em março de 2018)

DENG, D.; LIN, X.; OU, J.; WANG, Z.; LI, S.; DENG, M.; SHU, Y., 2015, “Efficient chemical oxidation of high levels of soil-sorbed phenanthrene by ultrasound induced, thermally activated persulfate”, *Chemical Engineering Journal*, v.265, pp.176-183.

DEOTTI, L.O.G., 2005, *Controle de pH na Técnica de Biorremediação Eletrocinética*. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – PEC/COPPE. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DNER-ME 093/94 – Solos – *Determinação da Densidade Real*.

Dutch Soil Remediation Circular, 2013.

EMBRAPA, 2011, *Manual de Métodos de Análise de Solo*, 2ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos.

FABRIS, C. M., 2016, *Análise dos parâmetros geotécnicos, físico-químicos e elétricos de dois solos caulíníticos após ensaios eletrocinéticos*. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEC/COPPE. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FAN, G.; CANG, L.; FANG, G.; QIN, W.; GE, L.; ZHOU, D., 2014, “Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soil: Effect of injection spot”, *Chemosphere*, v. 117, pp. 410 – 418.

FAN, G.; CANG, L.; GOMES, H. I.; ZHOU, D., 2016, “Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soils: ffect of different activation methods”, *Chemosphere*, v. 144, pp. 138 – 147.

FAVERO, M.; FREITAS, J. G.; FURQUIM, S. A. C.; SOUSA, J.; GODKE, L. M., 2017, “Efeitos da Oxidação por Persulfato nas Propriedades do Latossolo Vermelho”, XIX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.

FERNANDES, H. G., 2014, *Aplicação do Na₂S₂O₈, H₂O₂ e ferro na remediação de solos (latossolo e areai distrófica) contaminados com óleo diesel*. Dissertação de M.Sc., Universidade do Rio Grande no Norte. Natal, RN, Brasil.

FERRARESE, E.; ANDREOTTOLA, G.; PREA, I. A., 2008, “Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, v.152, pp. 128-139.

GARCIA, J.F.S., 2017, *Aplicação da Eletrocinética em um Solo Tropical: Análise da Influência da Mineralogia Sobre o Fluxo Eletrosmótico*. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEC/COPPE. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HULING, S. G.; PIVETZ, B. E., (2006), *Engeeniring Issue In Situ Chemical Oxidation*. U.S.EPA.

ITRC. Interstate Technology Regulatory Council, 2005, *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Gorundwater.*, 2 ed. Washington, DC, ITRC ISCO Team.

JANUZZI, G. M. F., 2009, *Caracterização do Depósito de Solo Mole de Sarapuí II Através de Ensaio de Campo*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro -PEC/COPPE. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

KAIPPER, B. I. A., 2013, *Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel*. Tese de D. Sc., Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, Brasil.

KLEIN, C.; DUTROW, B., 2012, *Manual de Ciência dos Minerais*, tradução e revisão técnica Rualdo Menegat, 23ª ed. Porto Alegre, RS, Brasil. Bookman.

LIMA, A. T.; HOFMANN, A.; REYNOLDS, D.; PTACEK, C.J.; VAN CAPPELLEN, P.; OTTOSEN, L.M.; PAMUKCU, S.; ALSHAWABEKH, A.; O'CARROLL, D.M.; RIIS, C.; COX, E.; GENT, D.B.; LANDIS, R.; WANG, J.; CHOWDHURY, A.I.A.; SECORD, E.L.; SANCHEZ-HACHAIR, A., 2017, "Environmental Electrokinetics for a sustainable subsurface", *Chemosphere*, v.181, pp. 122-133.

LIMA, J.T., 2013, *Modelagem Numérico-Experimental do Transporte de Íons por Eletrocinética no Solo*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – PEC/COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MITCHELL, J.K., 1976, *Fundamentals of Soil Behavior*, 1º ed., Nova York, John Wiley & Sons.

MITCHELL, J.K.; SOGA, K., 2005, *Fundamentals of Soil Behavior*. 3 ed. New Jersey, John Wiley & Sons.

NBR 6457: 1986 – Amostras de Solo – *Preparação para Ensaio de Compactação e Ensaio de Caracterização*.

NBR 6459: 1984 – Solo – *Determinação do Limite de Liquidez*.

NBR 7180: 1984 – Solo – *Determinação do Limite de Plasticidade*.

NBR 7181: 1984 – Solo – *Análise Granulométrica*.

NISHIWAKI, J.; KAWABE, Y.; SAKAMOTO, Y.; KOMAI, T.; ZHANG, M., 2010, "Volatilization Properties of Gasoline Components in Soils", *Environ Earth Sci*, 63:87-95.

OLIVEIRA, F. C.; FREITAS, J. G.; FURQUIM, S. A. C.; ROLLO, R. M.; THOMSON, N. R.; ALLEONI, L. R. R.; NASCIMENTO, C. A. O., 2016, "Persulfate Interaction with Tropical Soils", *Water Air Soil Pollut*, pp: 227-343.

PAZOS, M.; ALCÁBAR, M.T.; ROSALES, E., 2011, "Híbrido Technologies for the Remediation of Diesel Fuel Polluted Soil", *Chemical Engineering Technology*, v.12, pp. 2077-2082.

PAZOS, M.; IGLESIAS, O.; GÓMEZ, J.; ROSALES, E.; SANROMÁN, M.A., 2013, "Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic-Fenton technology", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, pp. 932 – 937.

- PINTO, C. S., 2006, *Curso Básico de Mecânica dos Solos*. 3ª edição. São Paulo. Oficina de Textos.
- REDDY, K. R.; CAMESELLE, C., 2009, *Electrochemical Remediations Technologies for Polluted Soils, Sediments and Geoundwater*. New Jersey, John Wiley & Sons.
- REZENDE, I. F., 2015, *Modelagem dos fluxos de água por gradiente térmico e por eletro – osmose associados aos eletrodos de aterramento*. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEC/COPPE. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- RIVAS, F.J., 2006, “Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments”, *Journal of Hazardous Materials*, v. B138, pp.234-251.
- SCHMIDT, C. A. B., 2004, *Aplicação da técnica eletrocinética em laboratório a dois tipos de solos argilosos*. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEC/COPPE. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SHALABI, E. W. A., 2014, *Modeling the Effect of Injecting Low Salinity Water on Oil Recovery From Carbonate Reservoirs*. In: https://play.google.com/store/books/details?id=Y_oibQAAQBAJ&rdid=book-Y_oibQAAQBAJ&rdot=1&source=gbs_vpt_read&pcampaignid=books_booksearch_via_wport (Acessado em janeiro 2018)
- SHERWOOD, M.K.; CASSIDY, D.P., 2014, “Modified oxidation of diesel fuel in arctic soils in organic matter and iron”, *Chemosphere*, v.113, pp.56061.
- SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; SIMPKIN, T. J., 2011, *In situ chemical oxidation for groundwater remediation*. New York, Springer Science + Business Media.
- SILVEIRA, A. J. P. M., 2009, *Estudo em modelo físico 2D de biorremediação eletrocinética de solo argiloso contaminado com óleo de produção*. Tese D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEC/COPPE. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVEIRA, L. P. M., 2016, “Oxidação química e eletrocinese na remediação de LNAPL em laotossolo vermelho”. Dissertação de M. Sc., Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- SOUZA, A. A. C., 2001, *Investigação Geoambiental em Solos Argilosos Contaminados por Resíduo de Petróleo*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – PEC/COPPE. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SUTHERSAN, S. S., 1999, *Remediation Engineering Design Concepts*. U.S., CRC Lewis Publishers.

