

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CERRO LARGO

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA ELETROCINÉTICA
NA REMEDIAÇÃO DE AREIA CONTAMINADA COM
ÍONS Pb UTILIZANDO ELETRODOS DE Fe E AÇO
INOX**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ADELI BEATRIZ BRAUN

CERRO LARGO– RS

2015

ADELI BEATRIZ BRAUN

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA ELETROCINÉTICA NA REMEDIAÇÃO DE
AREIA CONTAMINADA COM ÍONS Pb UTILIZANDO ELETRODOS DE Fe E AÇO
INOX**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti
Co-orientador: Prof. Dr. Douglas Rodrigo Kaiser

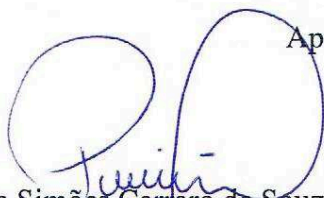
CERRO LARGO – RS

2015

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA ELETROCINÉTICA NA REMEDIAÇÃO DE
AREIA CONTAMINADA COM ÍONS Pb UTILIZANDO ELETRODOS DE Fe E AÇO
INOX**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Aprovado em 02 de dezembro de 2015



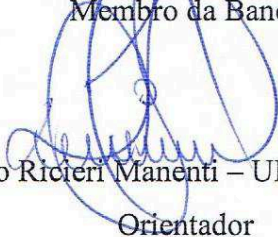
Profa. Msc. Patricia Simões Carraro de Souza – UNIOESTE/Toledo - PR

Membro da Banca



Prof. Msc. Rafael de Souza Timbola - UFFS/Cerro Largo - RS

Membro da Banca



Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti – UFFS/Cerro Largo - RS

Orientador



Prof. Dr. Douglas Rodrigo Kaiser – UFFS/Cerro Largo - RS

Co-orientador

CERRO LARGO– RS

2015

*Aos meus pais Luiz Alfredo Braun e
Maria Elaine Heck Braun pela ajuda,
compreensão e apoio incondicional
nesta caminhada.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus dedico o meu agradecimento maior, pelo dom da vida, pela coragem e por todos os acontecimentos e experiências que Ele tem proporcionado durante esta jornada.

Aos meus pais Luiz Alfredo Braun e Maria Elaine Heck Braun pelo incentivo de estudar, pelas orações e palavras de carinho nessa importante fase da minha vida.

A minha irmã Taisa Andreia Braun que permaneceu sempre ao meu lado com palavras de conforto e carinho.

Ao meu companheiro e amigo Augusto Cesar Junges pelo carinho, compreensão, companheirismo, incentivo e ajuda durante todo o percurso de minha vida acadêmica.

Ao Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti pela orientação, auxílio e tempo dedicado.

Ao Prof. Dr. Douglas Rodrigo Kaiser pela co-orientação, disponibilidade e dedicação.

A todos os professores do curso de Engenharia Ambiental pela formação profissional, pessoal e apoio durante a graduação.

A colega e amiga, Cíntia Regina Kaufmann, pela amizade e companheirismo durante a realização deste trabalho.

A colega Júlia Bittencourt Welter pela companhia nas longas horas em laboratório.

Aos demais amigos e colegas do curso de Engenharia Ambiental, pelas alegrias, conhecimentos compartilhados e auxílio prestado.

Ao colega Inácio Eckert pelo auxílio na construção do reator eletroquímico, possibilitando a realização dos experimentos.

A voluntária Andréia Monique Lermen pelo auxílio na realização dos experimentos.

À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), seu corpo docente, direção e administração pela oportunidade de estudo e pela infra-estrutura concedida para a realização desta pesquisa.

À equipe técnica do laboratório da UFFS, *Campus Cerro Largo*, pela disposição, atenção e apoio prestado.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, campus de Toledo/PR, por disponibilizar a Central analítica.

A todos aqueles que, eventualmente, não tenham sido acima citados, mas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE EQUAÇÕES	v
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	11
2.1. Objetivo Geral.....	11
2.2. Objetivos Específicos.....	11
3. REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1. Contaminação dos solos.....	12
3.2. Legislação vigente.....	12
3.3. Metais pesados.....	13
3.3.1. Íons Pb.....	15
3.3.2. Valores orientadores de íons Pb no solo.....	16
3.4. Técnicas de remediação de solos contaminados.....	16
3.5. Técnica de remediação EK.....	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Amostras, reagentes e solventes.....	29
4.2. Reator de eletrocinética.....	29
4.3. Procedimento experimental.....	30
4.4. Procedimentos analíticos.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33

5.1. Caracterização da areia.....	33
5.2. Obtenção dos dados de concentração de íons Pb	33
5.3. Avaliação da retenção de íons Pb pela areia.....	34
5.4. Experimentos EK.....	36
5.4.1. EK com eletrodos de Fe.....	36
5.4.2. EK com eletrodos de aço inox	40
5.5. Considerações.....	42
5.6. Análises comparativas	43
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	45
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
8. SÍTIOS ACESSADOS	53
APÊNDICES	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Dinâmica dos metais pesados no solo.....	14
Figura 3.2. Diagrama esquemático da célula EK.....	21
Figura 3.3. Representação de fenômenos EK no solo.....	23
Figura 3.4. Representação esquemática de fenômenos EK.....	23
Figura 4.1. Desenho esquemático do reator-EK.....	30
Figura 5.1. Curva de calibração do íon Pb.....	34
Figura 5.2. Concentração de íons Pb em função do tempo, na areia e nos reservatórios.....	35
Figura 5.3. Perfis de redução dos íons Pb na areia em função do tempo de EK, utilizando eletrodos de Fe.....	38
Figura 5.4. Perfis de recuperação de íons Pb para os reservatórios em função do tempo de EK, com eletrodos de Fe.....	38
Figura 5.5. Redução da concentração dos íons Pb na areia e a sua recuperação nos reservatórios.....	39
Figura 5.6. Perfis de redução dos íons Pb na areia em função do tempo de EK, utilizando eletrodos de aço inox.....	41
Figura 5.7. Perfis de recuperação de íons Pb para os reservatórios em função do tempo de EK, com eletrodos de aço inox.....	41
Figura 5.8. Aumento da concentração dos íons Pb na areia e nos reservatórios.....	42
Figura 5.9. Concentração de íons Pb na areia e nos reservatórios ao final do processo EK, para os eletrodos de Fe.....	44
Figura 5.10. Concentração de íons Pb na areia e nos reservatórios ao final do processo EK, para os eletrodos de aço inox.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Valores orientadores para a contaminação de solo.....	16
Tabela 3.2. Valores de referência de qualidade para os cinco grupos de solos originados nas diferentes províncias geomorfológico-geológicas do RS.....	16
Tabela 3.3. Técnicas de remediação de solos contaminados.....	18
Tabela 3.4. Estudos realizados com diferentes abordagens relacionados à aplicação da técnica EK.....	27
Tabela 5.1. Características do solo arenoso.....	33
Tabela 5.2. Resultados da concentração de íons Pb em função do tempo, na areia e nos dois reservatórios.....	35
Tabela 5.3. Concentração de íons Pb em função do tempo de EK com eletrodo de Fe.....	37
Tabela 5.4. Concentração de íons Pb em função do tempo de EK com eletrodo de aço inox.....	40

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1. Reação no ânodo.....	22
Equação 3.2. Reação no cátodo.....	22
Equação 4.1. Obtenção da condutividade hidráulica.....	31
Equação 4.2. Obtenção da densidade de partículas.....	32
Equação 4.3. Obtenção da densidade do solo.....	32
Equação 4.4. Obtenção da porosidade total.....	32

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>ABNT</i>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>CETESB</i>	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<i>CONAMA</i>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<i>COSVs</i>	Compostos Orgânicos Semi-Voláteis
<i>COVs</i>	Compostos Orgânicos Voláteis
<i>EDTA</i>	Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
<i>EK</i>	Eletrocinética
<i>FEPAM</i>	Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul
<i>M</i>	Molar (mol L^{-1})
<i>OMS</i>	Organização Mundial de Saúde
<i>PAHs</i>	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
<i>PCBs</i>	Bifenis Policlorados
<i>PNRS</i>	Política Nacional de Resíduos Sólidos
<i>R1</i>	Reservatório 1
<i>R2</i>	Reservatório 2
<i>Reator-EK</i>	Reator Eletrocinético
<i>RSU</i>	Resíduos Sólidos Urbanos
<i>VI</i>	Valores de Investigação
<i>VP</i>	Valores de Prevenção
<i>VRQ</i>	Valores Orientadores de Referência de Qualidade

RESUMO

Adeli Beatriz Braun. Aplicação da técnica eletrocinética na remediação de areia contaminada com íons Pb utilizando eletrodos de Fe e Aço Inox.

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver e estudar um reator eletrocinético (reator-EK) aplicado para a remediação de areia contaminada com íons Pb. Para isto, foi utilizado um reator de escala laboratorial equipado com diferentes eletrodos de Fe (5 x 6 x 0,275 cm) e aço inox (5 x 6 x 0,091 cm), proporcionando uma área efetiva de 65 cm² e 62 cm², respectivamente; imersos em reservatórios com soluções eletrolíticas. Entre os reservatórios, foi desenvolvido um compartimento contendo areia simuladamente contaminada por uma solução de 4000 mg Pb L⁻¹, e equipado com 4 drenos de coleta de amostras. Utilizando 15,4 mA cm⁻² e 16,1 mA cm⁻² para os experimentos com eletrodos de Fe e de aço inox, respectivamente, e coletando alíquotas em diferentes tempos de EK nos drenos e nos reservatórios, foi monitorado a capacidade de remoção dos íons Pb da areia bem como a recuperação nos reservatórios, respectivamente. Com isto O reator-EK com eletrodos de Fe possibilitou reduzir a pluma de contaminação para cerca de 500 mg Pb L⁻¹ e recuperar cerca de 1900 mg Pb L⁻¹, com uma predominância para os fenômenos de eletroforese. Já utilizando eletrodos de aço inox, foi possível verificar uma homogeneização dos contaminantes nas fases do reator, uma vez que prevaleceram os fenômenos de eletro-osmose seguido de potencial de escoamento. Muito provavelmente devido à maior durabilidade do material e consequentemente maior condutividade e possível diferença de potencial. Deste modo, a técnica EK mostrou-se como uma alternativa eficaz para a remediação de areia contaminada por íons Pb.

Palavras-Chave: Solos contaminados, Íons Pb, Remediação, Técnica eletrocinética (EK).

ABSTRACT

Adeli Beatriz Braun. Electrokinetics technique application in remediation of contaminated sand with ions Pb using iron and stainless steel electrodes-based.

An electrokinetic reactor (EK-reactor) applied to the remediation of the contaminated sand with Pb ions was developed and studied. Thus, a lab-scale EK-reactor equipped with different electrodes iron (5 x 6 x 0.275 cm) and stainless steel (5 x 6 x 0.091 cm), being the effective area 65 cm² e 62 cm², respectively; immersed on the tank contained electrolytic solution, was used. Between the tank, another compartments contained simulated contaminated sand by the solution of 4000 mg Pb L⁻¹, and equipped with four collection drains, was developed. Using 15.4 mA cm⁻² e 16.1 mA cm⁻² for experiments with iron and stainless steel electrodes, respectively; and collected samples in different EK-times on the drains and tank, the Pb ions reduction as well as recuperation on the sand and tank, respectively, was monitored. The EK-reactor with iron electrodes leads a ~500 mg Pb L⁻¹ reductions and ~1900 mg Pb L⁻¹ recuperations, with electrophoresis phenomenon being predominant. With stainless steel electrodes-based, an homogenization of contaminants was verified, prevalent the electro-osmosis following the flow potential phenomenon. Probably due the material durability, and consequently the high conductivity and possible potential difference. That way, the EK-technique show as an efficient alternative to remediation of contaminated sand by Pb ion.

Keywords: Contaminated soil, Pb ions, Remediation, Electrokinetics technique (EK).

1. INTRODUÇÃO

A intensificação dos processos industriais aliada ao crescimento populacional aumenta a demanda e o consumo de produtos, o que conseqüentemente, resulta em elevados volumes de resíduos sólidos. Estes por sua vez, quando não gerenciados e dispostos adequadamente, acabam por tornarem-se potenciais fontes de contaminação dos ecossistemas. Contudo, segundo dados da Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), no ano de 2012 cerca de 60% de todo o resíduo sólido urbano (RSU) gerado (68 toneladas/dia) foi destinado de forma inadequada.

Com isto, baseado na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), intensificou-se as cobranças legais por uma gestão mais adequada dos RSU brasileiros. A PNRS foi instituída pela criação da Lei nº 12.305 de 2010, a qual objetiva a não geração, redução, reutilização e tratamento de resíduos sólidos, bem como a destinação final adequada dos rejeitos. Para tanto, promulgava a extinção de lixões a céu aberto e aterros controlados em todo o território nacional até 2014. No entanto, suportados pela hipótese de não haver recursos técnicos e financeiros, pouca foi a evolução no setor, o qual insistentemente continua pleiteando prorrogações nos prazos legais estipulados.

Em vista disto, solos brasileiros estão expostos a tais riscos, uma vez que estes resíduos, além de serem constituídos de uma mistura muito complexa de poluentes orgânicos, apresentam substâncias tóxicas, como os metais pesados. Além disto, mesmo que dispostos de forma correta, os resíduos orgânicos decompõem-se gerando o chorume, o qual é lixiviado pelas águas de precipitações e percolado no solo que por vezes atingem os mananciais. No entanto, além deste meio de contaminação, existem outras formas antrópicas de inserção de metais pesados no solo, em especial as descargas industriais, como as atividades de fundição, refinarias, e fabricação de baterias e automóveis.

A remoção de contaminantes dos solos tem sido um desafio tecnológico nas últimas décadas, havendo sucesso no desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de compostos orgânicos. Entretanto, poucas alternativas estão disponíveis para remover metais pesados em solos, devido muito à sua indestrutibilidade, alta reatividade e por apresentarem-se em concentrações muito pequenas, além de estarem por vezes associados a outros elementos químicos.

