

2

Aspectos Teóricos

Contaminação de solos, águas superficiais e subterrâneas, sedimentos e ar com produtos químicos tóxicos e perigosos são considerados um dos maiores desafios na atualidade por serem nocivos ao homem e ao meio ambiente.

Várias técnicas de remediação de solos contaminados tem sido desenvolvidas e aplicadas tanto *in situ* como *ex situ*.

A biorremediação eletrocinética é uma técnica que tem como principal intuito a degradação dos contaminantes e não somente a sua disposição como convencionalmente é feito em métodos usuais. A biorremediação torna-se atrativa por ser uma técnica viável economicamente.

O desenvolvimento desta tecnologia requer um entendimento dos fenômenos acoplados dos fluxos envolvidos simultaneamente, como fluxos de fluidos, eletricidade e contaminantes com influências combinadas de gradientes hidráulicos, elétricos e químicos, assim como, a composição mineralógica e biológica do solo.

O presente capítulo irá abordar os aspectos teóricos necessários ao entendimento do fenômeno eletrocinético em solos e sua aplicação na biorremediação de áreas contaminadas.

2.1

Microbiologia do solo

O solo é formado por três fases: líquida (água com materiais dissolvidos), gasosa (os mesmos gases da atmosfera, porém em diferentes proporções) e sólida. Sendo que a fase sólida é composta de partículas minerais de várias formas, tamanhos e características químicas, raízes de plantas, populações de organismos macro e microscópicos vivos e com metabolismo ativo ou dormente, e matéria orgânica em vários estágios de decomposição. De um modo geral, esta fase representa em torno de 45% do volume total, o espaço poroso (fase líquida e

gasosa) 50% e a matéria orgânica 5%(incluindo organismos vivos), no entanto, a proporção entre as três fases varia em função do solo e das condições ambientais (Moreira 2002).

O autor descreveu a composição do solo como:

- A matéria inorgânica do solo é essencialmente composta de cálcio, magnésio, potássio, sódio, fosfato, sílica, alumínio, ferro e pequenas quantidades de outros elementos. A matéria orgânica de carboidratos, proteínas e lipídeos. Entretanto, a água, depende da precipitação, clima e drenagem, sendo muito importante na dissolução de compostos inorgânicos e orgânicos, tornando-se disponíveis aos organismos vivos presentes no solo.
- Os gases encontrados no solo são essencialmente dióxido de carbono, oxigênio e nitrogênio. No entanto, as proporções são diferentes das encontradas na atmosfera, observando-se elevada concentração de dióxido de carbono e baixa concentração de oxigênio. Os gases estão principalmente entre as partículas de solo ou dissolvido na água do mesmo.
- O solo considerado fértil contém um grande número de seres vivos, que vão desde formas microscópicas (microrganismos) até formas maiores (insetos, minhocas, répteis, etc.). Sem os microrganismos, principalmente as bactérias, o solo tornar-se-ia rapidamente impróprio a vida, visto que, esses, ou decompõem matéria orgânica em produtos mais simples ou transformam os elementos químicos (nitrogênio, carbono, e outros) reciclando-os. Assim, fazem com que os torne disponíveis novamente para a reutilização no meio, fundamentais para a cadeia alimentar e ciclos biogeoquímicos.

Moreira (2002) relata que a presença de um microrganismo em um determinado solo é função das condições ambientais dominantes e que seu sucesso em qualquer habitat irá depender da extensão e rapidez de sua resposta fisiológica a essas condições. Os microrganismos, de modo geral, são bastante versáteis em adaptar-se a mudanças ambientais e algumas espécies podem sobreviver em condições extremas de salinidade, temperatura, pressão e pH. Ou seja, limitações físicas (água, aeração, porosidade, adesão) e químicas

(disponibilidade de nutrientes e toxicidade de elementos como metais pesados) passíveis de ocorrer nos solos, não se tornam limitantes a sobrevivência, pois muitas espécies são capazes de se adaptar. Entretanto, o tamanho e a forma das células microbianas refletem as condições ambientais. Em condições de nutrição reduzidas a razão superfície/volume aumenta, isto é, as células microbianas ficam mais alongadas formando, às vezes, filamentos de modo a aumentar a superfície de contato com o solo e ter maior acessibilidade a nutrientes. Já em condições de seca ocorre o inverso, a razão superfície/volume diminui e as células se tornam esféricas para diminuir perdas de água.