TSAI, T.; SAH, J.; KAO, C. M., 2010, “*Application of iron electrode corrosion enhanced electrokinetic-Fenton oxidation to remediate diesel contaminated soils: A laboratory feasibility study*”, Journal of Hydrology, v.380, pp.4-13.

USEPA 3550C:2007 – *Ultrasonic extration*.

WATTS,R. J.; TELL,A.L., 2005, “*Chemistry of modified Fenton’s reagent (catalyzed H₂O₂ propagations –CHP) for in situ soil and groundwater remediation*”, Journal of Environmental Engineering, v.131, pp. 612-622.

YANG, G. C. C.; YEH, C., 2011, “ *Enhanced nano – Fe₃O₄/S₂O₈²⁻ oxidation of trichloroethylene in a clayey soil by electrokinetics*”, Separation and Purification Technology, v.79, pp. 264-271.

YEN, C.H.; CHEN, K. F.; KAO, C. M.; LIANG, S. H.; CHEN, T. Y., 2011, “*Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants*”, Journal of Hazardous Materials, v.186, pp. 2097-2102.

YEUNG, A.T.; GU, Y. Y., 2011, “*A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils*”, Journal of Hazardous Materials, v.195, pp. 11-29.

YONG, R.N.; WARKEMTIN, B.P.; PHASUNGCHEWIT, Y. et al., 1990, “*Buffer Capacity and Lead Retention in Some Clay Minerals*”, Water, Air and Soil Pollution, v.53, pp. 53-67.

ZHAO, D.; LIAO, X.; YAN, X.; HULING, S. G.; CHAI, T.; TAO, H., 2013, “*Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil*”, Journal of Hazardous Materials, v.254-255, pp. 228 – 235.

www.cetem.gov.br/ (Acessado em Outubro de 2016)

<http://www.lce.esalq.usp.br/progs.html> (Acessado em Novembro de 2016)

<http://www.petrobras.com.br> (Acessado em Janeiro de 2017)

<http://www.inmetro.gov.br/laboratorios/rble> (Acessado janeiro de 2017)

ANEXO I – ESTIMATIVA DA QUANTIDADE DE SOLO COLETADO

Estimativa da quantidade de solo coletado

Tabela 1. Dados célula eletrocinética

Diâmetro (cm)	7,25
Comprimento antigo (cm)	14,6
Comprimento novo (cm)	25
Volume célula antiga (cm ³)	602
Volume célula nova (cm ³)	1032

Tabela 2. Estimativa da massa seca de solo para a pesquisa

Número de ensaios estimado	15
peso específico dos grãos (Ys)	2,25
peso específico seco (Yd) (g/cm ³)	0,58 *
índice de vazios (e)	2,877 *
porosidade (n)	0,66 *
Massa seca ensaios (Mseca) (g)	598,596
Massa seca total (Mts) (g)	8.979
Massa seca ensaios total (Mts) (kg)	8,98
Massa seca complementos (kg)	6
Massa seca caracterização (kg)	3
Massa seca total(Mt) (kg)	17,98

* média dos 9 experimentos CASTRO (2010)

Tabela 3. Estimativa de massa úmida de solo a ser coletada em campo

Umidade natural do solo (w) (%)	187,5 *
Massa seca total (Mts) (kg)	17,98
Massa úmida total (Mumida) (kg)	51,69
TOTAL MASSA SOLO (kg)	78
TOTAL MASSA SOLO COM MARGEM 10% (kg)	85,29

*Dado utilizado por CARMO (2016)

ANEXO II – RETIRADA DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

Retirada da Matéria Orgânica do Solo

- 50 g de amostra de solo seco passados na peneira de abertura 0,149 mm (#100), divididos em 2 porções, cada uma com 25 g de amostra.
- Adicionar 40 ml de solução tampão pH 5,5 em cada porção.
- Deixar em repouso por meia hora. Centrifugar e jogar fora o líquido.
- Passar cada porção para um béquer de 600 ml (forma alta) e colocar aos poucos 30 ml de H₂O₂ 30% (Peridrol) em cada béquer.
- Deixar cinco minutos no ultrassom. Deixar em repouso por uma noite tampado com vidro relógio.
- No dia seguinte, deixar no banho maria em temperatura de 70-80 °C dentro do béquer (não ultrapassar essa temperatura para não alterar os argilominerais). Mexer sempre e deixar secando, colocando água destilada de vez em quando para não secar totalmente. Pode ser adicionada uma pequena quantidade de H₂O₂ 30% (5 ml, aos poucos), caso necessário. Fazer isso conforme a necessidade, fora do banho maria, até o solo apresentar uma cor mais clara e constante (leva um dia inteiro ou dois dias).
- Deixar o solo terminando de secar na temperatura ambiente ou em estufa de 40°C.

Após o procedimento, determinar o Teor de Matéria Orgânica (TMO) para verificar.

ANEXO III – SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA DO SOLO

Separação da fração argila do solo

- 1) Pesar 50 g de amostra de solo seco em béquer de 250 ml de polietileno.
- 2) Colocar 10ml de NaOH 0,5N, 100ml de H₂O destilada e agitar com bastão de vidro durante 2 minutos.
- 3) Deixar em repouso por 1 noite.
- 4) No dia seguinte, agitar com o bastão, deixar 2 min no ultrassom e transferir para coqueteleira com o auxílio de 200 ml de H₂O destilada. Deixar agitando por 15 minutos.
- 5) Passar pela peneira de abertura 0,053 mm (# 270) ou a mais próxima, lavando um pouco com o auxílio de um pissete com H₂O destilada. (Cuidado para não colocar mais do que 500 ml).
- 6) Transferir o que passou pela peneira para proveta de 1000 ml, onde se fez um risco 20 cm abaixo da marca dos 1000 ml.
- 7) Completar o volume da proveta (1000 ml) com água destilada, agitar com agitador próprio por 2 minutos e deixar 24 h em repouso absoluto em lugar alto.
- 8) Recolher o líquido até a marca feita, com o auxílio de um tubo plástico (sifonar) em frasco de 2000 ml.
- 9) Colocar 10 ml de HCl 1N, agitar para flocular e retirar o excesso de H₂O límpida.
- 10) Centrifugar a mistura argila/ H₂O usando sempre o mesmo tubo, para acumular toda a argila nele (jogar fora o sobrenadante).
- 11) Lavar com H₂O destilada mexendo bastante com o bastão, desgrudando a argila do fundo e das paredes para centrifugar novamente. Repetir a operação até a amostra dispersar (a água ficar turva).
- 12) Retirar a argila do tubo e guardá-la em pote de filme.

OBS.: Fazer etapa 7 e 8 umas 2 ou 3 vezes para obter bastante argila, só então prosseguir.

ANEXO IV – ANÁLISE DA CAPACIDADE TAMPÃO

Análise da Capacidade Tampão

De forma simplificada, consiste na adição de volumes de concentrações conhecidas de um ácido forte e de uma base forte e no registro das variações de pH correspondentes.