Técnicas tais como a fitorremediação, o transporte no solo, a solidificação/estabilização e a incineração têm sido estudadas e aplicadas para a remediação de solos contaminados com íons metálicos com relativo sucesso (Araújo Ponte *et al.*, 2003; Iryoda, 2008). Dentre estas, surgiu a eletrocinética (EK do inglês “*electrokinetics*”) como uma técnica emergente e promissora para a remediação de uma ampla gama de metais pesados dos solos. Esta técnica consiste fundamentalmente em fenômenos físico-químicos tais como a eletro-osmose e a eletroforese provocados pela aplicação de uma diferença de potencial (corrente elétrica) entre placas metálicas condutoras (eletrodos), promovendo a extração tanto *in situ* como *ex situ* dos poluentes (Araújo Ponte *et al.*, 2003; Santana Ponte e Guaracho, 2006). Embora a EK seja uma técnica antiga, alguns estudos recentes reportam dados da sua aplicação em escala laboratorial para a redução de poluentes orgânicos (Assis *et al.*, 2014; Guedes *et al.*, 2014), sendo incipientes os dados que subsidiam a sua aplicação a campo, em escala real, para a remediação de metais pesados.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e estudar um reator-EK aplicado para a remediação de areia contaminada com íons Pb. Para tanto, foi desenvolvido um reator-EK de bancada utilizando eletrodos de Fe e de aço inox. Foi monitorada a capacidade de redução bem como a recuperação dos íons Pb na areia e nos reservatório, respectivamente.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver e estudar um reator-EK aplicado para a remediação de areia contaminada com íons Pb.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar uma revisão bibliográfica a cerca do tema;
- Desenvolver um reator-EK;
- Caracterizar areia;
- Simular a contaminação da areia com uma solução de íons Pb;
- Avaliar a redução e a recuperação dos íons Pb na areia e nos reservatórios, respectivamente;
- Comparar o desempenho da técnica EK utilizando diferentes materiais metálicos como eletrodos (Fe e de aço inox).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Contaminação dos solos

O lançamento cada vez mais frequente de produtos químicos e de resíduos no solo está resultando na sua poluição. As principais fontes de poluição do solo concentram-se na aplicação de defensivos agrícolas ou de fertilizantes, despejo de resíduos sólidos, lançamento de esgotos domésticos ou industriais, dejetos de animais, postos de combustíveis e resíduos resultantes do processo petroquímico e da mineração (Carvalho e Costa Orsine, 2011). No entanto, como efeito da industrialização e do consumo desenfreado de produtos, atualmente a maior preocupação está concentrada na disposição inadequada de resíduos domiciliares e nos despejos industriais no ambiente (Muñoz, 2002; Celere *et al.*, 2007).

Segundo Castelo-Grande e Barbosa (2003), um solo é considerado contaminado quando apresenta substâncias em quantidade ou concentração que podem produzir efeitos nefastos, direta ou indiretamente, no homem ou no ambiente. Destacando que os contaminantes mais frequentes encontrados em solos são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), os bifenis policlorados (PCBs), os pesticidas e herbicidas e os metais pesados.

Embora o solo possuir capacidade de autodepuração, atenuando os efeitos negativos decorrentes da contaminação, quando há a acumulação excessiva de contaminantes, são ultrapassados os limites da autodepuração, e conseqüentemente o dano pode ser irreversível (Ribeiro, 2013).

3.2. Legislação vigente

Em relação ao controle da qualidade da água subterrânea e de solos, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) emitiu a Resolução n° 420 de dezembro de 2009, que dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Esta Resolução estabelece os Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQ), os Valores de Prevenção (VP) e os Valores de Investigação (VI) para substâncias inorgânicas como os metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos voláteis, PAHs, benzenos clorados, etanos clorados, etenos clorados, metanos clorados, fenóis clorados, fenóis não clorados, pesticidas organoclorados e PCBs:

- VRQ: consiste na concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo;
- VP: consiste na concentração de valor limite de determinada substância no solo, com capacidade de sustentar as suas funções principais;
- VI: consiste na concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais à saúde humana.

Já em relação ao Estado do Rio Grande do Sul, a Portaria da Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), nº 85 de 2014, é a que estabelece os VRQ para nove elementos químicos (Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd, Co, V e Hg) naturalmente presentes no solo, considerando cinco diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do estado (rochas vulcânicas do Planalto; rochas cristalinas do Escudo Sul-riograndense; rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica; rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica; e sedimentos inconsolidados da Planície Costeira.

3.3. Metais pesados

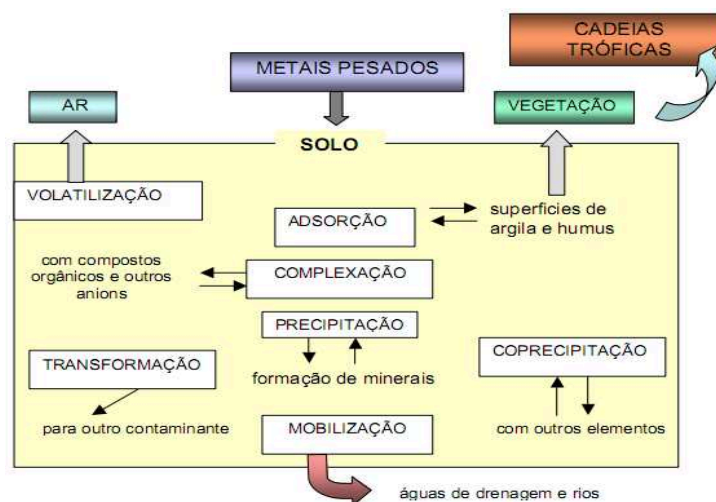
Os metais pesados são elementos químicos de peso atômico elevado, que em concentrações altas se apresentam muito tóxicos à vida, sendo cada vez mais frequente a sua presença no solo (Baptista, 2005).

Os metais pesados estão presentes no ambiente desde a formação do planeta e sua distribuição nos solos ocorre sob condições naturais, sendo que alguns são essenciais à vida. Dessa forma, quanto à origem, podem ser classificados em litogênicos (quando são provenientes de fontes geológicas, como resíduos de rocha ou liberados pelo intemperismo, ou associados a outros elementos químicos, formando minerais em rochas) e antropogênicos (quando são adicionados ao solo pela atividade humana). Portanto, teores de metais pesados podem ser encontrados naturalmente nos solos sem qualquer interferência humana, porém, é a

influência antropogênica a responsável pelos grandes danos ambientais associados a estas substâncias (Tavares, 2013).

Metais como o zinco, o magnésio, o cobalto e o ferro estão presentes em concentrações muito pequenas na maioria dos organismos vivos, tornando-se tóxicos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações-limite. Já o chumbo, o mercúrio, o cádmio, o cromo e o arsênio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo, nem desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais. A presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração (Guaracho, 2005).

Conforme Baptista (2005) os metais pesados não podem ser destruídos, são altamente reativos e apresentam-se em concentrações muito pequenas, muitas vezes, associados a outros elementos químicos. Além disto, não se concentram somente no solo, podendo alcançar as águas superficiais e subterrâneas. Os metais pesados que chegam até o solo seguem diferentes vias de contaminação (Figura 3.1), podendo ficar retidos no solo, dissolvidos em solução ou fixados por processos de adsorção, complexação e precipitação, serem absorvidos pelas plantas e incorporados às cadeias tróficas, e passar para a atmosfera por volatilização, ou mover-se para águas subterrâneas e superficiais (Muñoz, 2002).



Fonte: Adaptado de Muñoz (2002).

Figura 3.1. Dinâmica dos metais pesados no solo.

3.3.1. Íons Pb

Conforme Pedrazzoli (2004), o Pb está em primeiro lugar no ranking dos contaminantes mais comuns em solos, ficando a frente do Cr, As, Zn, Cd, Cu e Hg. Além disto, o Pb se encontra na segunda posição da lista prioritária das substâncias perigosas adotada pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (Ribeiro, 2013).

O Pb está presente na natureza em concentrações muito baixas, sendo que, são as fontes antrópicas de inserção do Pb no meio ambiente que merecem destaque. Estas concentram-se fundamentalmente nas atividades de mineração e de fundição, indústria do ferro e do aço, refinarias, sucatas, aterros, esgotos, pesticidas, fabricação de baterias, tintas e automóvel (Ribeiro, 2013). Dentre as formas mais comuns, o Pb encontrado nos resíduos são metálicos, óxidos e carbonatos, sendo o seu mineral mais comum, um sulfeto, denominado galena. No estado elementar, é um metal cinza-azulado, mole e, insolúvel nos solventes orgânicos usuais e na água. Além disto, é um fraco condutor de eletricidade, muito resistente à corrosão e possui grande afinidade com o enxofre, podendo formar diversos minerais sulfetados (Pedrazzoli, 2004; Kreuzsch, 2005).

Em relação à estabilidade, o Pb^{2+} é a forma mais estável dos íons, porém, para cada faixa de pH são encontradas espécies estáveis variáveis. Para a faixa de pH entre 0 e 7 são encontrados os íons plumbosos solubilizados (Pb^{2+}); entre 7 e 12 tem-se o óxido plumboso (PbO) bem como o chumbo (Pb) e o ortoplumbato de chumbo (Pb_3O_4); e para pH's acima de 12 são encontrados o ortoplumbato de chumbo (Pb_3O_4) e o chumbo (Pb). Sendo que, a toxicidade elevada do Pb está relacionada às formas iônicas (Pb^{2+} e Pb^{4+}) e ao chumbo orgânico tetravalente, o qual realiza ligações de caráter covalente (Pourbaix, 1966).

A contaminação ocorre devido à baixa mobilidade do Pb no perfil do solo e a elevada adsorção na fase sólida, fazendo com que este se acumule principalmente nos primeiros centímetros de solo (Fernandes *et al.*, 2011). Desta forma, quando ingerido pelos animais e os seres humanos, pode ser carcinogênico e provocar distúrbios irreversíveis no sistema nervoso central, anemia e alterações renais, principalmente pelo seu caráter de bioacumulação. A intoxicação por Pb é denominado saturnismo (Machado, 2002).

3.3.2. Valores orientadores de íons Pb no solo

No âmbito nacional, os valores orientadores utilizados para o gerenciamento da qualidade dos solos suspeita contaminação pelo metal Pb, objeto de estudo, seguem os apresentados pela Resolução CONAMA nº 420 de 2009 (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Valores orientadores para a contaminação de solo.

Substância	Concentração (mg kg ⁻¹ peso seco)				
	VRQ	VP	VI		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Pb	E	72	180	300	900

E=a ser definido pelo Estado
Fonte: Adaptado de Brasil (2009)

Já em âmbito Estadual, os valores de referência para o elemento Pb são os considerados na Portaria FEPAM nº 85 de 2014 (Tabela 3.2).

Tabela 3.1. Valores de referência de qualidade para os cinco grupos de solos originados nas diferentes províncias geomorfológico-geológicas do RS.

Elemento (mg kg ⁻¹)	Grupos de solos originados das províncias geomorfológicas/geológicas do RS				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Pb	36	18	19	16	27

(1) Rochas vulcânicas do Planalto; (2) Rochas cristalinas do Escudo Sul-riograndense; (3) Rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica; (4) Rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica; e (5) Sedimentos inconsolidados da Planície Costeira.

Fonte: Adaptado de FEPAM (2014).

3.4. Técnicas de remediação de solos contaminados

Em um solo contaminado, as interações solo-contaminante ocasionam o surgimento de alguns fenômenos tais como a sorção do contaminante na superfície das partículas do solo e/ou a sua precipitação nos poros do solo. Os poros podem imobilizar o contaminante, reduzindo os perigos da contaminação, por outro lado, tornando mais difícil a sua remoção. Essa imobilização é temporária, pois quando as condições ambientais mudam, as reações químicas são invertidas e o contaminante torna-se móvel e perigoso novamente, fazendo-se necessária a aplicação de tecnologias de remediação, de modo que o contaminante possa ser removido de forma eficaz (Yeung, 2006). Neste sentido, segundo a Resolução CONAMA nº 420 de dezembro de 2009, o gerenciamento das áreas contaminadas, é constituído de três

fases principais, a identificação, o diagnóstico e a intervenção a qual contempla a aplicação de técnicas de remediação para a contenção ou eliminação dos contaminantes ou, a redução de suas concentrações a níveis toleráveis.

Diante do aumento de áreas contaminadas e visando a sua recuperação, houve o desenvolvimento de várias técnicas de remediação de solos. A divisão destas técnicas deu-se por diferentes critérios os quais consideram principalmente a ação usada na remediação e o local de aplicação do tratamento. Enquanto que a primeira classifica as técnicas em biológicas, físico-químicas, térmicas e especiais, a segunda permite a classificação dos processos de remediação em descontaminação “*in situ*” (i.e., realizada no local) e descontaminação “*ex situ*” (i.e., realizada fora do local). Atualmente, a tendência é a de se utilizar as técnicas de remediação *in situ*, uma vez que são capazes de proporcionar custos menores quando comparados com métodos de tratamento tradicionais (Castelo-Grande *et al.*, 2007; Iryoda, 2008). As classificações bem como os contaminantes removidos por cada tecnologia são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Técnicas de remediação de solos contaminados.