Moreira (2002) reitera a importância dos microrganismos que começa desde a gênese do habitat onde vivem, pois nos estágios iniciais de formação do solo, o carbono e o nitrogênio são elementos deficientes; deste modo, espécies fotossintéticas e fixadoras de nitrogênio são primordiais na colonização primária de rochas. Além da agregação, eles estão também envolvidos no intemperismo através de participação em reações que liberam prótons, nutrientes inorgânicos e ácidos orgânicos.

A porcentagem de microrganismos no solo aumenta significativamente de acordo com o tipo de solo. Por isso é importante a natureza dos materiais que fornecem carbono, nutrientes e energia, assim como a dinâmica dos fatores físico-químicos que afetam o metabolismo celular e sua disponibilidade de substrato. Como o solo é um ambiente descontínuo a acessibilidade aos nutrientes e substratos é mais importante que seu conteúdo total.

Os microrganismos têm propriedades superficiais específicas relacionadas ao tipo de carga dominante, a natureza dos compostos orgânicos excretados e a existência de grupos da superfície celular que determinam o tipo de ligação com as partículas de solo. A interação entre superfícies de microrganismos e colóides afeta aspectos importantes da população microbiana, como a sobrevivência, sucessão e interações entre organismos, além de sua atividade. A Figura 2.1, extraída de Moreira (op. cit.) ilustra a localização de bactérias e fungos em agregados do solo.

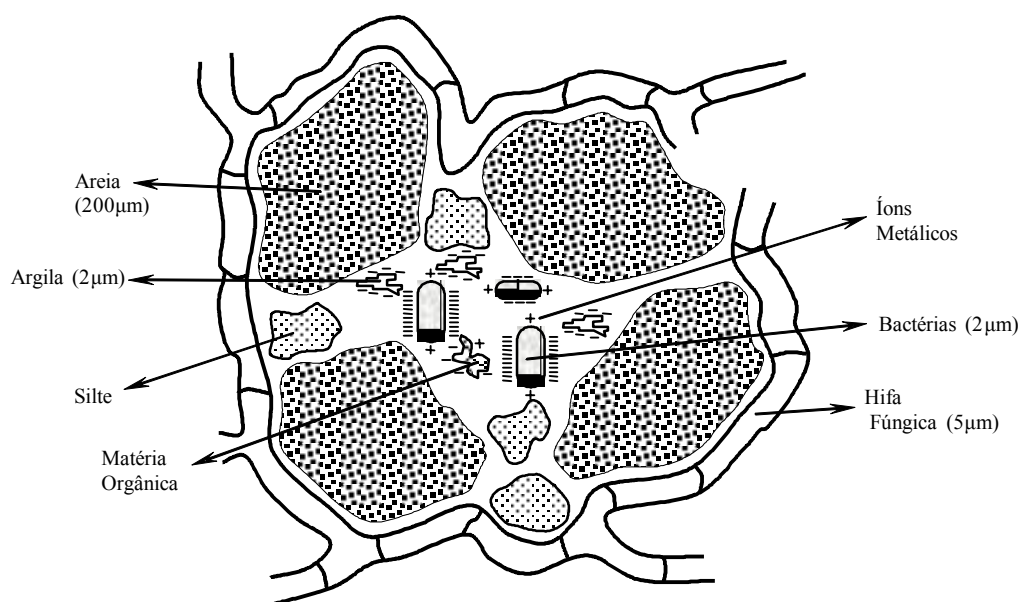


Figura 2.1 - Localização de bactérias e fungos em agregados do solo (Moreira 2002).

Segundo Moreira (2002) a interação entre bactérias e superfícies sólidas dos solos ocorre através de mecanismos como: carga negativa da superfície da célula microbiana com carga positiva da argila ou carga positiva da célula com pH baixo com carga negativa da argila.

A predominância de cargas positivas nas células microbianas aumenta a estabilidade do complexo argila-bactéria, uma vez que a maioria das partículas de argilas tem carga líquida negativa. O ponto isoelétrico pode variar entre as espécies bacterianas. Além das células microbianas, os substratos também interagem com as partículas coloidais, ficando mais ou menos concentrados ou acessíveis para os microrganismos. Pode-se considerar que os efeitos decorrentes dessas interações sejam positivos, sendo eles: o aumento da concentração de substratos orgânicos e inorgânicos no micro-habitat, o contato da célula/substrato, o tamponamento contra mudanças de pH, a retenção de água e proteção contra predadores. Porém, nestas situações também podem ocorrer efeitos negativos como: redução na disponibilidade de O_2 , devido ao aumento na viscosidade, polimerização de substratos orgânicos, inativação de enzimas e imobilização irreversível das células, impedindo, assim sua locomoção em outros sítios.