- Utilizar soluções de ácido nítrico (HNO_3) e de hidróxido de sódio (NaOH), preparadas em tubos Falcon, nas concentrações de 0,01M a 0,2M, a partir de uma solução 1M, como demonstrado abaixo:

$$1\text{M} \times V1 = 0,01 \times 40 \text{ mL} ; v1 = 0,4 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V2 = 0,02 \times 40 \text{ mL} ; v2 = 0,8 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V3 = 0,03 \times 40 \text{ mL} ; v3 = 1,2 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V4 = 0,04 \times 40 \text{ mL} ; v4 = 1,6 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V5 = 0,05 \times 40 \text{ mL} ; v5 = 2,0 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V6 = 0,06 \times 40 \text{ mL} ; v6 = 2,4 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V7 = 0,07 \times 40 \text{ mL} ; v7 = 2,8 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V8 = 0,08 \times 40 \text{ mL} ; v8 = 3,2 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V9 = 0,09 \times 40 \text{ mL} ; v9 = 3,6 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V10 = 0,10 \times 40 \text{ mL} ; v10 = 4,0 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V11 = 0,11 \times 40 \text{ mL} ; v11 = 4,4 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V12 = 0,12 \times 40 \text{ mL} ; v12 = 4,8 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V13 = 0,13 \times 40 \text{ mL} ; v13 = 5,2 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V14 = 0,14 \times 40 \text{ mL} ; v14 = 5,6 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V15 = 0,15 \times 40 \text{ mL} ; v15 = 6,0 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V16 = 0,16 \times 40 \text{ mL} ; v16 = 6,4 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V17 = 0,17 \times 40 \text{ mL} ; v17 = 6,8 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V18 = 0,18 \times 40 \text{ mL} ; v18 = 7,2 \text{ mL}$$

$$1\text{M} \times V19 = 0,19 \times 40 \text{ mL} ; v19 = 7,6 \text{ mL}$$

$$1M \times V_{20} = 0,20 \times 40 \text{ mL}; v_{20} = 8,0 \text{ mL}$$

Fazer para HNO_3 e para NaOH (40 tubos no total). Os tubos devem ser completados com água deionizada até a marca de 40 mL, identificando a solução (numerar de 1 a 40).

- Registrar os valores de pH das soluções (branco);
- Pesar 4g de solo seco em outros 40 tubos, identificá-los (1 a 40), e verter as soluções respectivas fabricadas (proporção 1:10).
- Colocar no agitador por 24h.
- Centrifugar os tubos e ler o pH do sobrenadante (final).

Devido às proporções de solução utilizadas, as quantidades de ácido ou base adicionadas ao solo variaram entre 0, 10, 20, ... a 200 centimol (cmol) de H^+ ou OH^- por quilo de solo seco. Os dados dos pH, tanto do branco quanto do sobrenadante, devem ser plotados em um gráfico, no eixo das ordenadas, em correspondência à quantidade de ácido ou base referente. A capacidade tampão é obtida na análise do comportamento da variação do pH da curva do branco e da leitura do sobrenadante apresentada neste gráfico.

Esta metodologia, como mencionado, foi baseada em Yong (1990), que realizou este procedimento descrito somente para analisar a capacidade de um solo tamponar soluções ácidas, também com o ácido nítrico. Para análise da capacidade de um solo tamponar soluções básicas, adotou-se o mesmo procedimento, porém utilizando o hidróxido de sódio para as soluções básicas.

ANEXO V – Ensaio de oxidação química no óleo diesel

Metodologia do ensaio de oxidação química no óleo diesel

A análise de oxidação química foi realizada em triplicata, nos tempos de 15, 30 e 60 minutos de agitação, com um branco para cada tempo.

- Foi realizada a leitura inicial do TPH no óleo diesel através da medição com infravermelho, utilizando o equipamento InfraCal 2 Analyzer, Model ATR-SP, da WILKS.
- Em cada erlenmeyer foi colocado 2 g de óleo diesel e 100 mL de solução oxidante na concentração de análise desejada. Para o branco, foi adicionado 100 mL de água destilada no lugar da solução oxidante. Os erlenmeyer com oxidante foram cobertos com papel alumínio para evitar a fotodegradação do oxidante.
- Os erlenmeyer eram agitados no agitador orbital a 220 RPM para o tempo estipulado (15, 30 e 60 minutos). Depois eram utilizados para a leitura do TPH remanescente na solução.
- A extração do TPH para a análise foi realizada com o solvente hexano na proporção de 1:10 (para 100mL de solução acrescentou-se 10 mL de hexano). Este era agitado em balão de separação por 2 minutos. A água era descartada e o hexano era filtrado em papel filtro com sulfato de sódio (para tirar água remanescente) e usado para analisar o TPH, no mesmo equipamento InfraCal 2 Analyzer Model ATR-SP em que o TPH inicial foi analisado.

Observações:

Para a solução com o peróxido de hidrogênio, além do oxidante foi adicionado solução ferrosa para que a concentração ficasse em 298mg/100mL (reagente Fenton).

Foram testadas concentrações de 0,09 M, 0,42M e 0,73 M para os ensaios de solução de peróxido de hidrogênio e as concentrações de 0,42 M e 0,76 M para o persulfato de sódio e não foi observada a degradação do TPH em nenhum dos casos e tempos de agitação da mistura.

**ANEXO VI – MÉTODO DO PREPARO DO SOLO E PROCEDIMENTOS DOS
ENSAIOS DE OXIDAÇÃO QUÍMICA**

Preparo do solo e procedimentos do ensaio de oxidação química

- Secar amostra de solo contaminado em estufa a 40°C, destorroar e passar na peneira de abertura 0,42 mm (#40).
- Fazer leitura inicial da contaminação do TPH da amostra.
- Colocar 15 g de solo seco em cada erlenmeyer junto com 100 mL de solução oxidante a $4,2 \times 10^{-1}$ mol/L, ou seja, para o peróxido de hidrogênio a concentração será de 1,4 % (m/m) e para o persulfato de sódio igual a 10% (m/m). Para o branco, colocar 100 mL de água deionizada.
- Cobrir os erlenmeyer com papel alumínio para evitar a fotodegradação do oxidante.
- Deixar agitando no agitador orbital a 220 RPM para o tempo estipulado.
- Filtrar a vácuo a solução e colocar o solo retido no papel filtro em uma cápsula, devidamente identificada, e novamente secar o solo em estufa a 40°C.
- Com o solo seco, novamente destorroar e passar na peneira #40 para fazer a leitura da quantidade de TPH remanescente no solo.

Observações:

- 1) A partir da revisão bibliográfica dos trabalhos realizados com o persulfato de sódio, decidiu-se testar a concentração de 0,42 M ou 10% (m/m) na argila Sarapuí II adotando o procedimento descrito neste anexo. Visto a boa resposta obtida e que o valor correspondente de peróxido de hidrogênio estava dentro da faixa testada por Carmo (2016) na argila Sarapuí II (0,1 M e 1,33 M), foi adotado este valor para os ensaios de oxidação química. O critério foi usar a mesma concentração molar para os dois oxidantes.
- 2) A metodologia de leitura do TPH foi através da medição com infravermelho, utilizando o equipamento InfraCal 2 Analyzer, Model ATR-SP, da WILKS, utilizando o hexano como solvente na mesma proporção do solo (utilizou-se 5g de solo e 5mL de solvente).
- 3) Foi decidido secar a amostra de solo para a leitura do TPH pois o equipamento não apresentou boa resposta quando o solo estava úmido. O branco mostrou que o TPH inicial do solo seco contaminado comparado ao TPH após o ensaio, também no solo seco, não sofreu perdas significativas, ou seja, o processo de secar o solo não alterou a análise da oxidação química.