Classificação das técnicas de descontaminação de Solos	Princípio de funcionamento	Contaminantes removidos	Tecnologias desenvolvidas	Estudos realizados
Biológicas	Utilização de microrganismos para a remoção dos contaminantes	Compostos orgânicos, hidrocarbonetos, PAH's, pesticidas, metais como níquel, zinco, cobre, cádmio e chumbo.	Fito-remediação **	(Lombi <i>et al.</i> , 2001; Pires <i>et al.</i> , 2003; Souza, 2009; Assis <i>et al.</i> , 2010; Aguiar <i>et al.</i> , 2012)
			Atenuação natural ou Bio-reabilitação **	(Moreno <i>et al.</i> , 2004; Barros, 2010)
			Compostagem *	(Semple <i>et al.</i> , 2001; Gestel <i>et al.</i> , 2003; Santos <i>et al.</i> , 2007)
			Bio-ventilação **	(Österreicher Cunha <i>et al.</i> , 2004)
			Eiras biológicas *	(Silva, 2004; Andrade <i>et al.</i> , 2010)
			Técnica agrária ***	(Lemos <i>et al.</i> , 2009; Guaracho, 2005; Jacques <i>et al.</i> , 2007)
Físico-químicas	Envolvem reações químicas e processos de transferência de massa, como sorção e troca iônica	Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), Compostos Orgânicos Semi-Voláteis (COSVs), compostos inorgânicos, PCBs, dioxinas, furanos e metais (arsênio, mercúrio, chumbo, cromo, cádmio, cobre, zinco e metais radioativos).	Solidificação/Estabilização **	(Rojas, 2007)
			Eletrocínética ****	(Descritos na Tabela 3.4)
			Lavagem de Solo ("Soil Flushing") ***	(Smith <i>et al.</i> , 1993; Manzini, <i>et al.</i> , 2011)
			Decloração ou desalogenação *	(Pendergrass e Prince, 1991)
			Extração química/Extração por Solventes *	(Sahle-Deessie <i>et al.</i> , 1996; Nam <i>et al.</i> , 2001; Pinto, 2011)

Classificação das técnicas de descontaminação de Solos	Princípio de funcionamento	Contaminantes removidos	Tecnologias desenvolvidas	Estudos realizados
Térmicas	Aquecimento do contaminante, induzindo sua volatilização e remoção ou a fundição e solidificação da massa de solo contaminado.	COVs, COSVs, compostos orgânicos halogenados e não halogenados, pesticidas, PCBs, dioxinas e furanos.	Dessorção Térmica *	(Troxler <i>et al.</i> , 1993)
			Vitrificação ***	(Ianhez, 2003)
			Incineração *	(Silva, 2007)
			Pirólise * Tratamento térmico **	
Especiais		Compostos orgânicos e inorgânicos.	Técnica do plasma *	(Vitale <i>et al.</i> , 1997)

* Técnicas de remediação *ex situ*

** Técnicas de remediação *in situ*

*** Técnica pode ser aplicada *in-situ* ou *ex-situ*

**** Técnica *in-situ* também considerada uma técnica especial de descontaminação de solos

Fonte: Castelo-Grande et al. (2007) e Iryoda (2008)

Dentre estas tecnologias destacam-se (Araújo Ponte *et al.*, 2003; Castelo-Grande *et al.*, 2007; Iryoda, 2008):

- A fito-remediação, que tem por base o uso de algumas espécies de plantas com a capacidade de degradar diretamente os poluentes orgânicos ou conter, destruir ou extrair vários tipos de contaminantes (Pinho, 2010). A técnica exige tratamento mais longo que outros tratamentos e pode ser aplicada nos locais em que a contaminação é dispersa e superficial e a concentração dos contaminantes é relativamente baixa, sendo que, em sua maioria, o desenvolvimento ainda é em escala piloto.

- O transporte de sólido, que envolve a extração de contaminantes do solo usando água e outras soluções aquosas adequadas. A técnica já é desenvolvida em escala comercial, porém, tem como maior fator limitante o risco da contaminação do aquífero através do transporte da solução residual, sendo que a sua aplicabilidade depende da permeabilidade do solo e as características do fluxo subaquático do local.

- A solidificação/estabilização, também chamada de imobilização, que modifica as características físicas e químicas do resíduo para imobilizar os contaminantes. A técnica já é desenvolvida comercialmente e trata uma ampla variedade de metais, no entanto, é limitada pela falta de dados em relação à integridade em longo prazo do material tratado, sendo mais efetiva nos locais onde não existem fragmentos.

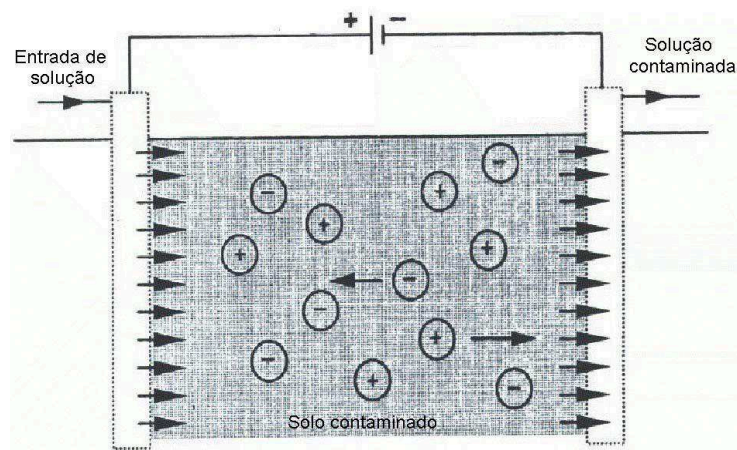
- A Incineração, que consiste na combustão completa dos contaminantes a temperaturas elevadas e na oxidação, para convertê-los em dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O), promovendo assim a sua destruição. No entanto, este processo ainda vem associado com o problema da produção de resíduos, principalmente os sólidos resultantes da incineração e os gases da combustão.

- A remediação eletrocinética, que conta com a aplicação de uma corrente entre placas de eletrodos promovendo o movimento dos contaminantes no solo e a sua posterior remoção. É ainda desenvolvida em escala piloto, sendo este o maior fator limitante da técnica, porém, trata uma ampla variedade de metais, além de que sua aplicabilidade é maior em locais em que o solo é homogêneo, com baixa permeabilidade e média granulometria.

3.5. Técnica de remediação EK

Os fenômenos eletrocinéticos foram primeiramente descritos por F. F. Reussana Rússia em 1808, sendo, a primeira aplicação da EK foi feita por Casagrande em 1939 para a consolidação e estabilização de solos moles/macios de grãos finos (Karim, 2014). Desta forma, segundo Moreno (2000), além da remoção de contaminantes do solo, as principais aplicações da técnica concentram-se na secagem e estabilização de solos, caracterização de sistemas, detecção de vazamentos em barreiras de contaminação, concentração de metais para a mineração, recuperação de solos agrícolas e recuperação de petróleo.

A EK, também chamada de eletrocinese, eletrorremediação, eletromigração, descontaminação eletroquímica ou eletrocorreção/eletrorestauração, é uma tecnologia emergente, com capacidade de tratamento *in situ*, a qual consiste em um sistema com dois eletrodos imersos em líquido, uma fonte elétrica e solo saturado. A aplicação da corrente elétrica entre as placas de eletrodos promove a mobilização dos contaminantes na forma de espécies carregadas, partículas ou íons para o eletrodo de carga oposta e, a sua conseqüente remoção (Figura 3.2) (Araújo Ponte *et al.*, 2003; Santana Ponte e Guaracho, 2006). Ainda, segundo Yeung (2011) o processo de remediação EK é um processo complexo que envolve reações eletroquímicas, interações solo-contaminante e o transporte de contaminantes sob a influência combinada de gradientes hidráulicos e elétricos.

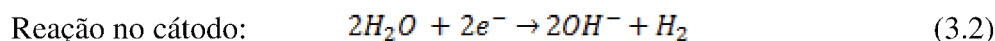
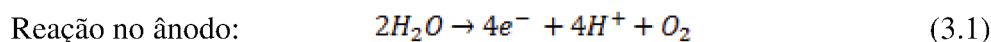


Fonte: Adaptado de Yeung (1997).

Figura 3.2. Diagrama esquemático da célula EK.

Quando a corrente elétrica é aplicada, o primeiro fenômeno que ocorre com a variação do pH é a eletrólise da água, tornando a solução junto do ânodo ácida porque os íons

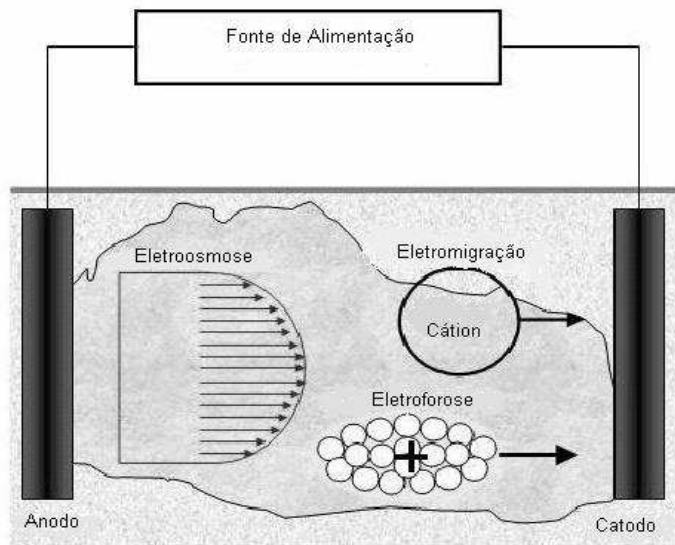
hidrogênio (H^+) são produzidos e o gás oxigênio é liberado, sendo que o pH pode cair até abaixo de 2. Já no cátodo a solução torna-se básica, uma vez que, os íons hidróxido (OH^-) são gerados e o gás hidrogênio é liberado e, o pH pode aumentar até acima de 13 (Schmidt, 2004; Iryoda, 2008).



Inicialmente a “frente alcalina” avança para o ânodo através da migração iônica e da difusão, porém, o avanço desta frente alcalina é mais lento que o avanço da frente ácida para o cátodo, em função principalmente da mobilidade iônica do H^+ ser 1,76 vezes maior do que a do OH^- , portanto, a frente ácida domina o processo de eletrocinética (Pedrazzoli, 2004). A “frente ácida” do ânodo desloca-se até o cátodo por migração, sendo que este movimento através do solo reduz o pH do sistema e como a maioria dos metais pesados são solúveis em soluções ácidas, esta redução do pH promove a dessorção dos contaminantes do solo (Karim, 2014).

Já os contaminantes que chegam ao eletrodo podem ser removidos por eletrodeposição, bombeamento da água próxima do eletrodo ou complexação com íons de permuta iônica (Pedrazzoli, 2004). Em alguns casos são utilizados agentes quelantes e condicionantes, como o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), o ácido clorídrico (HCl) e o ácido acético ($C_2H_4O_2$), para aumentar as taxas de remoção de contaminantes nos eletrodos e consequentemente melhorar o processo eletrocinético (Karim, 2014).

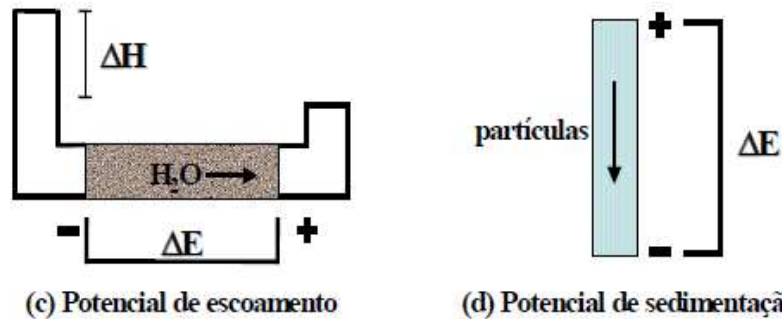
O transporte dos contaminantes é geralmente regido por dois mecanismos principais, a eletro-osmose, e a eletroforese ou eletro-migração, com a aplicação de diferença de potencial (Figura 3.3). A eletro-osmose é o movimento da fase líquida através de um meio poroso, sendo que, o campo elétrico aplicado age sobre as cargas (geralmente íons) presentes na fase móvel, e quando elas migram em resposta ao campo, arrastam líquido com elas, além de ser o mecanismo de fundamental ajuda na dessorção das espécies contaminantes. Já a eletroforese ou eletro-migração é o transporte de íons ou partículas eletricamente carregadas para o eletrodo de carga oposta (Araújo Ponte et al., 2003; Schmidt, 2004).



Fonte: Adaptado de Oyanader-Rivera (2004)

Figura 3.3. Representação de fenômenos EK no solo.

Além destes, existem mais dois fenômenos que regem a aplicação da técnica EK, sendo estes o potencial de escoamento e o potencial de sedimentação, esquematizados na Figura 3.4.



(c) Potencial de escoamento

(d) Potencial de sedimentação

Fonte: Adaptado de Moreno (2000)

Figura 3.4. Representação esquemática de fenômenos EK.

O potencial de escoamento é o fenômeno inverso a eletro-osmose, sendo que, quando um líquido é forçado a escoar em um meio poroso, as cargas da dupla camada são deslocadas na direção do fluxo. Porém, a acumulação na corrente de saída causa o crescimento de um campo elétrico que induz a uma corrente elétrica de volta, contra a direção do escoamento de líquido. Já o potencial de sedimentação, é o inverso da eletroforese, uma vez que o movimento de um grande número de partículas carregadas em uma direção, produz uma

corrente elétrica na direção do movimento das partículas, retardando assim o movimento dos íons da camada difusa relativo aos íons das partículas (Mitchell, 1976; Iryoda, 2008).

No entanto, embora estes mecanismos sejam mais significativos, não são os únicos que governam o processo de remediação EK, sendo que há pelo menos mais três mecanismos que participam neste processo, a advecção, a convecção e a difusão/dispersão (Coelho et al., 1987; Sissom e Pitts, 1988). A advecção é um mecanismo pelo qual ocorre o deslocamento da água, e este faz com que os contaminantes presentes na mesma se movem na direção das linhas de fluxo com uma velocidade média linear igual a da água e sem alterar a sua concentração na solução. A convecção consiste no fenômeno de movimento do fluido, que pode ser natural (geralmente decorrente de forças de empuxo) ou forçada (decorrente da aplicação de forças externas). Já a difusão é um processo que ocorre devido ao gradiente de concentração existente em um fluido, sendo que o soluto dissolvido em água desloca-se de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração, visando equalizar a concentração em toda a massa de fluido.

Ainda, alguns processos como a complexação, a sorção, a precipitação e a dissolução podem modificar as características físico-químicas do meio e conseqüentemente a taxa de transporte/migração dos contaminantes, acelerando ou retardando o processo de extração (Schmidt, 2004). A complexação é uma reação química em que um cátion se combina com ânions formando um íon complexo, sendo que, dependendo do pH local, alguns metais podem existir tanto sob a forma de íons negativos como positivos, mudando assim o sentido da eletro-migração. A sorção é um processo que engloba a adsorção e a dessorção e, compreende a interação do contaminante presente no fluido dos poros com o solo. Na adsorção, os contaminantes dissolvidos são retirados da solução, retardando a sua remoção, já na dessorção, os contaminantes são removidos das superfícies das partículas de solo, ficando disponíveis em solução e, aumentando assim a taxa de remoção. As variações de pH interferem nos processos de sorção, sendo que, em pH ácido ocorre a dessorção de contaminantes, auxiliando na sua extração dos solos (Young *et al.*, 1992). E a precipitação, como fase sólida, ocorre quando as novas substâncias formadas pela reação de espécies iônicas estiverem em concentrações superiores ao seu limite de solubilidade, sendo que, os metais pesados tendem a reagir com carbonatos, formando compostos de baixa solubilidade, que se precipitam, diminuindo assim a taxa de remoção de contaminantes. Dessa forma, no que tange os metais pesados, na sua grande maioria precipitam em condições de pH alto ou

básico, pois estas diminuem a solubilidade. Já a dissolução, ao contrário da precipitação, disponibiliza os contaminantes em solução, aumentando a taxa de remoção, sendo que, valores baixos de pH aumentam a taxa de dissolução e, portanto, a concentração iônica, favorecendo a remediação por extração de contaminantes (Alshawabkeh e Acar, 1993).

