



**Ana Júlia Pereira Pinto Mergulhão**

**Injeção de nitrato de amônio  
em solo residual por eletrocinese  
e seu efeito sobre a sobrevivência  
da microbiota nativa**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio. Área de concentração: Geotecnia.

Orientador: Prof.<sup>o</sup> José Tavares Araruna Júnior  
Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Denise Maria Mano Pessoa

Rio de Janeiro  
Outubro de 2002



**Ana Júlia Pereira Pinto Mergulhão**

**Injeção de nitrato de amônio  
em solo residual por eletrocinese  
e seu efeito sobre a sobrevivência  
da microbiota nativa**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio. Área de concentração: Geotecnia. Aprovada pela comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof.º José Tavares Araruna Júnior**

Orientador  
Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

**Prof.ª Denise Maria Mano Pessôa**

Co-orientadora  
Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

**Prof.º Tácio Mauro de Campos**

Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

**Prof.ª Selma Gomes Leite**

Departamento de Engenharia Civil – COOPE/UFRJ

**Prof.º Ney Augusto Dumont**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 10 outubro de 2002

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora, do orientador e da co-orientadora.

### **Ana Júlia Pereira Pinto Mergulhão**

Graduou-se em Engenharia Civil na PUC/Rio de Janeiro (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2000/1. Durante a graduação desenvolveu trabalhos de iniciação científica nas áreas de geotecnia experimental e ambiental em conjunto com a Agência Nacional de Petróleo. Ingressou no curso de Mestrado em Engenharia Civil (Geotecnia) no ano de 2000/2, atuando na área de Geotecnia Ambiental. A pesquisa envolveu estudos de transporte de nutrientes através de solos residuais tropicais em ambiente laboratorial via eletrocinese. Publicou 3 trabalhos no decorrer do Mestrado com premiação<sup>(2)</sup>: “Bioestimulação de Microbiota em Solo Residual através da Injeção de Nitrato de Amônio por Eletrocinese<sup>(1)</sup>”, “Avaliação da Eficácia da Eletrocinese na Bioestimulação de Bactérias Heterotróficas em Solos tropicais<sup>(2)</sup>” e “Laboratory investigation of electroosmosis flow efficiency in a residual soil from gneiss<sup>(3)</sup>”. Apresentou 4 seções de posters em congressos relacionados a sua dissertação de Mestrado. Fez estágio de Docência durante o seu curso de Mestrado na graduação no curso de Engenharia Civil na disciplina Introdução à Engenharia Ambiental.

#### Ficha Catalográfica

Mergulhão, Ana Júlia Pereira Pinto

Injeção de nitrato de amônio em solo residual por eletrocinese e seu efeito sobre a sobrevivência da microbiota nativa / Ana Júlia Pereira Pinto Mergulhão; orientador: José Tavares Araruna Júnior; co-orientadora: Denise Maria Mano Pessôa. – Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, 2002.

[19], 94 f. : il. ; 30 cm

1. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil.

Inclui referências bibliográficas

1. Engenharia Civil – Teses. 2. Eletrocinese. 3. Transporte de nutrientes. 4. Solo residual. I. Araruna, José (José Araruna); Mano, Denise (Denise Mano); II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil. III. Título.

CDD:624

À minha mãe, meus avós e meu amor Ataliba,  
pelo carinho e apoio.

## **Agradecimentos**

À Deus pelos momentos de conforto espiritual.

À minha família que apesar da distância sempre esteve presente com carinho e confiança.

Ao meu amor Carlos Ataliba pelo apoio incondicional em todos os momentos, pelo companheirismo, carinho e por todo o seu amor, te amo.

Aos meus orientadores José Tavares Araruna Júnior e Denise Mano Pessôa, obrigada pela paciência, pelos conhecimentos transmitidos, por encorajar-me a completar este trabalho e em especial, pela amizade.

Ao Professores do Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio, em especial ao Professor Franklin pelos momentos imprescindíveis dispensados ao meu trabalho.

Aos Funcionários da PUC-Rio, pela dedicação e amizade, em especial a Ana Roxo, Lenilson, Cristiano e Fátima.

As minhas amigas Larylou e Flavinha pelos momentos confidenciais, de compreensão e incentivos.

Aos amigos, Luís, Maris, Saré, Fred, Patrícia, Sumaya e Bello, companhia sempre agradável nos momentos de descontração, adoro vocês!

Aos amigos da sala 608, Cassiló, Lulu, Nelly, Betania, Bidkar, Ciro, Flávio (Figura) e Pedro pela convivência prazerosa de muitos risos.