**ANEXO VII – VALORES DE TPH MEDIDOS NOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO
QUÍMICA**

Valores de TPH medidos nos ensaios de oxidação química

Tabela 1. Média dos valores de TPH medidos nos ensaios de oxidação química e seus desvios padrões

	Leituras Absolutas do TPH					
	Oxidação com Peróxido de Hidrogênio (ppm)	Desvio padrão do peróxido de hidrogênio	Oxidação com Persulfato de Sódio (ppm)	Desvio padrão do persulfato de sódio	Branco (ppm)	Desvio padrão do branco
Inicial	3.487,80	99,40	4.965,50	29,25	3.487,80	99,40
Agitação 15 minutos	3.114,77	53,76	4.199,83	37,22	3.402,73	20,22
Agitação 30 minutos	3.095,73	68,18	3.103,13	48,58	3.448,00	239,25
Agitação 60 minutos	2.794,47	11,36	2.843,00	79,75	3.418,75	48,75

ANEXO VIII – Gráficos dos parâmetros elétricos dos ensaios de EK-Fenton modificado realizados por CARMO (2016).

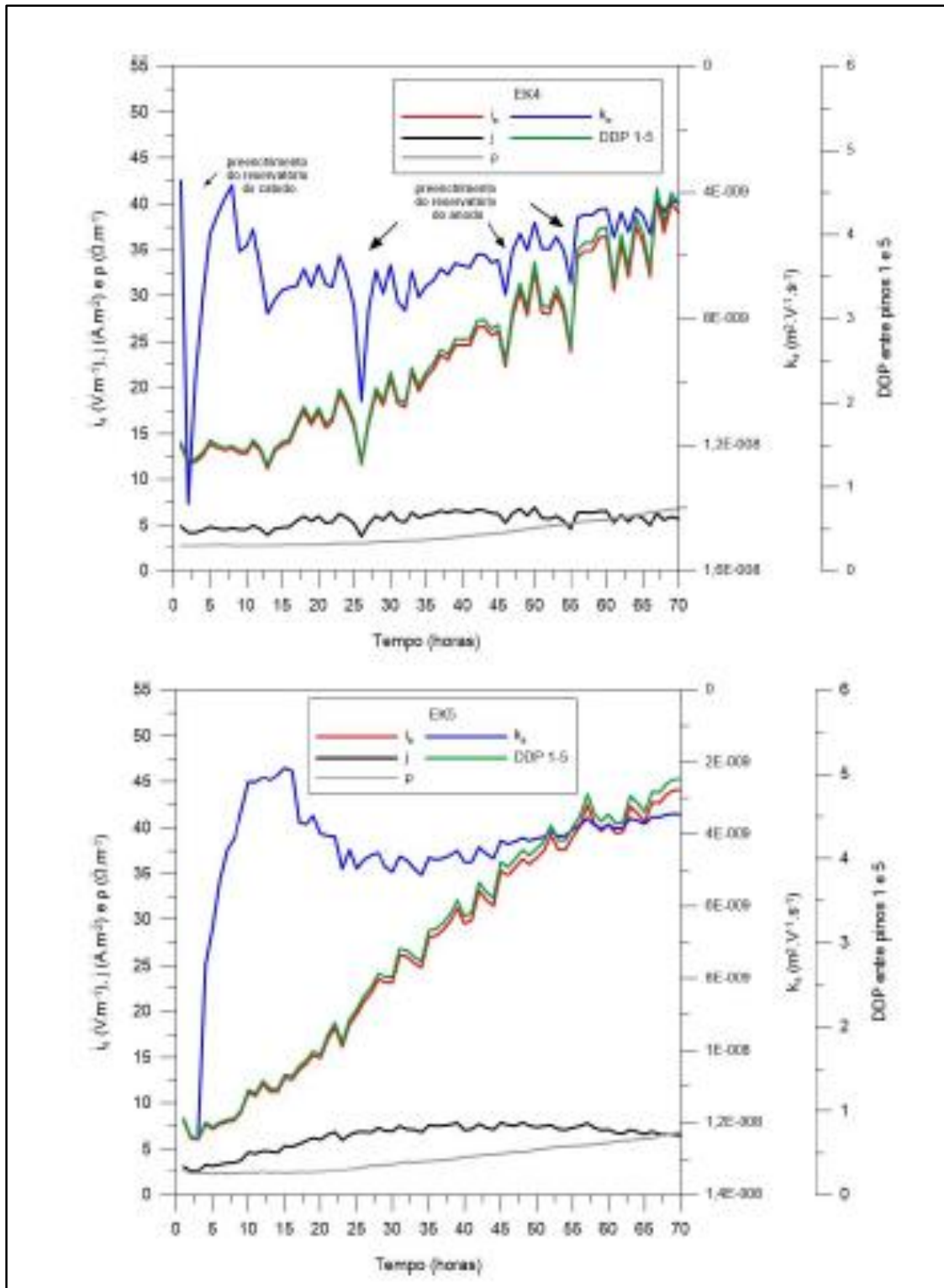


Figura 1. Parâmetros elétricos calculados - Ensaio EK4 e EK5 (EK-Fenton modificado com solução de peróxido de hidrogênio a 0,1 M Fonte: CARMO (2016)).