Alguns fatores como a natureza química do solo; o tipo e a concentração de contaminante; o tipo, a configuração e o espaçamento dos eletrodos; a intensidade de corrente; o pH do sistema; o conteúdo de água; a condutividade elétrica do solo e do eletrólito e; a condutividade hidráulica do solo. A técnica é utilizada para remover contaminantes iônicos, tóxicos e carregados, incluindo metais pesados, radionuclídeos e orgânicos selecionados, sendo que os contaminantes podem existir como sólidos precipitados e, solutos dissolvidos, adsorvidos nas partículas do solo ou sorvidos na matéria orgânica. Além disto, a eletro-osmose é maior em solos onde a concentração inicial do contaminante é menor, porém, no que tange a eficiência de remoção, esta mostrou-se maior em solos com concentrações mais elevadas. (Acar *et al.*, 1993; Yeung, 2006; De La Rosa-Pérez *et al.*, 2007).

Em relação aos eletrodos, segundo os autores citados anteriormente, são utilizados materiais inertes, tais como grafite, carbono, aço inoxidável ou platina, a fim de evitar a introdução de produtos secundários de corrosão, sendo que, os eletrodos inertes apresentam maior durabilidade embora menor eficiência na transmissão de energia, porém, o tipo de eletrodo selecionado vai depender muito do custo e da facilidade de fabricação e aquisição. Além de que, podem ser utilizados pares ou múltiplos eletrodos e, a escolha do espaçamento destes dependerá do tipo e do nível de contaminantes e o regime de tensão selecionado.

Quanto aos níveis de corrente aplicados, estes se encontram na ordem de mA cm^{-2} de área de eletrodo, sendo que, apesar de elevados níveis gerar mais ácido que irá favorecer o processo, eles aumentam a concentração iônica total que diminuirá o fluxo eletro-osmótico global, portanto, uma densidade de corrente de cerca de 30-50 mA cm^{-2} foi apresentado como sendo a mais eficiente para o processo (Acar *et al.*, 1993).

Já o pH é o fator que regula a mobilidade dos contaminantes no processo, sendo que, as suas variações podem promover reações dos metais com outras substâncias que são encontradas naturalmente no solo. O conteúdo da água no solo é imprescindível para o movimento do contaminante por eletro-osmose, portanto, é necessário manter um alto teor de água no solo, uma vez que o grau de saturação do solo é um pré-requisito para a realização do processo. A condutividade elétrica do solo e do eletrólito, a qual define a capacidade destes

meios em permitir a passagem de corrente elétrica, sendo fundamental para que o processo de remediação EK obtenha resultados satisfatórios quanto à remoção de contaminantes. E por fim, o solo com uma condutividade hidráulica alta apresenta em sua maioria o melhor desempenho das tecnologias de remediação (Moreno, 2000; De La Rosa-Pérez *et al.*, 2007).

As principais vantagens do processo EK incluem, a possibilidade de implementações *in-situ* com o mínimo de interrupção, eficiência para solos com granulometria fina, baixa permeabilidade e heterogeneidade média onde, outros processos podem ser ineficazes, além do alcance de taxas aceleradas de extração e transporte de contaminantes (Karim, 2014). Segundo Reddy *et al.* (2002) comparada às tecnologias convencionais, a EK possui as vantagens de ser uma técnica simples, pois é de fácil operação e o equipamento utilizado é muito simples; segura, uma vez que, a exposição do pessoal aos contaminantes durante a operação é muito reduzido; econômica e flexível, pois pode ser usada *in-situ* ou em caso de não ter espaço pode ser aplicada *ex situ*.

No entanto, a possibilidade de precipitação dos contaminantes próximo do cátodo tem se tornado um dos principais impedimentos à utilização do processo EK. Além desta, outra desvantagem apresentada por esta técnica está relacionada com a variação do pH ao longo do tempo, a qual interfere na eficiência de remoção dos contaminantes, uma vez que, quando há alterações de pH, alguns processos podem ser irreversíveis, além de que, durante a remediação EK muitos processos físico-químicos ocorrem em simultâneo e a maioria destes são dependentes do pH. Outro problema que dificulta a aplicação desta técnica é devido a interações solo-contaminantes que não estão totalmente compreendidas (Yeung, 2011).

Estudos a cerca da aplicação da técnica EK utilizada para a remediação de solos contaminados podem ser visualizados na Tabela 3.4. Estes trabalhos baseiam-se essencialmente na remoção de compostos inorgânicos tais como os metais pesados (Reddy e Chinthamreddy, 1999; Pedrazzoli, 2004; Guaracho, 2005; Kaminari *et al.*, 2010; Elicker e Castagno, 2012); remoção de compostos orgânicos (Guedes *et al.*, 2014); remoção de hidrocarbonetos (Silveira, 2009); remoção de pesticidas (Santos, 2015); remoção de multicomponentes simultaneamente (Maturi e Reddy, 2006; Maruthamuthu *et al.*, 2011); testes de influência de diferentes tipos de solos e composições, especialmente argilosos e arenosos com a adição de caulim, no desempenho eletrocinético (Schmidt, 2004; Iryoda, 2008); acoplação de outros processos, ultra-sônicos e de biorremediação entre outros, para estudos comparativos da eficiência dos processos e o melhoramento da EK (Reddy *et al.*,

2004; Chung e Kamon, 2005); além dos que baseiam-se no intuito de melhorar o entendimento dos fenômenos presentes na descontaminação de solo (Deotti, 2005; Nunes, 2009; Castro, 2010).

Foram averiguados, em sua maioria, a utilização de eletrodos de grafite, aço inox e platina para ânodo e, eletrodos de chumbo e titânio para cátodo. Além disto, os principais parâmetro analisados nos estudos concentram-se nos perfis de pH; corrente, voltagem, potencial aplicado e campo elétrico; concentração de contaminante; tempo de remediação; composição do solo; velocidade de transporte dos íons; umidade e, temperatura.

Tabela 3.4. Estudos realizados com diferentes abordagens relacionados à aplicação da técnica EK.

Referências	Finalidade dos estudos
Reddy e Chinthamreddy (1999)	Avaliar a migração dos metais pesados cromo (Cr), níquel (Ni) e cádmio (Cd) em uma múltipla contaminação, para dois tipos de solos argilosos, caulim e glacial.
Pedrazzoli (2004)	Estudo da aplicação da EK na remoção de Pb de solos contaminados por resíduos de processo de mineração de chumbo e, de produção e recuperação de baterias.
Guaracho (2005)	Utilização da EK para remoção de Pb e Ni em solos de landfarming de refinaria.
Kaminari <i>et al.</i> (2010)	Aplicação da técnica de remediação EK na remoção de Pb de solos contaminados, com ou sem caulim.
Elicker e Castagno (2012)	Estudo da aplicação da técnica de remediação EK no tratamento de lodo de estação de tratamento de esgoto contaminado pelos metais pesados cobre (Cu), Cr, zinco (Zn), Pb e ferro (Fe).
Guedes <i>et al.</i> (2014)	Estudo da viabilidade de remoção de seis compostos orgânicos em um solo argiloso e arenoso.
Silveira (2009)	Aplicação da técnica de bio-remediação EK em um solo argiloso contaminado com óleo de produção, utilizando um modelo físico bidimensional.
Santos <i>et al.</i> (2015)	Investigação da tecnologia de remediação EK para remover os pesticidas atrazina e oxyfluorfen de um solo com caulim de baixa permeabilidade, e com a adição do surfactante aniônico SDS.
Maturi e Reddy (2006)	Viabilidade da utilização de ciclodextrinas na remoção simultânea de metais pesados (Ni) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) (fenantreno) de solos de baixa permeabilidade (caulim).
Maruthamuthu <i>et al.</i> (2011)	Aplicação da técnica EK na separação de sulfato (SO ₄) e Pb da lama de ULAB.
Iryoda (2008)	Estudo da influência da caolinita na remediação K de um solo contaminado com Pb.
Schmidt (2004)	Aplicação da técnica de bio-remediação EK em um solo fabricado com caulim e bentonita e um solo natural orgânico, silto-argiloso, coletado em uma área contaminada por óleo cru.

Referências	Finalidade dos estudos
Chun e Kamon (2005)	Remoção de Pb e fenantreno (HAP) de um solo argiloso, aplicando a técnica EK e esta acoplada a testes ultra-sônicos (EK+US).
Deotti (2005)	Aplicação da técnica de biorremediação EK com controle de pH a um solo argiloso formado sobre uma matriz calcária, contaminado por hidrocarbonetos de petróleo.
Nunes (2009)	Estudos da influência da concentração de um metal, pH e condutividade na remediação EK de um solo bidimensional:
Castro (2010)	Aplicação da técnica EK em um solo argiloso contaminado com óleo de produção, utilizando um modelo físico unidimensional e bidimensional, e aplicando-se um surfactante químico biodegradável (Dodecil Sulfato de Sódio - SDS) para aumento do transporte desses compostos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras, reagentes e solventes

A areia utilizada é do tipo chinesa comercial, composta basicamente de quartzo, que é um mineral primário composto de silício e oxigênio. Os minerais primários não apresentam cargas elétricas e, dessa forma, não possuem capacidade de reter elementos químicos, tanto nutrientes quanto poluentes, portanto, é considerada um componente inerte.

Todos os reagentes e solventes químicos utilizados apresentam pureza de grau analítico. A água destilada e/ou deionizada foi produzida utilizando um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007). Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Vetec, 18 M) e ácido clorídrico (HCl, Alphatec, 12 M) foram utilizados para o preparo do solo. Ácido Nítrico (HNO_3 , Vetec, 15 M) para o preparo da solução contaminante e do eletrólito. Nitrato de Chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Vetec, 13 M) para a contaminação da areia. Cianeto de potássio (KCN, Vetec, 22 M), hidróxido de amônia (NH_4OH , Vetec, 7 M) e sulfeto de sódio (Na_2S , Vetec, 14 M), foram utilizados para as análises espectrofotométricas.

4.2. Reator de eletrocinética

Para realizar os experimentos de EK foi desenvolvido e confeccionado um reator eletroquímico (reator-EK) baseado na proposta de Yeung *et al.* (1997), conforme o desenho esquemático apresentado na Figura 4.1. O reator encontra-se no Laboratório de Águas da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), *Campus Cerro Largo/RS*.

O reator-EK consiste em uma caixa retangular em acrílico (27 x 6 x 9 cm, e 4 mm de espessura), com 3 compartimentos distintos: (i) um central, abrigando aproximadamente 612 cm^3 (17 x 6 x 6 cm) de areia contaminada, bem como 4 drenos a cada cerca de 3,3 cm para coleta das amostras (tubos em teflon poroso coberto por membrana (0,45 μm), 9 cm de altura e 0,5 cm de diâmetro); e (ii) dois nas extremidades, abrigando aproximadamente 144 mL (4 x 6 x 6 cm) da solução eletrolítica, bem como uma placa eletrolítica em material condutor de Fe e aço inox (9 x 5 cm) em cada compartimento (cátodo/ânodo). Os compartimentos são interligados por cassetes confeccionados por duas placas finas (1,5 mm) em acrílico com um

orifício central (4,5 cm), e entre as placas, abriga-se uma membrana (0,45 μm). Os eletrodos são conectados a uma fonte estabilizadora de corrente e voltagem (Elita, EL-12 V). O reator-EK é aberto na extremidade superior simulando a aplicação da tecnologia *in situ*.

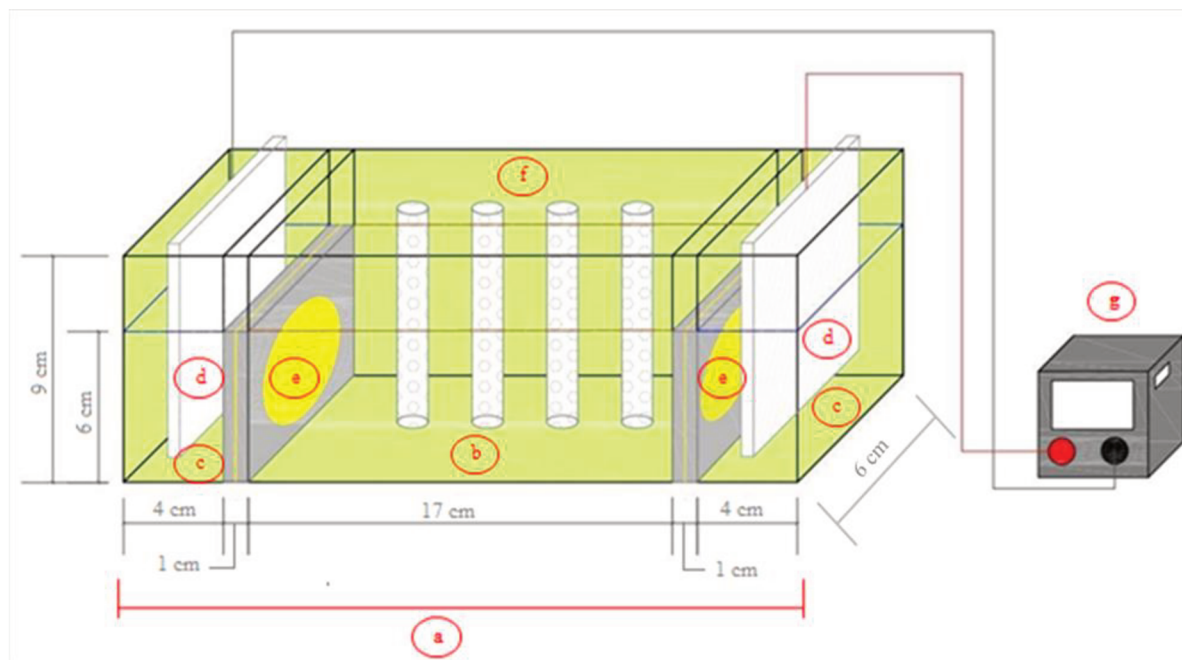


Figura 4.1. Desenho esquemático do reator-EK. (a) reator eletroquímico; (b) compartimento da areia; (c) reservatórios; (d) eletrodos; (e) filtros; (f) tubos porosos e (g) fonte estabilizadora de corrente.