Aos amigos do Laboratório de Geotecnia da PUC-Rio Mestre William, Sr. José, Josué Anna Paula, Yuri, Matilde, Cláudio Rabe e Eudes pela ajuda e companheirismo.

Ao meu amigo Amaury sempre disposto a ajudar.

A minha orientadora “extra” Patrícia que sempre esteve disposta a ensinar e ajudar nos momentos microbiológicos mais difíceis.

Aos companheiros de luta Ulisses e Alexandre que disponibilizaram seus sábados e domingos em prol desse trabalho.

Aos meus colegas do chopp Suzana, Rodrigo & Suzana, Vânia, Viviane & Antônio, Cleide, Isabelle, Júlio, Fabrícia, Nilton, Douglas, Anderson, Ricardo, Rose, Pedrinho, Patrícia, Galera do vôlei e Wal.

À CAPES, ANP e à PUC-Rio, pelo apoio financeiro e auxílios concedidos que foram primordiais a realização desse trabalho.

A todas as pessoas que de alguma forma me estimularam ou me ajudaram.

## Resumo

Mergulhão, Ana Júlia Pereira Pinto; Tavares Jr., José Araruna; Pessôa, Denise Maria Mano. **Injeção de nitrato de amônio em solo residual por eletrocinese e seu efeito sobre a sobrevivência da microbiota nativa**. Rio de Janeiro, 2002. 113p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Solos residuais são geralmente pobres em nutrientes. Isto prejudica a aplicação da atenuação natural monitorada em sítios contaminados com compostos orgânicos no Brasil. Para que o processo de biodegradação obtenha sucesso torna-se necessário à adição de nutrientes inorgânicos essenciais, como o fosfato e o nitrato, na massa de solo. Contudo, este processo deve ser estritamente controlado buscando atingir o equilíbrio de carbono:nitrogênio (C/N) mais favorável. Em solos com baixa condutividade hidráulica a adição de compostos inorgânicos na amostra de solo pode ser alcançada através da eletrocinese. O programa experimental desenvolvido neste trabalho objetivou avaliar a viabilidade do transporte de nitrato de amônio em um solo residual maduro do Município de Duque de Caxias através da eletrocinese. O programa também buscou acessar a variação na microbiota em decorrência da exposição prolongada de um campo elétrico. Os resultados obtidos no programa experimental revelaram que o nitrato de amônio pode ser transportado facilmente através de solos residuais. Também foi observado que houve um aumento de uma ordem de magnitude na população microbiana dentro da amostra de solo após a aplicação do potencial elétrico. Resultados preliminares indicaram que a eletrocinese pode ser uma alternativa para estimular a biorremediação de contaminantes orgânicos em solos residuais.

## Palavras-chaves

Eletrocinese; transporte de nutrientes; solo residual.

## Abstract

Mergulhão, Ana Júlia Pereira Pinto; Tavares Jr., José Araruna; Pessôa, Denise Maria Mano. **Injection of ammonium nitrate in residual soil via electrokinetic and his effect on the survival of the native microbiota**. Rio de Janeiro, 2002. 113p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Civil, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Residual soils are generally poor in nutrients. This minimizes potential application of monitored natural attenuation of sites contaminated with organic compounds in Brazil. In order to allow the biodegradation process it is necessary to add essential inorganic nutrients, such as phosphate and nitrate. However this process must be strictly controlled in order to attain the most favorable C/N balance. In soils with low hydraulic conductivity the addition of inorganic compounds through the soil mass could well be achieved by electrokinetics. An experimental programme was carried out on mature residual soil samples from Duque de Caxias aiming on assessing the feasibility of ammonium nitrate transport via electrokinetics. The programme also evaluated the change in microbiota due the prolonged exposure to an electrical field. Results have shown that ammonium nitrate can be easily transported through residual soils. It was also observed one-order magnitude microbial population increase within the soil mass after the application of DC current. Preliminary results indicated that electrokinetics could well be used to enhance bioremediation of organic contaminants in residual soils.

## Keywords

Electrokinetic; nutrients transport; residual soil.