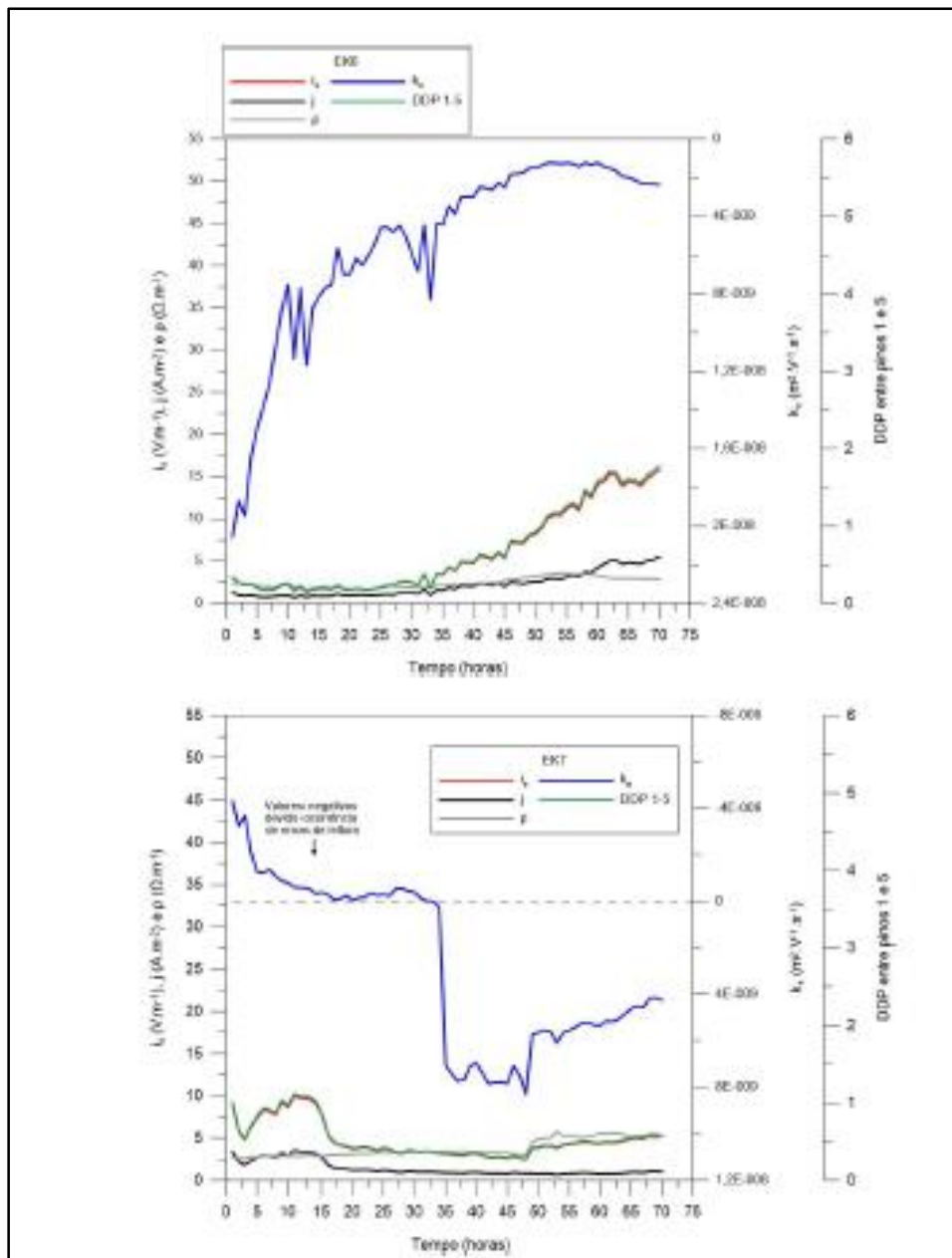


Figura 2. Parâmetros elétricos calculados - Ensaios EK6 e EK7 (EK-Fenton modificado com solução do peróxido de hidrogênio a 1,33 M)

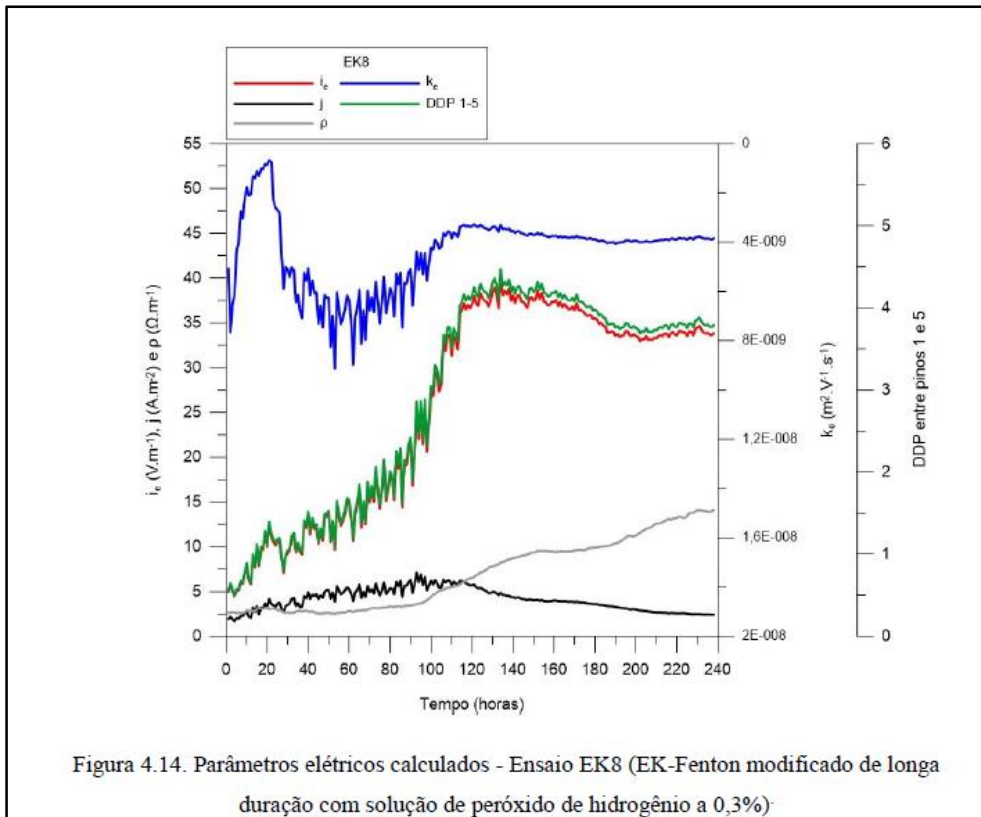


Figura 3. Parâmetros elétricos calculados - Ensaio EK8 (EK-Fenton modificado de longa duração com solução de peróxido de hidrogênio a 0,1 M)