4.3. Procedimento experimental

Inicialmente, 789 g de areia com características físicas previamente conhecidas e, preparado segundo Pedrazzoli (2004), foi disposta no compartimento central do reator-EK. O preparo da areia consiste inicialmente no peneiramento (60 mesh), seguida por lavagem com água deionizada e molho em solução de HCl a 10% durante 24 h. Repetiu-se este procedimento, no entanto, com solução de H₂SO₄ a 10%. Este procedimento é fundamental para a retirada de compostos orgânicos presentes na areia, que eventualmente, podem complexar formando óxidos com o material dos eletrodos, limitando a reação. Por último, para remover as soluções ácidas, a areia foi novamente lavada com água deionizada e seca em estufa (80°C) durante 48 h. Após, a areia foi simuladamente contaminada adicionando 220 mL (volume do reator x porosidade) de uma solução ácida (HNO₃, 5%) contendo 4.000 mgPb L⁻¹. Em seguida, para auxiliar no fluxo dos fenômenos eletroquímicos, foram adicionadas as

soluções eletrolíticas as quais foram preparadas seguindo a metodologia descrita por Maruthamuthu *et al.* (2011). Um período de estabilização (aproximadamente 220 min.), ou seja, saturação e retenção dos íons Pb nos poros bem como a migração para os reservatórios de eletrólito foi evidenciado e estudado. Por seguinte, os eletrodos foram imersos nos reservatórios contendo a solução eletrolítica. Finalmente, a fonte estabilizadora de corrente foi ligada providenciando uma densidade de corrente de 15,4 mA cm⁻² e 16,1 mA cm⁻² para diferentes experimentos utilizando os diferentes eletrodos de Fe (5 x 6 x 0,275 cm) e aço inox (5 x 6 x 0,091 cm), proporcionando uma área efetiva de 65 cm² e 62 cm², respectivamente.

Durante os experimentos, com o auxílio de seringas, foram retiradas alíquotas nos dois reservatórios e nos quatro pontos na areia, em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Estas alíquotas foram conduzidas para a determinação da concentração de íons Pb, possibilitando verificar tanto a remediação no solo como a recuperação do elemento nos reservatórios.

4.4. Procedimentos analíticos

As determinações das concentrações do íon Pb foram realizadas utilizando um método colorimétrico descrito por Bassett *et al.* (1981) seguido por espectrofotometria utilizando um espectrofotômetro UV-vis (Thermo Scientific, Evolution 201), no comprimento de onda de 408 nm (Guaracho, 2005).

A caracterização física da areia foi realizada determinando a densidade do solo e das partículas, a condutividade hidráulica e a porosidade total conforme descrito no Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997). As análises foram realizadas no Laboratório de Pedologia e Física dos Solos da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), *Campus Cerro Largo/RS*.

Os valores da condutividade hidráulica (K) foram obtidos através da Equação 4.1.

$$K = \frac{Q * L}{A * H * t} \quad (4.1)$$

Onde, Q é o volume do percolado (mL); L é a altura do bloco do solo (cm); A é a área do cilindro (cm²); H é a altura do bloco do solo e da coluna (cm) e; t é o tempo (s).

Os valores da densidade das partículas (Dp) foram obtidos através da Equação 4.2.

$$D_p = \frac{a}{50 - b} \quad (4.2)$$

Onde, a é a massa da amostra seca (g) e b é o volume de álcool gasto na bureta (cm³).

Os valores da densidade do solo (D_s) foram obtidos através da Equação 4.3.

$$D_s = \frac{a}{b} \quad (4.3)$$

Onde, a é a massa da amostra seca (g) e b é o volume do anel ou cilindro (cm³).

Os valores da porosidade total (P_t) foram obtidos através da Equação 4.4.

$$P_t = 1 - \frac{D_s}{D_p} \quad (4.4)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização da areia

A Tabela 5.1 apresenta a caracterização física do solo, sendo que, o memorial de cálculo utilizado para a obtenção destes parâmetros físicos estão apresentados no Apêndice 1.

Tabela 5.1. Características do solo arenoso.

Parâmetros	Simbologia	Valores medidos
Condutividade hidráulica	<i>K</i>	240 mm h ⁻¹
Densidade do solo	<i>D_s</i>	1,55 g cm ⁻³
Densidade de partículas	<i>D_p</i>	2,65 g cm ⁻³
Porosidade total	<i>P_t</i>	0,42 cm ³ cm ⁻³

Esta areia é caracterizada como uma areia média (partículas com diâmetro entre 0,2 e 0,6 mm) (ABNT/NBR n° 6.502 de 95) em função do diâmetro (0,250 mm, 60 mesh) selecionado.

A condutividade hidráulica saturada obtida pode ser considerada elevada, embora que a literatura apresenta diferentes valores para o *K*. Este é o parâmetro com a maior variabilidade nos solos, muito dependente da quantidade e da continuidade dos poros, e da umidade e compactação do solo. Considerando que o solo utilizado foi uma areia, a condutividade hidráulica elevada se dá em função desta possuir poros grandes e contínuos e, este grande espaço poroso permite a drenagem livre da água no solo, resultando em uma baixa capacidade de retenção de água (EMBRAPA, 2003).

Ainda, este menor volume total de poros resulta em uma porosidade mais baixa (42%), característica dos solos arenosos, sendo que esta permanece na faixa de 35-50% (Salomão, 2010).

5.2. Obtenção dos dados de concentração de íons Pb

A curva de calibração de íons Pb obtida (concentração em função da absorbância) a partir do método colorimétrico (item 4.4) é apresentada na Figura 5.1. Os limites de detecção para o método utilizado foi de até 45 mg Pb L⁻¹, a partir de uma solução padrão de 4000 mg Pb L⁻¹, sendo que, amostras com concentrações superiores foram diluídas.

O ajuste linear dos dados e o valor do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ($r^2 = 99,8\%$) obtidos implicaram em uma boa reprodução dos dados experimentais. Além disto, os coeficientes obtidos a partir da regressão linear (Apêndice 2) indicam a dependência da concentração pela absorvância, ou seja, a concentração é diretamente proporcional à absorvância. Desta forma, quanto maior a absorvância obtida a cada leitura no espectrofotômetro, maior será a concentração de íons Pb em solução.

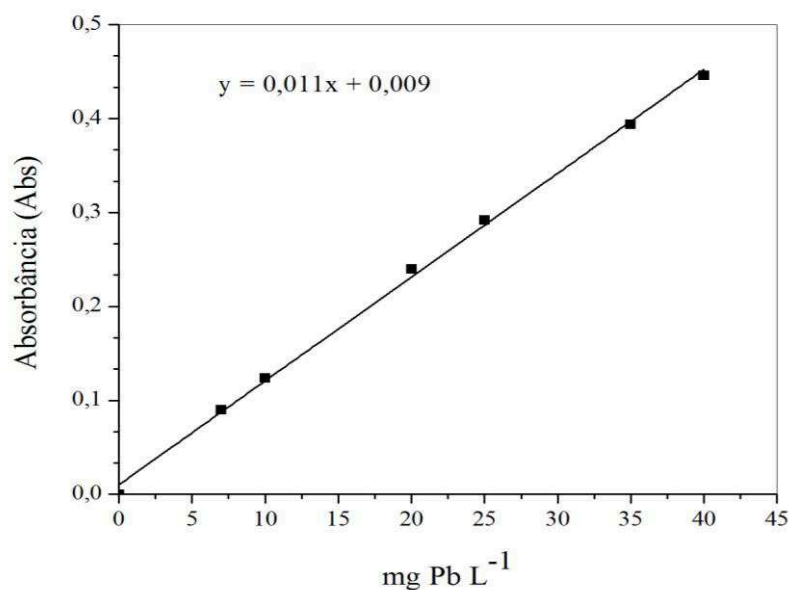


Figura 5.1. Curva de calibração do íon Pb.

5.3. Avaliação da retenção de íons Pb pela areia

Antes de iniciar a reação EK, a areia foi contaminada com 4000 mg Pb L⁻¹ e disposta no compartimento central do reator-EK, bem como os reservatórios foram preenchidos com o eletrólito suporte. Em intervalos de tempo pré determinados foram realizadas coletas de solução nos dois reservatórios (R1 e R2) e nos quatro pontos na areia (Pto 1, Pto 2, Pto 3 e Pto 4), obtendo-se os valores para a concentração de íons Pb ao longo do tempo, conforme apresentado na Tabela 5.2 e na Figura 5.2.

Tabela 5.2. Resultados da concentração de íons Pb em função do tempo, na areia e nos dois reservatórios.

Tempo (min.)	mg Pb L ⁻¹					
	Pto 1	Pto 2	Pto 3	Pto 4	R1	R2
0	4000	4000	4000	4000	0	0
20	3673	2982	3500	3109	73	73
40	2864	3082	3091	2991	91	82
60	2655	2773	3082	2382	109	91
80	2709	2300	2745	2227	200	100
100	2064	1855	2100	2691	218	118
120	2000	1945	2064	2391	209	155
140	1773	2036	2064	1627	236	182
160	1855	1991	1891	1827	282	200
180	1991	1982	1964	1882	300	236
200	1873	1982	1882	1891	355	291
220	1855	1891	1891	1827	345	282
240	1864	1900	1891	1855	327	309
330	1900	1900	1900	1855	355	291

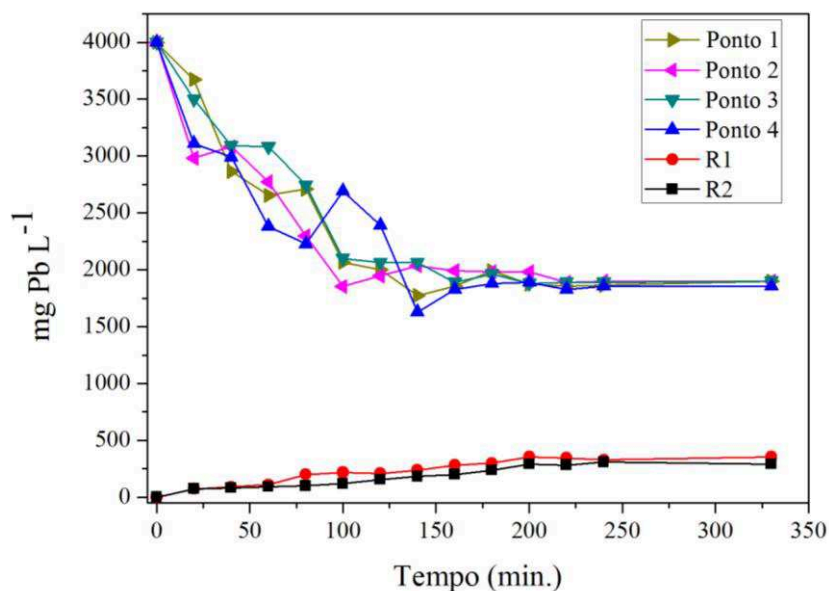


Figura 5.2. Concentração de íons Pb em função do tempo, na areia e nos reservatórios.

Pelo comportamento da curva observa-se que há uma estabilidade do íon Pb na areia e nos reservatórios após 200 min., sendo que esta condição foi utilizada para dar início a

aplicação de potencial e levantamento das medidas, bem como o início da reação EK. Neste tempo, verificou-se uma retenção em torno de $1450 \text{ mg Pb L}^{-1}$ na areia, sendo que aproximadamente 645 mg Pb L^{-1} já se encontravam nos reservatórios.

A retenção, conforme Pedrazolli (2004) possivelmente pode estar relacionada a interações com residuais do tratamento da areia (HCl e H_2SO_4). Já a migração de íons Pb para os reservatórios pode ter ocorrido em função da alta condutividade hidráulica apresentada pela areia, aumentando assim a velocidade com que a água se movimenta através desta. Além disto, este fenômeno pode ser explicado pelos processos de advecção, convecção e difusão (Coelho *et al.*, 1987), sendo que, o deslocamento do fluido carrega consigo os contaminantes presentes no meio (advecção), podendo este ocorrer de forma natural (forças de empuxo), sem necessariamente haver a aplicação de forças externas, como por exemplo a aplicação de uma corrente, (convecção). Além disto, o contaminante tende a deslocar-se da região de maior para a de menor concentração (difusão), explicando o fato da diminuição da concentração de íons Pb na areia e a sua migração para os reservatórios após 200 min. do início dos testes.

5.4. Experimentos EK

5.4.1. EK com eletrodos de Fe

Após os 200 min. da estabilização do íon Pb na areia e nos reservatórios, deu-se início à reação EK com a utilização de eletrodos de Fe. Em intervalos de tempos pré definidos, realizou-se coletas de solução nos quatro pontos na areia e nos dois reservatórios para a obtenção dos valores das concentrações de íons Pb em ambos os compartimentos ao longo do tempo (Tabela 5.3), sendo que, o tempo 0 (zero) corresponde aos valores obtidos nos 200 min. da estabilização do íon Pb. As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam os perfis de redução e recuperação dos íons Pb na areia e nos reservatórios, respectivamente.

Tabela 5.3. Concentração de íons Pb em função do tempo de EK com eletrodo de Fe.

Tempo (min.)	mg Pb L ⁻¹					
	Pto 1	Pto 2	Pto 3	Pto 4	R1	R2
0	1873	1982	1882	1891	355	291
15	545	464	491	855	882	882
30	391	364	373	400	1136	1191
45	1018	1036	755	1209	1127	1155
60	945	827	745	1227	691	900
75	845	682	736	1082	745	964
90	1027	891	864	1164	745	1191
105	927	936	927	600	464	355
120	655	1127	918	682	527	373
240	927	664	727	809	718	536
360	827	727	845	755	891	673
480	600	573	600	655	1136	900
600	618	418	573	436	1345	1173
720	591	427	555	409	1336	1191
840	573	400	564	418	1355	1200
960	582	418	545	418	1336	1191

Na Figura 5.3, observa-se que após 30 min. de operação há uma redução da concentração do íon Pb em solução na areia. Após este período são observadas oscilações das concentrações, aumentando e diminuindo ao longo do tempo, até aproximadamente 360 min., quando então ocorre uma redução contínua da concentração para cerca de 511 mg Pb L⁻¹ após 600 min. (10 h de processo).