## Sumário

1. Introdução	21
2. Aspectos Teóricos	24
2.1. Microbiologia do solo	24
2.2. Eletrocinese em solos	28
2.2.1. Dupla Camada Difusa	28
2.2.2. Eletro-Osmose	32
2.2.3. Equações de Fluxo Hidráulico e Eletro-osmótico combinados	36
2.2.4. Potencial de corrente	40
2.2.5. Eletroforese	41
2.2.6. Migração Iônica	41
2.2.7. Eletrólise	43
2.3. Remediação em solos	45
2.3.1. Remediação Eletrocinética	45
2.4. Biorremediação	46
2.4.1. Biorremediação Eletrocinética	48
3. Descrição do Programa Experimental	52
3.1. Caracterização Geotécnica do Solo Estudado	52
3.1.1. Perfil Geotécnico	52
3.1.2. Análises Físicas	53
3.1.2.1. Teor de umidade ( $\omega$ )	53
3.1.2.2. Peso Específico ( $\gamma$ )	54
3.1.2.3. Densidade dos Grãos ( $G_s$ )	54
3.1.2.4. Granulometria	54
3.1.2.5. Índices de Consistência	55

3.1.2.6. Condutividade Hidráulica	57
3.1.3. Análises Físico - Químicas	58
3.1.3.1. Teor de Matéria Orgânica (M.O.)	58
3.1.3.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) pela técnica do Azul de Metileno e Superfície Específica	59
3.1.3.3. Ânions Trocáveis	59
3.1.3.4. Determinação da concentração de nitrato	60
3.1.4. Análises Mineralógicas	61
3.1.5. Análises Microbiológicas	62
3.2 Descrição da Célula Eletrocinética	65
3.3 Metodologia do Ensaio	68
3.4. Ensaio Realizados	72
4. Ensaio Realizados	75
4.1. Bateria 1: Avaliação do efeito da compactação do solo na prensa oedométrica sobre a sobrevivência dos microrganismos	75
4.2. Bateria 2: Avaliação da eficiência do processo eletrocinético	79
4.3. Bateria 3: Influência da eletrocinese sobre a sobrevivência dos microrganismos	87
4.4. Bateria 4: Avaliação do transporte de nutrientes via eletrocinese e da influência do transporte de nitrato sobre a sobrevivência/crescimento de microrganismos	92
4.5. Consumo energético	104
5. Conclusões e sugestões	106
6. Referências bibliográficas	110

## Lista de figuras

Figura 2.1 - Localização de bactérias e fungos em agregados do solo (Moreira 2002)	27
Figura 2.2 - Efeito da concentração eletrolítica na potencial Dupla Camada Difusa (Mitchell, 1993)	31
Figura 2.3 – Distribuição potencial mostrando o plano de deslizamento do potencial zeta (Mitchell, 1993)	32
Figura 2.4 – Representação esquemática da eletro-osmose	32
Figura 2.5- Forças sobre condições de fluxo constante adaptado de Bernatzik, 1948 (apud Wang, 1953)	33
Figura 2.6 – Esquema de transporte de água por eletro-osmose em vários tipos de argila de acordo com o conceito de Donnan (Mitchell, 1993)	35
Figura 2.7- Ilustração esquemática do comportamento do potencial zeta na caulinita em presença de íons metais (Mitchell, 1993)	36
Figura 2.8 - Caso unidimensional de fluxo hidráulico e eletro-osmótico combinados (adaptado por Wang, 1952)	38
Figura 2.9 – Representação esquemática do potencial de corrente	40
Figura 2.10- Representação esquemática da Eletroforese	41
Figura 2.11 - Representação esquemática da migração iônica	42
Figura 2.12 – Reações de oxidação e redução na superfície da partícula (Burton & Segall, 1992)	43
Figura 2.13 - Modelo esquemático mostrando os processos que ocorrem no solo durante aplicação de um campo elétrico	44
Figura 2.14 – Modelo esquemático da atividade microbiana	48
Figura 2.15 – Concentrações iniciais e finais em amostras de solo (caulinita e caulinita misturada com bentonita), Thevanaygam, 1998	50