**ANEXO IX – Espectros de DRX obtidos para caracterização mineralógica do solo
pós EK ISCO 3**

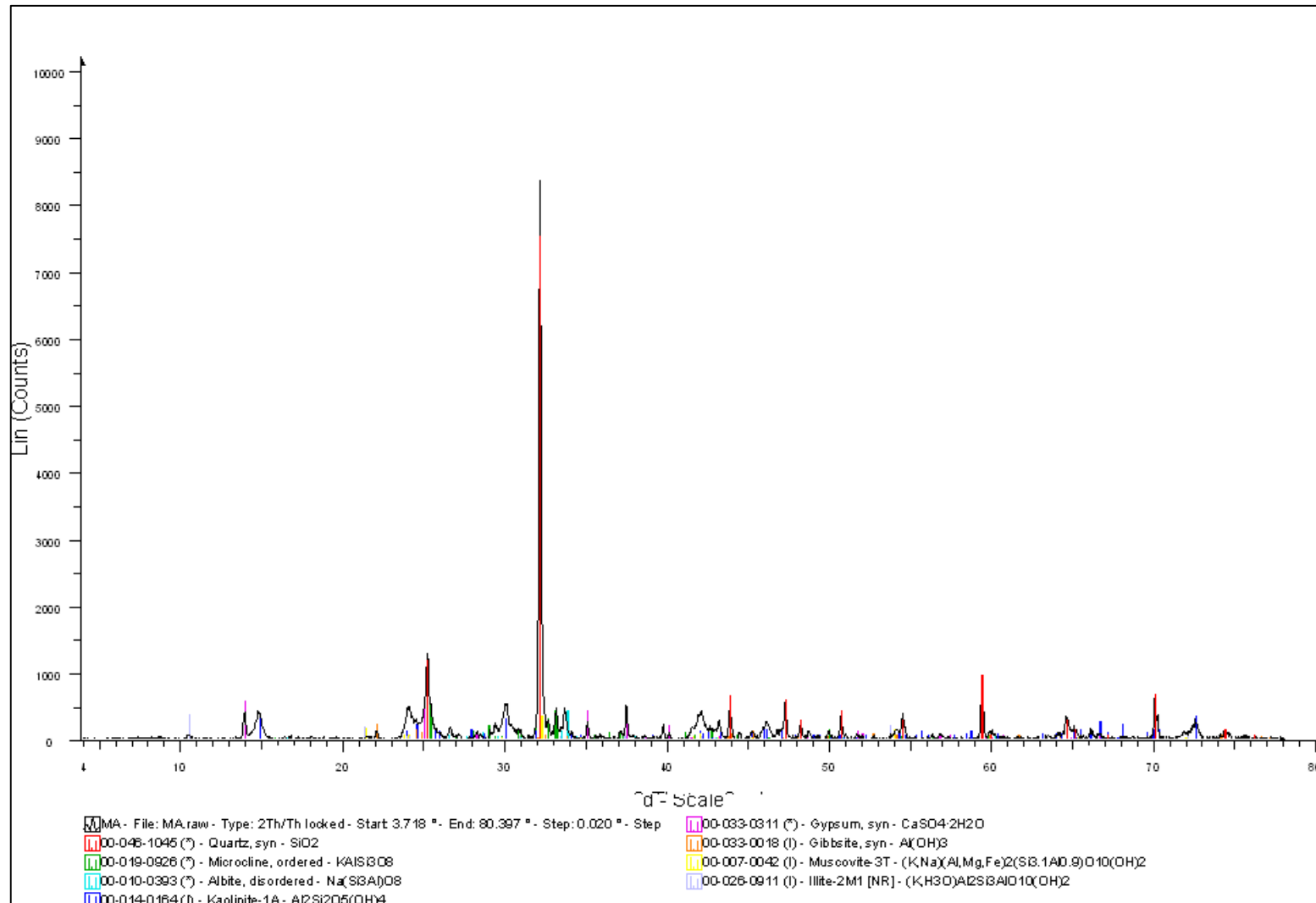


Figura 1. Espectros de DRX obtidos para caracterização mineralógica da fração total da amostra de solo da fatia do meio anodo pós ensaio EK ISCO 3.

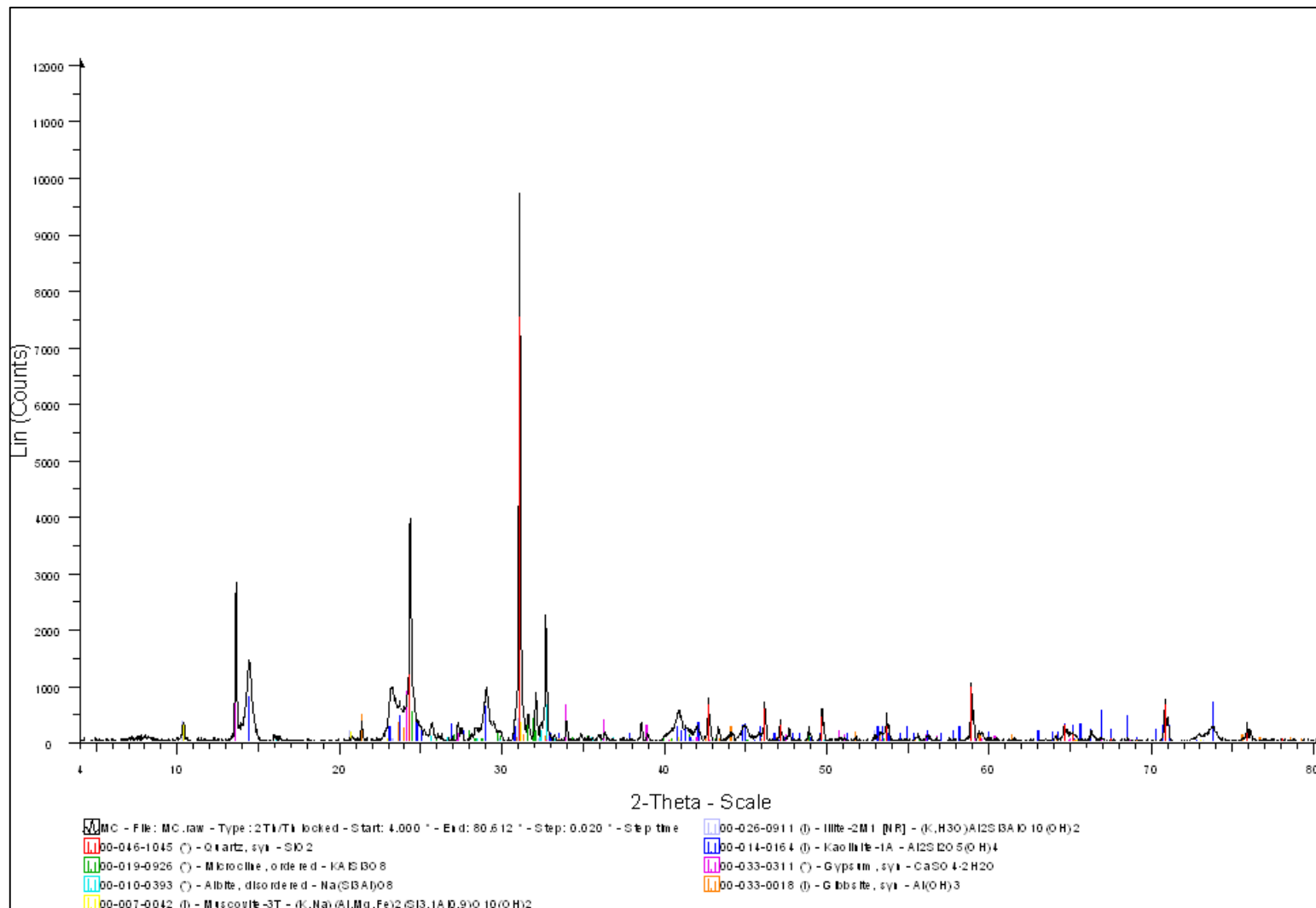


Figura 2. Espectros de DRX obtidos para caracterização mineralógica da fração total da amostra de solo da fatia do meio catodo pós ensaio EK ISCO 3.