Já no caso dos reservatórios (Figura 5.4), observa-se uma situação inversa ao que foi verificado na areia, sendo que nos primeiros 30 min. de operação há um aumento da concentração do íon Pb em solução. Após este período também ocorrem oscilações das concentrações, diminuindo e aumentando ao longo do tempo, até aproximadamente 105 min. Nos 495 min. seguintes ocorre um aumento da concentração para em torno de 1345 mg Pb L⁻¹ no R1 e 1173 mg Pb L⁻¹ no R2, recuperando com a aplicação da EK, em torno de 1.873 mg Pb L⁻¹ nos reservatórios, desconsiderando possíveis precipitações do contaminante e reações paralelas as quais podem ter impossibilitado a sua leitura no espectrofotômetro.

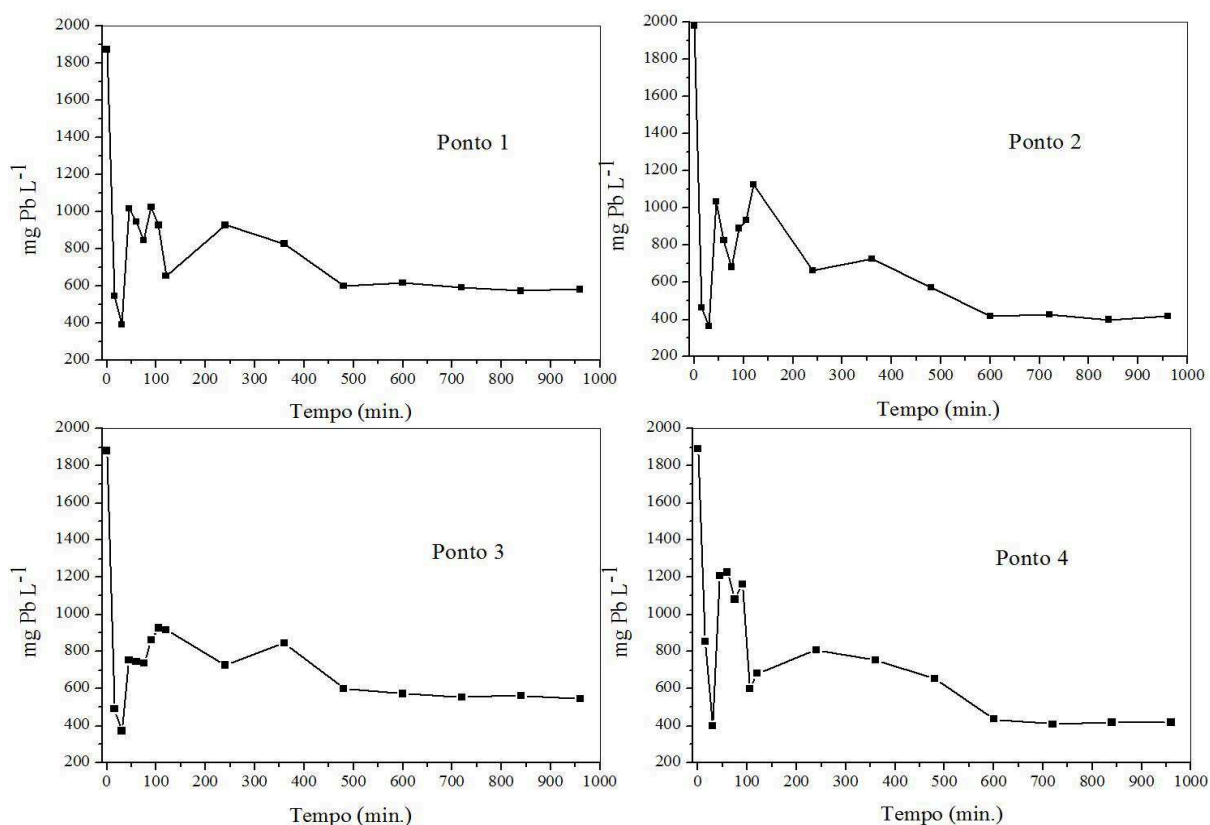


Figura 5.3. Perfis de redução dos íons Pb na areia em função do tempo de EK, utilizando eletrodos de Fe.

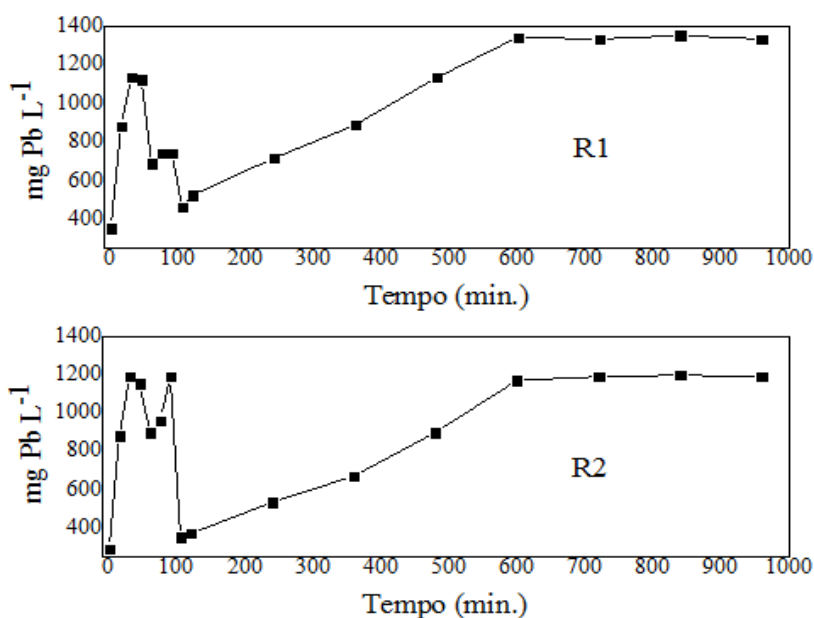


Figura 5.4. Perfis de recuperação de íons Pb para os reservatórios em função do tempo de EK, com eletrodos de Fe.

Desta forma, em um primeiro estágio, até aproximadamente 120 min., observa-se a prevalência dos fenômenos de eletro-osmose seguido de potencial de escoamento, levando a

um movimento quase constante do fluido em direção aos reservatórios e a sua volta à areia, provocando a variação inicial da concentração de íons Pb observada. Em um segundo momento, após os 120 min. até o final do processo, já com uma menor transferência de energia em função do encrostamento e desgaste dos eletrodos, houve predominância do fenômeno de eletroforese, ocorrendo a mobilização dos íons Pb na areia e a sua migração para os reservatórios, uma vez que foi observada uma constante redução da concentração dos íons Pb na areia e o seu conseqüente aumento nos reservatórios. Estes dois momentos distintos observados são demonstrados na Figura 5.5, considerando as médias dos resultados das concentrações de íons Pb obtidos nos quatro pontos na areia e nos dois reservatórios com a utilização de eletrodos de Fe.

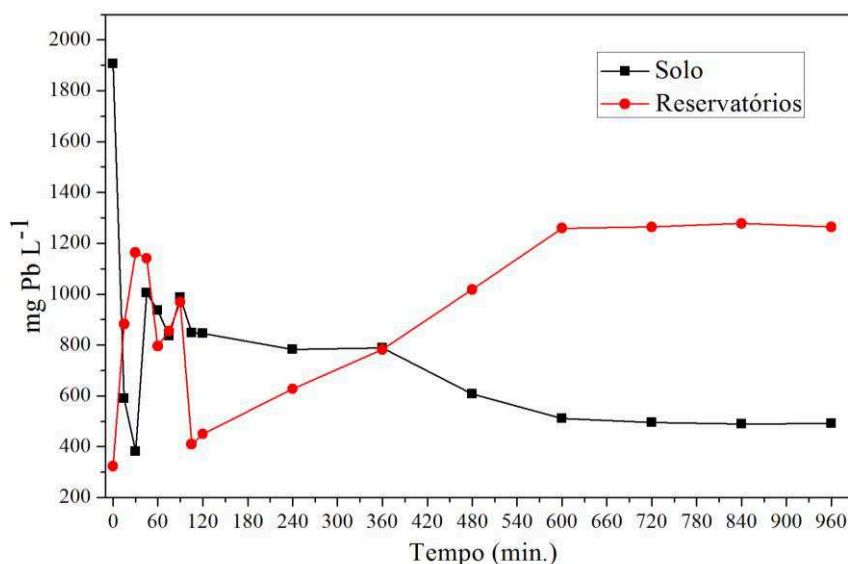


Figura 5.5. Redução da concentração dos íons Pb na areia e a sua recuperação nos reservatórios.

Desta forma, considerando que a concentração inicial é bastante elevada, observou-se que a técnica EK apresenta bom desempenho quanto à remoção do metal Pb da areia para os eletrodos de Fe, uma vez que, foi observada tanto a redução da concentração de íons Pb na areia quanto a sua recuperação nos reservatórios, resultando em uma remoção e conseqüente descontaminação da areia.

5.4.2. EK com eletrodos de aço inox

Para os eletrodos de aço inox seguiu-se os mesmos procedimentos apresentados com a utilização dos eletrodos de Fe, sendo que, após os 200 min. da estabilização do íon Pb na areia e nos reservatórios, deu-se início à reação EK com a utilização de eletrodos de aço inox. Em intervalos de tempos pré definidos, realizou-se coletas de solução nos quatro pontos na areia e nos dois reservatórios para a obtenção dos valores das concentrações de íons Pb em ambos os compartimentos ao longo do tempo (Tabela 5.4), sendo que, o tempo 0 (zero) corresponde aos valores obtidos nos 200 min. da estabilização do íon Pb. As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam os perfis de redução e recuperação dos íons Pb na areia e nos reservatórios, respectivamente.

Tabela 5.4. Concentração de íons Pb em função do tempo de EK com eletrodo de aço inox.
mg Pb L⁻¹

Tempo (min.)	Pto 1	Pto 2	Pto 3	Pto 4	R1	R2
0	1873	1982	1882	1891	355	291
15	1564	2264	2445	2164	855	618
30	1855	1855	2227	1664	1227	491
45	1682	1900	1845	1691	2245	700
60	1836	1882	1927	1891	2255	755
75	1700	1900	1918	1927	2709	836
90	1555	1627	1736	1582	3245	827
105	1936	2145	2091	2027	3218	900
120	2373	2518	2518	2273	3464	1236
135	1882	1818	2082	2082	3764	1836
150	2691	2700	2645	2645	3900	2036
165	2645	2555	2736	2609	3918	2009
180	2555	2645	2782	2691	3964	2055
195	2736	2691	2691	2627	3900	2100

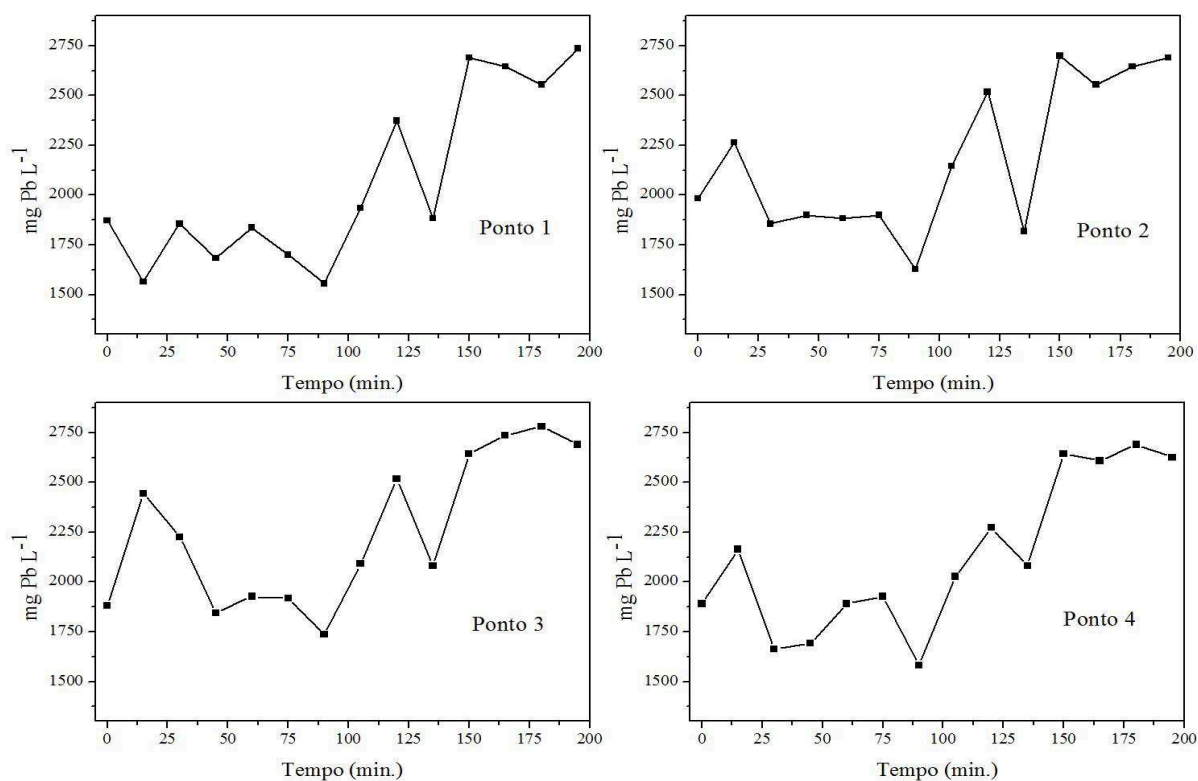


Figura 5.6. Perfis de redução dos íons Pb na areia em função do tempo de EK, utilizando eletrodos de aço inox.