Figura 3.1 - Perfil de intemperismo de solo residual jovem localizado em talude de corte na Rodovia Washington Luís, BR 040 - km 111	52
Figura 3.2 - Coleta e amostragem em perfil de intemperismo de solo residual jovem localizado em talude de corte na Rodovia Washington Luís, BR 040 - km 111, Rua Emília Garcia s/n	53
Figura 3.3 - Curva granulométrica do solo estudado	57
Figura 3.4 - Coeficiente de condutividade hidráulica $k_h$ obtido através de permeâmetro de parede flexível	58
Figura 3.5 - Coluna de cádmio	60
Figura 3.6 - Difratoograma de raios X, método do pó (normal) e sedimentadas (glicolada e aquecida)	62
Figura 3.7 - Diluições de $10^{-1}$ a $10^{-5}$ de 1g da amostra de solo em água destilada estéril em tubos de ensaio	63
Figura 3.8 - Diagrama esquemático do método de derramamento em placa	64
Figura 3.9 - Detalhes da célula de eletrocinese. a) fixador do eletrodo; b) eletrodo; c) reservatório (eletrólitos); d) reservatório para amostra de solo de 50 mm de comprimento	65
Figura 3.10 - Célula de eletrocinese	66
Figura 3.11 - Eletrodo de aço inox 316. a) eletrodo; b) detalhe do fixador de eletrodo engatado no reservatório e o eletrodo	66
Figura 3.12 - Experimento montado: célula de eletrocinese, fonte Minipa e multímetro digital	67
Figura 3.13 - Detalhe do encaixe da pipeta graduada na luva de PVC encaixada no reservatório da célula de eletrocinese	67
Figura 3.14 - Potenciômetro digital Orion, modelo – 290A	68
Figura 3.15 - Detalhe da base de acrílico usada como suporte da parte central da célula de eletrocinese no ensaio	69
Figura 3.16 - Compactação da amostra	70
Figura 4.1 - Ensaio de compactação na prensa oedométrica. a) detalhe	

do cilindro de PVC ajustado na bacia da prensa oedométrica; b) ensaio montado	76
Figura 4.2 - Variação da população microbiana conforme o acréscimo de tensão	78
Figura 4.3 - Volume acumulado percolado durante os ensaios eletrocinéticos	80
Figura 4.4 - Variações de temperatura nos eletrólitos durante o ensaio eletrocinético	80
Figura 4.5 - Detalhe da célula eletrocinética com: a) amostra de solo fissurada na região próxima ao eletrólito do anodo; b) presença de bolhas no eletrólito (catodo)	81
Figura 4.6 - Variações de pH nos eletrólitos durante os ensaios eletrocinéticos	82
Figura 4.7 - Variação no pH ao longo da célula eletrocinética	83
Figura 4.8 - Variação da corrente nos ensaios eletrocinéticos	84
Figura 4.9 - Variação de umidade no corpo de prova	85
Figura 4.10 - Valores de $k_e$ durante o ensaio eletrocinético	86
Figura 4.11 - Valores de $k_i$ durante o ensaio eletrocinético	87
Figura 4.12 - Exemplos de placas de petri com morfologia das colônias em vários estágios do experimento eletrocinético. a) amostra de solo após a compactação; b) amostra de solo após a aplicação do potencial elétrico; c) solução do eletrólito (afluente) no final do ensaio; d) solução do eletrólito (efluente) no final do ensaio	88
Figura 4.13 - Análises microbiológicas realizadas no solo em várias etapas do ensaio eletrocinético	89
Figura 4.14 - Distribuição da população microbiana em solo residual imediatamente após o término da aplicação do potencial elétrico	90
Figura 4.15 - Distribuição da população microbiana em solo residual incubado por uma semana após o término da aplicação	

do potencial elétrico	91
Figura 4.16 - Volume acumulado percolado com diferentes concentrações de nitrato	94
Figura 4.17 - Valores de corrente para ensaios com diferentes concentrações de nitrato	95
Figura 4.18 - Valores do coeficiente de condutividade eletro-osmótica para ensaios com diferentes concentrações de nitrato	95
Figura 4.19 - Valores do coeficiente de eficiência eletro-osmótica para ensaios com diferentes concentrações de nitrato	96
Figura 4.20 - Ensaio EK 18 mostrando uma coluna de água no catodo formada a partir de gases aprisionados nesse eletrólito; a) ensaio com a coluna de água formada no catodo; b) gases aprisionados nesse eletrólito	97
Figura 4.21 - Detalhes da célula eletrocinética. a) formação de bolhas no eletrólito do catodo; b) trincas e microfissuras no corpo de prova	98
Figura 4.22 - Detalhe do eletrólito do anodo. a) deposição de íons no eletrodo do anodo; b) coloração amarelada no eletrólito do anodo	98
Figura 4.23 - Corrosão ocorrida nos eletrodos depois do ensaio de eletrocinese	99
Figura 4.24 - Valores de pH em ensaios com e sem injeção de nitrato	100
Figura 4.25 - Comportamento do íon nitrato no corpo de prova	101
Figura 4.26 - Distribuição de UFC/g ss x concentrações de $\text{NO}_3^-$ no corpo de prova, antes ( $T_0$ ) e imediatamente após o término da aplicação do potencial elétrico	102
Figura 4.27 - Distribuição de UFC/g ss x concentrações de $\text{NO}_3^-$ no corpo de prova, antes ( $T_0$ ) e após uma semana de incubação	104
Figura 4.28 - Consumo energético em ensaios eletrocinéticos com diferentes concentrações de nitrato de amônio	105

## Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Notações usadas referidas as coordenadas cartesianas	37
Tabela 3.1 - Características físicas do solo estudado	56
Tabela 3.2 - Características químicas do solo estudado	61
Tabela 4.1 – Índices físicos medidos no solo para as condições iniciais	77
Tabela 4.2 - Índices físicos iniciais e finais dos corpos de provas	79
Tabela 4.3 - Índices físicos iniciais e finais dos corpos de provas	92
Tabela 4.4 - Valores das concentrações iniciais de nitrato de amônio injetadas nos ensaios realizados	93
Tabela 4.5 – Valores de U.F.C/g ss medidos no corpo de prova.	103

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

$l/k$	distância entre a superfície da partícula e o centro de gravidade da DCD
$A$	área transversal da amostra de solo
$C$	concentração do azul de metileno
CC	corrente contínua
CTC	capacidade de troca catiônica
$D$	coeficiente de difusão
d.d.p.	diferença de potencial
DCD	dupla camada difusa
$e$	índice de vazios inicial
$e_0$	índice de vazios inicial
$e_e$	carga elétrica unitária
$e_f$	índice de vazios final
$F$	constante de Faraday
g.p.e	gradiente de potencial elétrico
$grad H$	gradiente hidráulico
$grad \psi$	gradiente de potencial elétrico
$G_s$	densidade dos grãos
$H$	potencial hidráulico aplicado
$I$	corrente elétrica
$i_e$	gradiente elétrico aplicado
$I_p$	índice de plasticidade
$j$	componentes da densidade de corrente elétrica
$k$	constante de Boltzmann
$k_e$	coeficiente de condutividade eletro-osmótica
$k_h$	coeficiente de condutividade hidráulica
$k_i$	constante de eficiência eletro-osmótica
$L$	comprimento



MO	teor de matéria orgânica
$n$	porosidade
$n_0$	porosidade inicial
$n_f$	porosidade final
$n_i$	concentração do íon
$n_{i0}$	concentração iônica no fluido livre do poro
pH	porcentagem de hidrogênio
$P_u$	consumo de energia por unidade de volume de solo
$Q$	volume de fluxo hidráulico
$Q_R$	resistividade aparente elétrica
$R$	constante de Reynolds para gases
$S$	grau de saturação
$S_0$	grau de saturação inicial
$SE$	superfície específica
$S_f$	grau de saturação final
SM	areia siltosa
$T$	temperatura
$t$	tempo
$T_0$	tempo inicial
TEAs	terminal acceptor de elétrons
U.F.C./mL	unidade formadora de colônia por mililitro de água
UFC/g ss	unidade formadora de colônia por grama de solo seco
UFC/g	unidade formadora de colônia por grama de solo
$u_i$	mobilidade iônica específica
$V$	volume
$v$	velocidade de fluxo eletro-osmótico
$w$	peso da água
$W_a$	peso seco da amostra seca
$z_i$	carga do íon
$\vec{\Delta F}_w$	força hidráulica de percolação

$\vec{\Delta F}$	força resultante
$\vec{\Delta F}_d$	força de empuxo sobre as partículas de solo
$\vec{\Delta F}_{em}$	força elétrica na água intersticial na camada móvel
$\vec{\Delta F}_{ef}$	força elétrica nas partículas adsorvidas na camada
$\vec{\Delta F}_r$	força resistente contra o fluxo na água intersticial
$\vec{\Delta F}_s$	força resultante nas partículas de solo devido a ação combinada de fluxos hidráulico e eletro-osmótico
$\vec{\Delta F}_p$	resultante das pressões intergranulares sobre a superfície de contorno no elemento
$\varepsilon$	permissividade estática do meio
$\phi$	diâmetro
$\gamma_{final}$	peso específico final
$\gamma$	peso específico
$\gamma_d$	peso específico seco
$\gamma_{inicial}$	peso específico inicial
$\gamma_{nat}$	peso específico natural
$\rho$	densidade de carga
$\sigma'$	tensão efetiva
$\omega$	teor de umidade
$\omega_0$	teor de umidade inicial
$\omega_f$	teor de umidade final
$\omega_L$	limite de liquidez
$\omega_p$	limite de plasticidade
$\psi_a$	potencial elétrico aplicado
$\psi$	potencial elétrico
$\zeta$	potencial zeta

*“Conservação não  
significa imobilismo;  
conservar é usar  
racionalmente, é utilizar de  
acordo com técnicas  
próprias que permitam a  
perpetuação do recurso  
natural renovável”.*

H.E.Strang