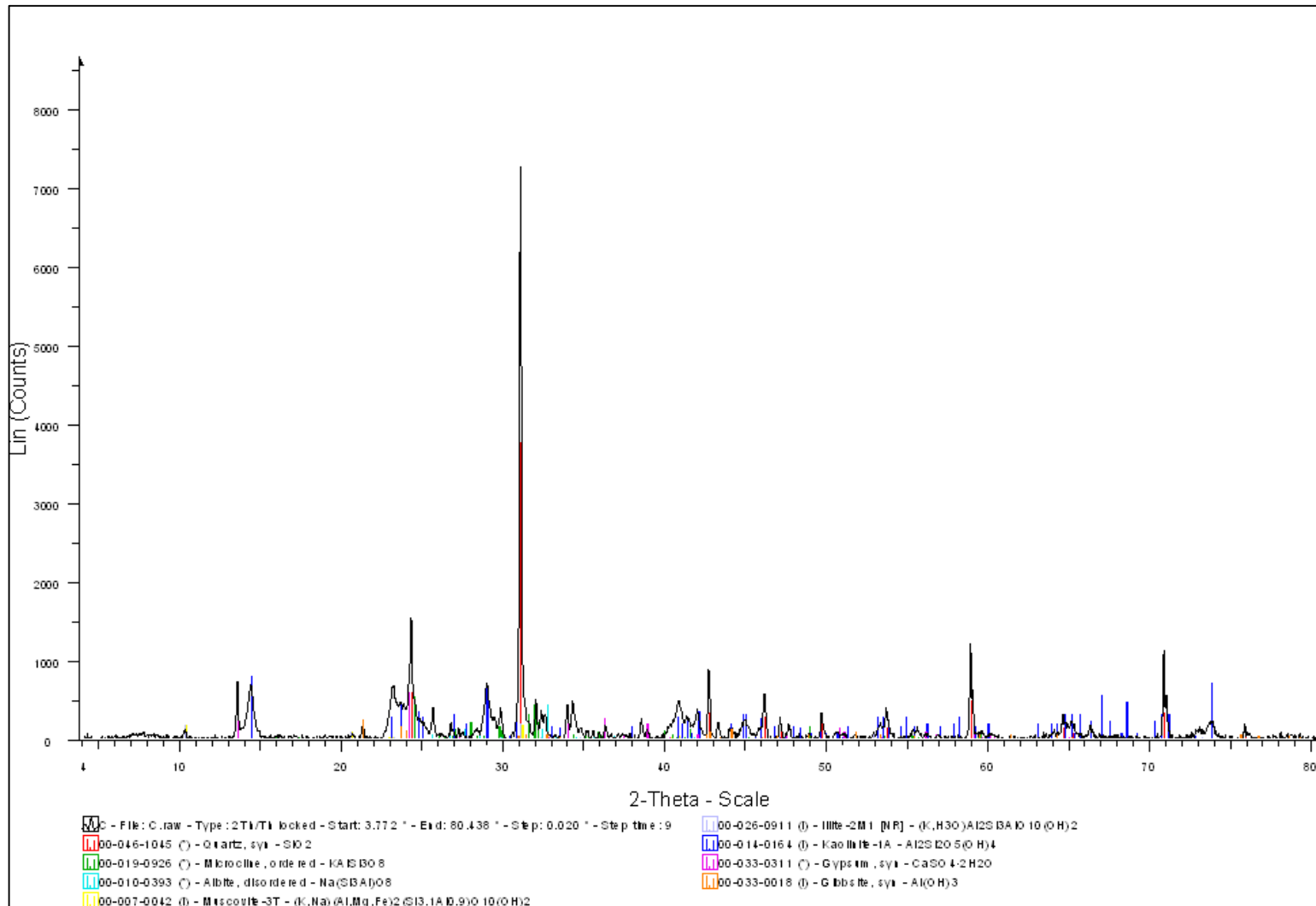


Figura 3. Espectros de DRX obtidos para caracterização mineralógica da fração total da fatia do catodo pós ensaio EK ISCO 3.

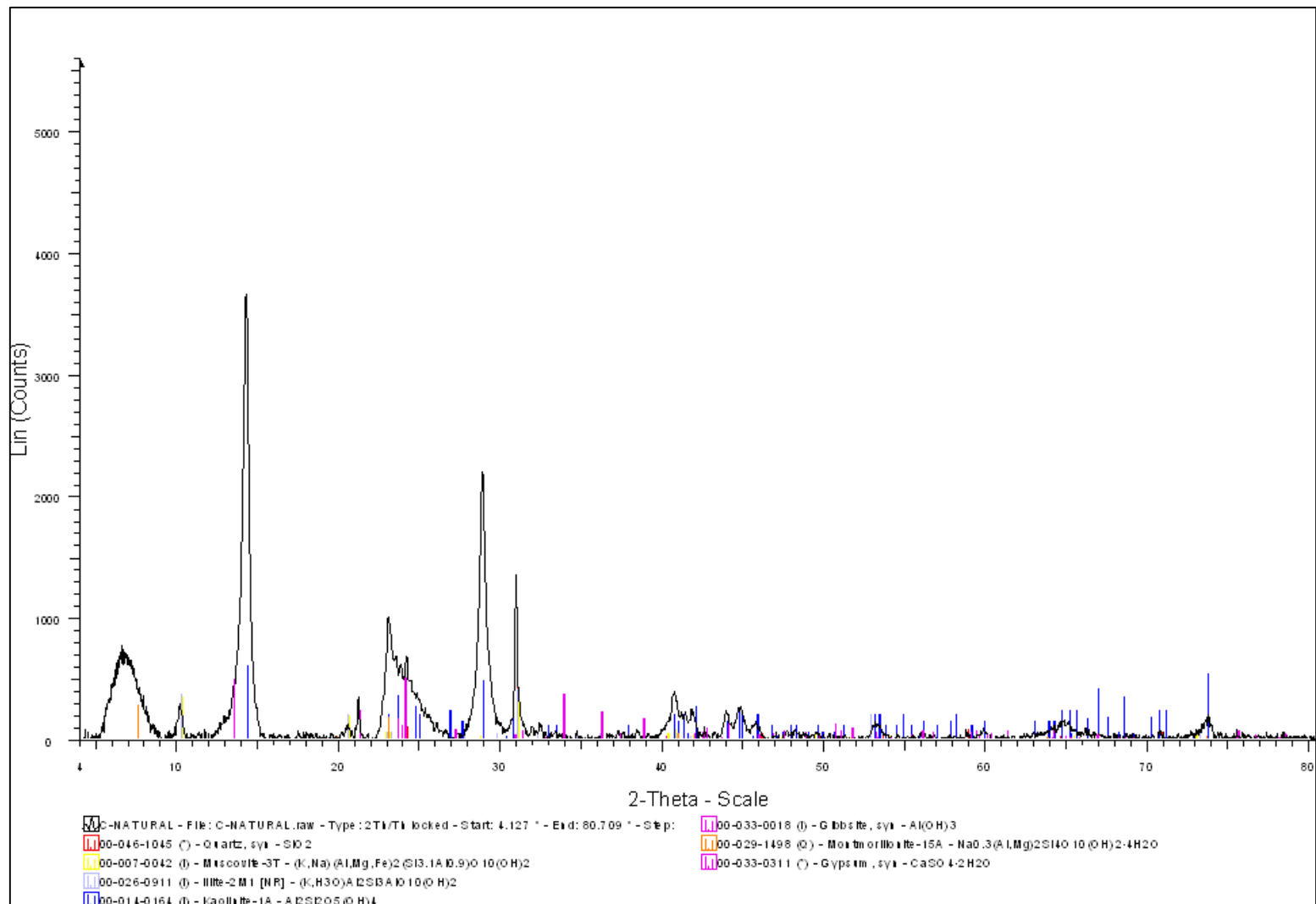


Figura 4. Espectros de DRX obtidos para caracterização mineralógica da fração argila (natural) da fatia do catodo pós ensaio EK ISCO 3.