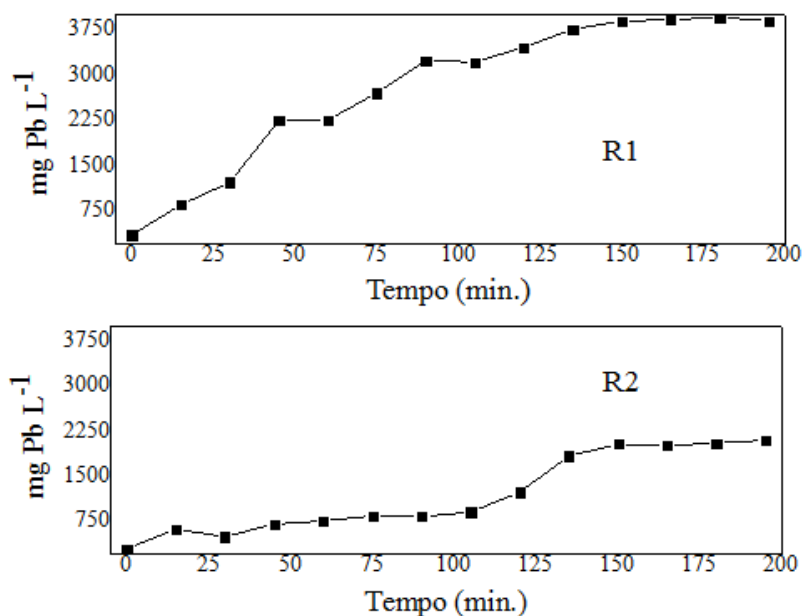


Figura 5.7. Perfis de recuperação de íons Pb para os reservatórios em função do tempo de EK, com eletrodos de aço inox.

Em relação aos quatro pontos na areia (Figura 5.6), observa-se que ao longo dos 150 min. de processo (2,5 h.) ocorreram oscilações, seguidas de um aumento da concentração de

íons Pb. Já no caso dos reservatórios (Figura 5.7), não ocorreram oscilações significativas, porém, o aumento da concentração de íons Pb permaneceu contínuo do início ao final do processo, sendo esta mais relevante no R1 em comparação ao R2.

Desta forma, considerando as médias dos resultados obtidos para a concentração de íons Pb na areia e nos reservatórios, utilizando eletrodos de aço inox, observa-se que durante todo o processo, os fenômenos predominantes foram a eletro-osmose seguido de um potencial de escoamento, uma vez que ocorreu a homogeneização da concentração, com um aumento significativo tanto na areia quanto nos reservatórios, como pode ser observado na Figura 5.8. Isto pode ser explicado devido à alta condutividade do material, resultando em uma elevada transferência de energia.

Nestas condições, portanto, embora ter sido observada a recuperação de íons Pb nos reservatórios, considerando a concentração, não foi alcançada a sua remoção na areia, e consequentemente não houve a descontaminação.

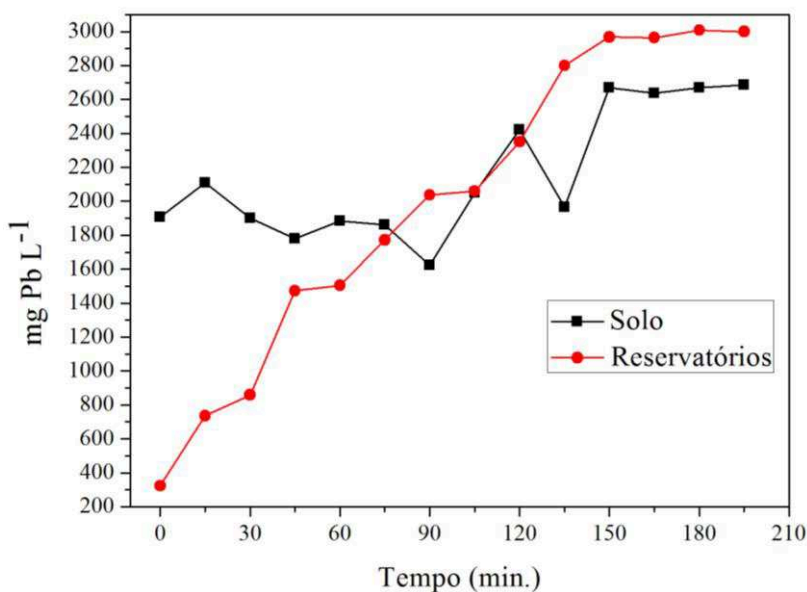


Figura 5.8. Aumento da concentração dos íons Pb na areia e nos reservatórios.

5.5. Considerações

Analisando os resultados obtidos, estes demonstraram uma grande dependência da intensidade de transferência de energia pelos eletrodos. Em um potencial maior, o que é relativo ao material utilizado para cada eletrodo, observa-se a predominância dos fenômenos

de eletro-osmose seguido de potencial de escoamento, os quais além de provocar as variações de concentração em alguns estágios do processo, dificultaram a redução do contaminante na areia. Já um potencial menor, observada em materiais menos condutores, bem como quando os eletrodos já apresentavam algum desgaste, resulta na prevalência da eletroforese, demonstrando os resultados ideais quanto ao desempenho da EK na remoção de íons Pb da areia. Desta forma, pequenas incrustações na superfície dos eletrodos, mostraram-se um fator benéfico, uma vez que proporcionavam uma menor diferença de potencial e a predominância da eletroforese.

Já em relação aos eletrodos, foram observadas degradações ao longo do processo, sendo que este fato pode ser explicado segundo Deotti (2005), o qual descreve que para ocorrer uma redução na degradação dos eletrodos deve-se promover a circulação do líquido nos reservatórios, assim como efetuar o controle do pH. Desta forma, nas condições de estudo, as quais ocorreram sem a circulação e a troca dos eletrólitos, a despolarização realizada a cada leitura, evitou a completa corrosão dos eletrodos.

5.6. Análises comparativas

No caso dos eletrodos de Fe observou-se uma predominância do fenômeno de eletroforese. Já para os eletrodos de aço inox os fenômenos de eletro-osmose seguido de um potencial de escoamento mostraram-se mais significativos praticamente durante todo o processo. Desta forma, os eletrodos de Fe proporcionaram tanto uma redução de íons Pb na areia, quanto sua recuperação nos reservatórios (Figura 5.9) e, conseqüentemente a remoção e descontaminação da areia. Com a utilização dos eletrodos de aço inox observou-se somente uma homogeneização da concentração de íons Pb na solução ao longo do reator-EK, com o aumento da concentração tanto na areia quanto nos reservatórios (Figura 5.10). As figuras 5.9 e 5.10 apresentam as concentrações iniciais e finais de íons Pb na areia e nos reservatórios com a aplicação da técnica EK, utilizando eletrodos de Fe e aço inox, respectivamente.

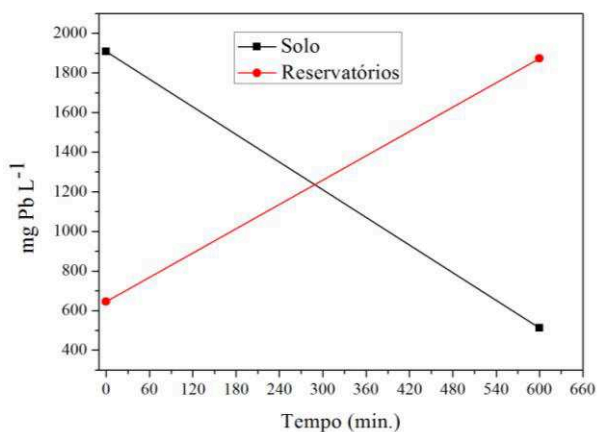


Figura 5.9. Concentração de íons Pb na areia e nos reservatórios ao final do processo EK, para os eletrodos de Fe.

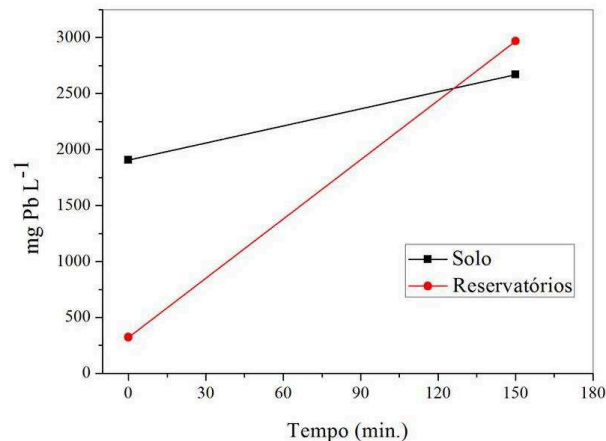


Figura 5.10. Concentração de íons Pb na areia e nos reservatórios ao final do processo EK, para os eletrodos de aço inox.

A menor perda superficial apresentada pelos eletrodos de aço inox em comparação aos eletrodos de Fe, apresentou-se tanto como um fator positivo quanto negativo, ou seja, positivo porque resultou na maior durabilidade do material e possivelmente pela menor formação de subprodutos em solução, e negativo em função de que o aço inox já apresentando uma elevada condutividade elétrica e ainda com menor perda superficial, houve maior transferência de energia em quase todo o processo, fazendo com que os fenômenos de eletrosmose seguido de potencial de escoamento tivessem prevalência sobre a eletroforese, não idealizando um bom desempenho à técnica EK.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O desenvolvimento de um reator de bancada possibilitou o estudo e a melhor percepção da possível aplicação *in situ* da técnica EK para a remediação de uma areia contaminada com íons Pb. A completa caracterização da areia auxiliou a elucidar os fenômenos da EK dos dados obtidos. Assim, afirma-se que as variações das concentrações ao longo da remediação EK, além das reduções que ocorreram na areia e a recuperação observada nos reservatórios, estão ligadas principalmente aos fenômenos eletroquímicos envolvidos (eletro-osmose, eletro-migração/eletroforese e potencial de escoamento).

A partir da contaminação da areia com uma solução contendo $4.000 \text{ mg Pb L}^{-1}$, uma pequena parcela do contaminante migrou da areia para os reservatórios mesmo sem a aplicação da corrente, ou seja, antes de dar início às reações EK. No entanto, após os 200 min. estes valores se estabilizam e não é mais possível remover os contaminantes sem a aplicação de alguma técnica de remediação. Diante disto, com a aplicação da técnica EK, foi possível remediar a areia e recuperar os íons Pb nos reservatórios.

Embora os diferentes materiais dos eletrodos utilizados apresentaram fenômenos EK no transporte de íons Pb na areia, sugere-se os eletrodos de Fe como os mais adequados. Utilizando os eletrodos de Fe, com a predominância da eletroforese foi possível reduzir a concentração de Pb para cerca de 500 mg Pb L^{-1} na areia e recuperar cerca de $1900 \text{ mg Pb L}^{-1}$ nos reservatório. Já utilizando eletrodos de aço inox, com a prevalência dos fenômenos de eletro-osmose seguido de potencial de escoamento, verificou-se uma homogeneização dos contaminantes ao longo do reator EK, devido principalmente a maior condutividade elétrica e durabilidade do material, proporcionando um potencial maior em todo o processo.

Além das conclusões, sugere-se para trabalhos futuros, o estudo dos parâmetros como tipo de eletrólito e circulação deste entre os reservatórios, controle do pH da solução contaminante e dos eletrólitos, e variação da aplicação da intensidade de corrente, e do espaçamento entre os eletrodos. Também sugere-se que para os eletrodos sejam investigados novos materiais a fim de diminuir cada vez mais a ocorrência de reações paralelas e a sua degradação. E por fim, realizar avaliações da remediação EK com a contaminação por multicomponentes, bem como a utilização de outros tipos de solos, como por exemplo um solo argiloso.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6502. **Rochas e solos**. Rio de Janeiro, 1995.

ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N.; GALE, R. J. Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics. **Waste Management**, vol. 13, p. 141-151, 1993.

AGUIAR, C. R. C.; LOPES, B. C.; BARBOSA, M. V. D.; BALIEIRO, F. C.; GOMES, M. M. Fitorremediação de Solos Contaminados por Petróleo. **Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas**, Chapadinha, vol. 6, n.1, p. 3-9, 2012.

ALSHAWABKEH, A. N.; ACAR, Y. B. Principles of Species Transport in saturated Soils under a Electric Field. **Waste Disposal by Landfill – GREEN´ 93**, Rotterdam, p. 225-232, 1993.

ANDRADE, J. de A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Revista Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 17-43, 2010.

ARAÚJO PONTE, H. de; IRYODA, K. I; PEDRAZZOLI, C. D. **Remediação eletrocinética de chumbo em resíduos Industriais**. XI Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfícies – EBRATS, São Paulo, 2003.

ASSIS, R. L. de; PROCÓPIO, S. de O.; CARMO, M. L. do; PIRES, F. R.; CARGNELUTTI FILHO, A.; BRAZ, G. B. P. Fitorremediação de solo contaminado com o herbicida picloram por plantas de capim pé de galinha gigante. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande/PB, vol.14, n.11, p.1131–1135, 2010.

ASSIS, O. B. G.; SIMÕES, M. L.; SILVA, E. R. Projeto de célula eletroquímica para estudos da remoção de resíduos orgânicos em solos e água. **Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária**, São Carlos, 2014.

BAPTISTA, A. **Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética**. 2005. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

BARROS, C. A. **Monitoramento da Atenuação Natural de Solos Artificialmente Contaminados com Óleo Diesel B0 e B4**. 2010. 92 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Vogel: Análise Inorgânica Quantitativa**. 4ª ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara S. A., 1981.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 de dezembro de 2009, p.81-84.

BRASIL. Lei Federal nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 03 de agosto de 2010.

CARVALHO, J. C. B. de; COSTA ORSINE, J. V. Contaminação do meio ambiente por fontes diversas e os agravos à saúde da população. **Enciclopédia Biosfera - Centro Científico Conhecer**, Goiânia, vol.7, n.13, pg. 1107 – 1118, 2011.

CASTELO-GRANDE, T.; BARBOSA, D. “Soil decontamination by supercritical extraction”, **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, Espanha, vol. 2, n. 2, 2003.

CASTELO-GRANDE, T.; AUGUSTO, P. A.; BARBOSA, D. Técnicas de descontaminação de solos: uma revisão. **Revista Ingenium**, Lisboa, 2007.

CASTRO, D. N. B. **Estudo em modelo físico 1D e 3D de remediação eletrocinética com uso de tensoativo em solo argiloso contaminado com óleo cru**. 2010. 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

CELERE, M. S.; OLIVEIRA, A. da S.; TREVILATO, T. M. B.; MUÑOZ, S. I. S. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 2007.

CHUNG, H. I.; KAMON, M. Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils. **Engineering Geology**, p. 233–242, 2005.

COELHO, H. M. G.; SIMÕES, G. F.; LANGE, L. C.; FERREIRA, C. F. A. **Transporte de contaminantes em meios porosos saturados**. 1987. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, PUC-RIO, Rio de Janeiro, 1987.

DE LA ROSA-PÉREZ, D. A.; TEUTLI-LEÓN, M. M. M.; RAMÍREZ-ISLAS, M. E. Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. **Revista Internacional de Contaminação Ambiental**, México, vol. 23, n. 3, p. 129-138, 2007.