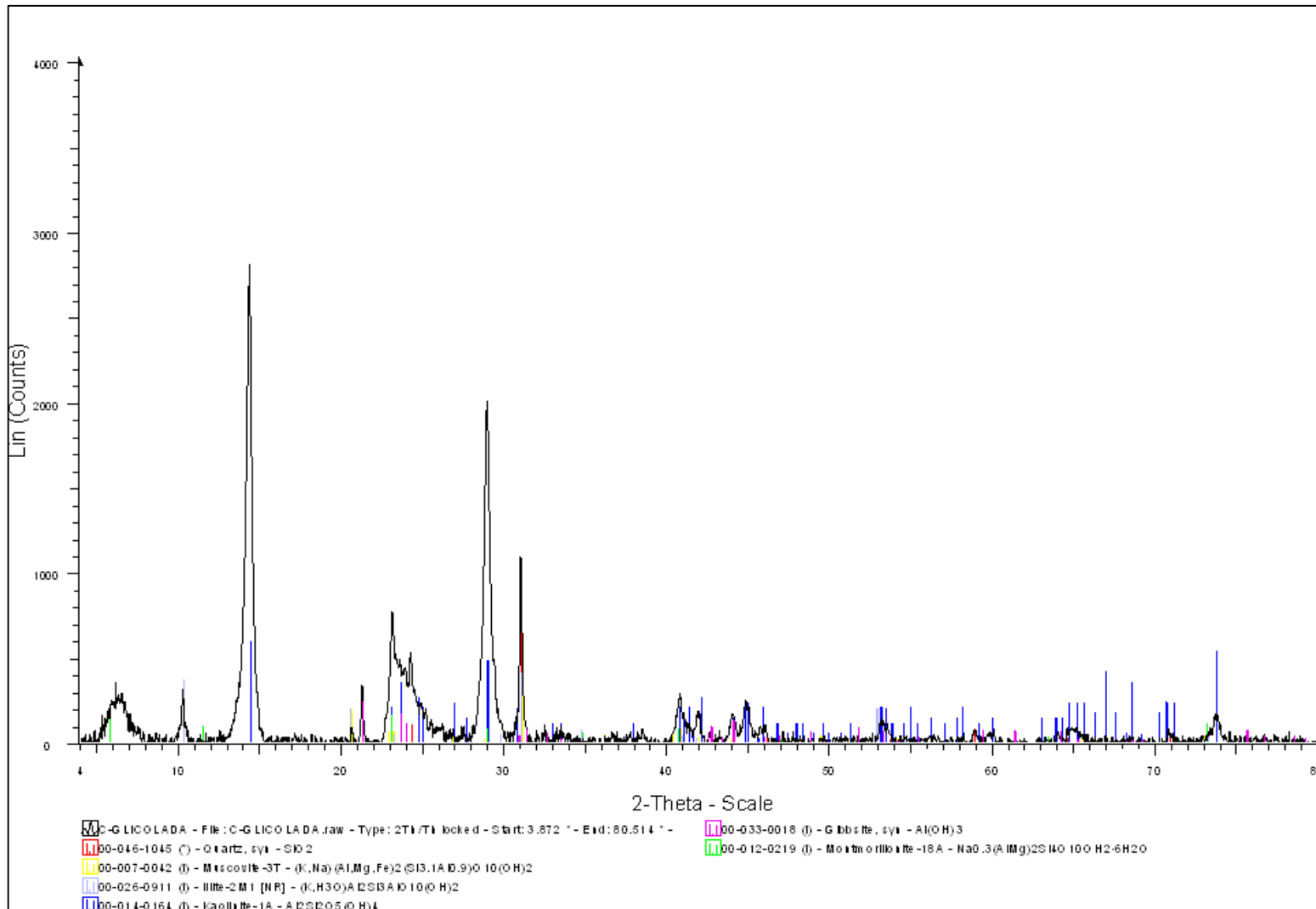


Figura 5. Espectros de DRX obtidos para caracterização mineralógica da fração argila (glicolada) da fatia do catodo pós ensaio EK ISCO 3.

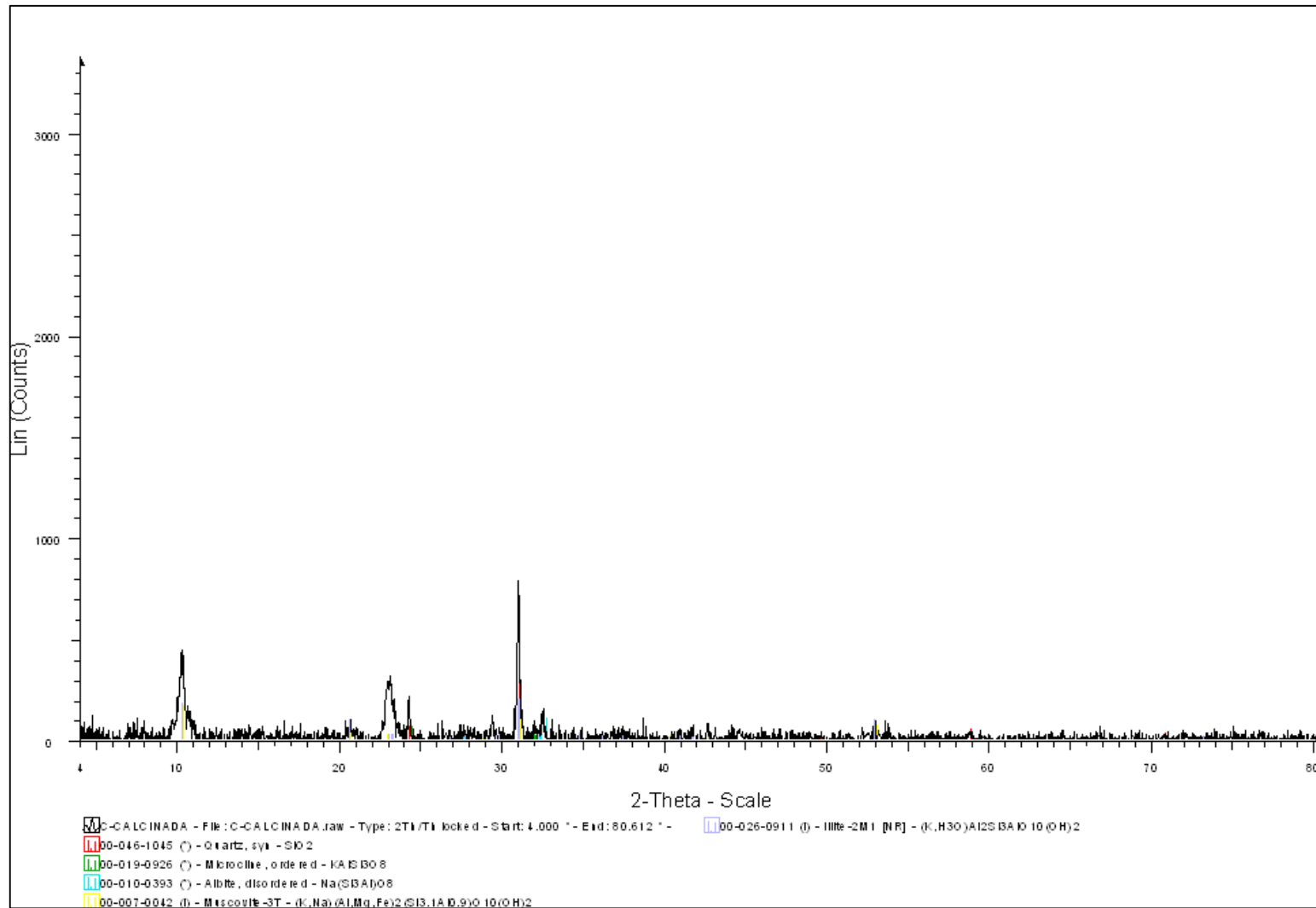


Figura 6. Espectros de DRX obtidos para caracterização mineralógica da fração argila (calcificada) da fatia do catodo pós ensaio EK ISCO 3.