DEOTTI, L. de O. G. **Controle de pH na técnica de biorremediação eletrocinética**. 2005. 138 p. Tese (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

ELICKER, C.; CASTAGNO, K. R. L. **Remediação eletrocinética de lodo contaminado com metais pesados**. 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves, 2012.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**, 2. ed. – Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler/RS. **Portaria n.º 85 de 05 de setembro de 2014**. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

FERNANDES, J. D.; DANTAS, E. R. B.; BARBOSA, J. N.; BARBOSA, E. A. Estudo de impactos ambientais em solos: o caso da reciclagem de baterias automotivas usadas, tipo chumbo-ácido. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional - G&DR**, Taubaté/SP, v. 7, n. 1, p. 231-255, 2011.

GESTEL, K. V.; MERGAERT, J.; SWINGS, J.; COOSEMANS, J.; RYCKEBOER, J. Bioremediation of diesel oil-contaminated soil by composting with biowaste. **Environmental Pollution**, vol. 125, p. 361–368, 2003.

GUARACHO, V. V. **Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinaria**. 2005. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

GUEDES, P.; MATEUS, E. P.; COUTO, N.; RODRIGUEZ, Y.; RIBEIRO, A. B. Electrokinetic remediation of six emerging organic contaminants from soil. **Chemosphere**, vol. 117, p. 124–131, 2014.

IANHEZ, R. **Fracionamento químico de metais pesados em solos contaminados por resíduos industriais e otimização quimiométrica de misturas para a descontaminação por lixiviação química**. Belo Horizonte, 2003.

IRYODA, K. I. **Estudo da influência da caolinita na remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo**. 2008. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M. Z.; ANTONIOLLI, I.; CAMARGO, F. A. de O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria-RS, v. 37, n. 4, p.928-935, 2007.

KAMINARI, N. M. S.; VALT, R. B. G.; MAIDEL, M.; PONTE, M. J. J. de S.; PONTE, H. de A. **Remoção de metais pesados (Pb) de solos contaminados via remediação eletrocinética**. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Campina Grande/Paraíba, 2010.

KARIM, M. A. Electrokinetics and soil decontamination: concepts and overview. **Journal of Electrochemical Science and Engineering**, Zagrebe/Croácia, 2014.

KREUSCH, M. A. **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**. 2005. 129 p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

LEMOS, J. L. S.; OLIVEIRA, S. D. de; SCHILITTLER, L. A. F. S.; PEREIRA JUNIOR, N. Técnicas de biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. **Diálogos e Ciência – Revista da rede de ensino FTC**, Feira de Santana, n. 11, 2009.

LIMA, L. A. **Solo e águas subterrâneas – técnicas de descontaminação**. Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico, Dossiê Técnico, Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT, 2010.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; DUNHAM, S. J.; MCGRATH, S. P. Phytoremediation of Heavy Metal – Contaminated Soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, vol. 30, n. 6, p. 1919-1926, 2001.

MACHADO, I. P. **Avaliação Ambiental do Processo de Reciclagem do Chumbo**. 2002. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas/Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2002.

MANZINI, F. F.; BATISTA DE SÁ, K.; PLICAS, L. M. de A.; MOREIRA, A. B. Tecnologias de remediação de solos. **Periódico eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, Tupã, v. 7, n. 12, 2011.

MARUTHAMUTHU, S.; DHANIBABU, T.; VELUCHAMY, A.; PALANICHAMY, S.; SUBRAMANIAN, P.; PALANISWAMY, N. Electrokinetic separation of sulfate and lead from sludge of spent lead acid battery. **Journal of Hazardous Materials**, p. 188-193, 2011.

MATURI, K.; REDDY, K. R. Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. **Chemosphere**, vol. 63, n. 6, p. 1022–1031, 2006.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behaviour**. 1ª ed. Nova York: John Wiley & Sons Inc., 422 p., 1976.

MORENO, R. B. Z. L. **Efeitos eletrocinéticos no escoamento de fluidos em meio poroso**. 2000. 244 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

MORENO, C. M.; BECERRA, A. G.; SANTOS, M. J. B. Tratamientos biológicos de suelos contaminados: contaminación por hidrocarburos. Aplicaciones de hongos en tratamientos de biorrecuperación. **Revista Iberoamericana de Micología**, vol. 21, n. 1, p. 103-120, 2004.

MUÑOZ, S. I. S. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: avaliação dos níveis de metais pesados**. 2002. 158 p. Tese (Doutorado em Enfermagem em Saúde Pública) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto/Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

NAM, P.; KAPILAS, S.; LIU, Q.; TUMIATTI, W.; PORCIANI, A.; FLANIGAN, V.; LIN, Q. Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soil. **Chemosphere**, vol. 43, n. 4/7, p. 485-491, 2001.

NUNES, A. I. V. Estudos eletrocinéticos na remediação de solo bidimensional: influência da concentração de um metal, Ph e condutividade. **In: I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo**. São Paulo, 2009.

OYANADER-RIVERA, M. A. **Physicochemical and hydrodynamics aspects of Electrokinetics in soil remediation: a study based on fundamental principles and modeling approaches**. 2004. 238 p. Tese (Doutorado em Filosofia) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, da Universidade Estadual da Flórida, Flórida, 2004.

ÖSTERREICHER CUNHA, P.; VARGAS JR, E. A.; GUIMARÃES, J. R. D.; CAMPOS, T. M. P. de; NUNES, C. M. F.; COSTA, A.; ANTUNES, F. S.; SILVA, M. I. P. da; MANO, D. M. Evaluation of bioventing on a gasoline – ethanol contaminated disturbed residual soil. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 110, n. 1-3, p. 63-76, 2004.

PEDRAZZOLI, C. D. **Remediação eletrocinética de chumbo em resíduos industriais**. 2004. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

PENDERGRASS, S.; PRINCE, J. Chemical dechlorination of pesticides at a superfund site in region II. **Proceedings of Annual Meeting of Air and Waste Management Association**, Califórnia, vol. 84, n. 11, 1991.

PINHO, M. T. de O. **Biorremediação de solos contaminados com produtos petrolíferos**. 2010. 126 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto – ISEP, Porto, 2010.

PINTO, A. R. de C. V. **Remediação de solos contaminados com produtos farmacêuticos – Oxidação/redução química**. 2011. 95 p. Tese de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2011.

PIRES, F. R., SOUZA, C. M.; SILVA, A. A.; PROCÓPIO, S. O.; FERREIRA, L. R. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 21, n. 2, p. 335-341, 2003.

POURBAIX, M. **Atlas Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. 1.ed. Texas - USA, Nace International Cebelcor, 1966. 644p.

REDDY, K. R.; CHINTHAMREDDY, S. Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments. **Waste Management**, vol. 19, n. 4, p. 269-282, 1999.

REDDY, K. R.; SAICHEK, R. E.; MATURI, K.; ALA, P. Effects of soil moisture and heavy metal concentration on electrokinetic remediation . **Indian Geotechnical Journal**, p. 258-288, 2002.

REDDY, K. R.; ASCE, M.; CHINTHAMREDDY, S. Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals in Glacial Till Soils Using Different Electrolyte Solutions. **Journal of Environmental Engineering**, Reston, vol. 130, n. 4, p. 442-455, 2004.

RIBEIRO, M. A. do C. **Contaminação do solo por metais pesados**. 2013. 249 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Lisboa, 2013.

ROJAS, J. W. J. **Estudo de remediação de solo contaminado por borra oleosa ácida utilizando a técnica de encapsulamento**. 2007. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SAHLE-DEESSIE, E.; MECKES, M. C.; RICHARDSON, T. L. Remediation pesticide contaminated soils using solvent extraction. **Environmental Progress**, vol. 15, n. 4, p. 293-300, 1996.

SALOMÃO, F. X. T. **Composição e Morfologia de Solos**. Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT, Cuiabá, 2010.

SANTANA PONTE, M. J. J. de; GUARACHO, V. V. Aplicação da remediação eletrocinética para remoção de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinarias de petróleo. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering - ABCM**, Curitiba, 2006.

SANTOS, R. da M. dos; LEITE, S. G. F.; SOBRAL, L. G. S.; RIZZO, A. C. de L. **Remediação de solo contaminado por petróleo em biopilhas – ecala piloto**. 4º DPETRO, Campinas – SP, 2007.

SANTOS, E. V. dos; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SOUZA, F. L.; LANZA, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. **Electrokinetic soil flushing for the treatment of herbicides polluted clay soil**. VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados e II Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados, Belo Horizonte/MG, 2015.

SCHMIDT, C. A. B. **Aplicação de técnica eletrocinética em laboratório a dois tipos de solos argilosos**. 2004. 350 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SEMPLE, K. T.; REID, B. J.; FERMOR, T. R. Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. **Environmental Pollution**, vol. 112, n. 2, p. 269–283, 2001.

SILVA, E. P. **Avaliação Preliminar do Potencial de Aplicação da Tecnologia de Biopilhas para a Biorremediação do Solo de Guamaré-RN**. 2004. 119 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

SILVA, D. do N. **Remediação de solos impactados com poluentes orgânicos usando os reagentes de fenton**. 2007. 124 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVEIRA, A. J. P. P. M. **Estudo em modelo físico 2D de biorremediação eletrocinética de solo argiloso contaminado com óleo de produção**. 2009. 252 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SMITH, G. D. J.; FELL, R.; PHILLIPS, T.; GERRARD, C. Washing technology for the decontamination of soil and sediment. **Geotechnical Management of Waste and Contamination: Proceedings of the Conference**, Sydney, p. 455-462, 1993.

SISSOM, L. E.; PITTS, D. R. **Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro/RJ: Editora Guanabara, 1988.

SOUZA, A. M. de. **Fitorremediação de solos contaminados com óleos lubrificantes usados**. 2009. 144 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

TAVARES, S. R. de L. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: Conceitos básicos e fundamentos**. Rio de Janeiro, ed. 1, 147 p., 2013.

TROXLER, W. L.; GOSH, S. K.; DICKS, L. W. R. Treatment of pesticide-contaminated soils with thermal desorption, **Journal of Air Waste Management Association**, Pittsburgh, vol. 43, n. 12, p. 1610-1619, 1993.

VITALE, S.A.; HADIDI, K.; COHN, D. R.; BROMBERG, L. Decomposing of 1,1-dichloroethane and 1,1-dichloroethene in an electron-beam plasma reactor. **Journal of Applied Physics**, Melville, vol. 81, n. 6, p. 2863-2868, 1997.

YEUNG, A. T.; SCOTT, T. B.; GOPINATH, S.; MENON, R. M.; HSY, C. Design, Fabrication, and Assembly of an Apparatus for Electrokinetics Remediation Studies. **Geotechnical Testing Journal**, vol. 20, n. 2, p. 199-210, 1997.

YEUNG, A. T. Contaminant Extractability by Electrokinetics. **Environmental Engineering Science**, v. 23 n. 1, p. 202-224, 2006.

YEUNG, A. T. Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation. **Separation and Purification Technology**, vol. 79, n. 2, p. 124-132, 2011.

YOUNG, R. N.; MOHAMMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam: Elsevier, Netherlands. Development in Geotechnical Engineering, 73, 327 p., 1992.

8. SÍTIOS ACESSADOS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2012.** Disponível em: <http://a3p.jbrj.gov.br/pdf/ABRELPE%20%20Panorama2012.pdf>. Acesso em: 26/08/2015.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Cultivo de Algodão Irrigado.** 2003. Disponível em: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:QNIMbUcodmcJ:www.ceset.unicamp.br/~sandro/st571/Solos%2520-%2520EMBRAPA%2520ALGOD%25C3O.doc+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: 18/11/2015.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 - MEMÓRIA DE CÁLCULO DOS PARÂMETROS FÍSICOS DO SOLO

As definições e a metodologia utilizada seguiram o Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997). Os dados gerais para os cálculos dos parâmetros estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1. Dados para os cálculos dos parâmetros

Diâmetro do cilindro	4,9 cm
Altura do bloco do solo	5,3 cm
Altura do bloco do solo e da coluna	9,6 cm
Tempo	0,09 h
Área do cilindro	18,7 cm ²
Volume do cilindro	99,1 cm ³

Cálculo da condutividade hidráulica (*K*):

Corresponde a velocidade com que a água se movimenta através do solo e foi calculada pelo método do permeâmetro de carga constante e através da aplicação da equação de Darcy.

$$Q = 73,9 \text{ mL} \quad L = 5,3 \text{ cm} \quad A = 18,7 \text{ cm}^2 \quad H = 9,6 \text{ cm} \quad t = 0,09 \text{ h}$$

$$K = \frac{Q * L}{A * H * t} = \frac{73,9 * 5,3}{18,7 * 9,6 * 0,09} = \frac{(23,9)}{100} = 0,24 \frac{m}{h}$$

Cálculo da densidade de partículas (*D_p*):

Determinada pelo volume de álcool necessário para completar a capacidade de um balão volumétrico.

$$a = 20 \text{ g}$$

$$b = 42,5 \text{ cm}^3$$

$$Dp = \frac{a}{50 - b} = \frac{20}{50 - 42,5} = 2,65 \frac{g}{cm^3}$$

Cálculo da densidade do solo (D_s):

Determinada através do método do anel volumétrico.

$$a = 153,8 \text{ g}$$

$$b = 99,1 \text{ cm}^3$$

$$D_s = \frac{a}{b} = \frac{153,8}{99,1} = 1,55 \frac{g}{cm^3}$$

Cálculo da porosidade total (P_t):

Determina o volume de poros totais do solo.

$$D_s = 2,65 \text{ g cm}^{-3}$$

$$D_p = 1,55 \text{ g cm}^{-3}$$

$$P_t = 1 - \frac{D_s}{D_p} = 1 - \frac{1,55}{2,65} = 0,42 * 100 = 42\%$$

APÊNDICE 2 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÍON Pb

A regressão linear é representada pela equação:

$$Y = A + B * X$$

Onde, Y é a absorvância (variável independente); X é a concentração (variável independente); A é o coeficiente angular; B é o coeficiente linear e; r^2 é o coeficiente de correlação linear.

Os parâmetros da regressão linear estão apresentados no Quadro 2.

Quadro 2. Parâmetros da regressão linear.

Parâmetros (coeficientes)	Valor
<i>A</i> (angular)	0,009
<i>B</i> (linear)	0,011
r^2 (correlação linear)	0,99794