De acordo com Pelczar (1997), o solo é um dos principais reservatórios de vida microbiana. Esses microrganismos normalmente se encontram em baixa taxa de reprodutividade havendo a necessidade da adição de nutriente ao solo. Com

essa adição a população microbiana e sua atividade crescem rapidamente até que os nutrientes sejam consumidos, retornando a baixos níveis de atividade.

Pelczar (op.cit.) sugere que a capacidade microbiana de catabolizar diferentes compostos orgânicos, naturais ou sintéticos, e inorgânicos, extraindo desses compostos, fontes nutricionais e energéticas, foi o que possibilitou o emprego desses agentes biológicos, em novas tecnologias, como solução aos problemas gerados pelos rejeitos lançados no meio ambiente.

2.2

Eletrocinese em solos

Eletrocinese é definida como um transporte físico-químico de cargas, partículas carregadas e umidade no meio poroso. A presença da dupla camada difusa promove diversos fenômenos eletrocinéticos no solo, o qual pode resultar em outros movimentos de fases diferentes devido à aplicação do campo elétrico. Dentre os fenômenos eletrocinéticos que podem ocorrer acoplados, temos: eletro-osmose, potencial de corrente, eletroforese e migração iônica.

2.2.1

Dupla Camada Difusa

Segundo Mitchell (1993), vários estudos resultaram em propostas para modelar a distribuição da carga adjacente da superfície da argila. A teoria da Dupla Camada Difusa proposta por Gouy (1910) e modificada por Chapman (1913) tem sido aceita e aplicada para descrever o comportamento da argila.

A descrição matemática da dupla camada difusa foi desenvolvida para casos de superfície da partícula plana e segue as idealizações (Mitchell, 1993):

- os íons da camada dupla são cargas pontuais e não interagem entre si;
- a carga na superfície da partícula é uniformemente distribuída;
- a superfície da partícula é em quantidade relativamente maior do que a espessura da dupla camada difusa (condição unidimensional);
- a permissividade do meio é independente da posição.

A equação 2.1 de Poisson descreve a relação entre potencial e carga, dada por:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (2.1)$$

onde,

x - distância da superfície(m)

ψ - potencial elétrico(V)

ρ - densidade de carga(C/m^2)

ε - permissividade estática do meio ($C^2J^1m^{-1}$)

Sendo que a densidade de carga (ρ) dos íons na camada dupla é dada por:

$$\rho = e_e \sum z_i n_i \quad (2.2)$$

onde,

e_e – carga elétrica unitária ($e = 1,6 \times 10^{-19} C$)

z_i - carga do íon

n_i - concentração do íon

Essa concentração de cátions e ânions na camada dupla é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$n_+ = n_{i0} e^{\frac{ze\psi}{kT}} \quad (2.3)$$

$$n_- = n_{i0} e^{-\frac{ze\psi}{kT}} \quad (2.4)$$

onde

n_{i0} – concentração iônica (íons/ m^3) no fluido livre do poro

k – constante de Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23} J^0 K$)

T - temperatura ($^0 K$)

Considerando para um simples caso de íons monovalentes, tem-se:

$$\rho = e_e n_{i0} \left[e^{\left(\frac{e\psi}{kT}\right)} - e^{-\left(\frac{e\psi}{kT}\right)} \right] = -2e_e n_{i0} \operatorname{sen}\left(\frac{e_e \psi}{kT}\right) \quad (2.5)$$

substituindo ρ na equação de Poisson,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2n_{i0}e_e}{\varepsilon} \operatorname{sen}\left(\frac{e_e\psi}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Resolvendo a equação da distribuição do potencial com as condições de contorno ($\psi = \psi$ para $x=0$ e $\psi = 0$ quando $x \rightarrow \infty$) fazendo simplificações, tem-se:

$$\psi = \psi_0 e_e^{(-kx)} \quad (2.7)$$

que é conhecida como a equação de Debye-Huckel (Equação 2.8) e o valor normalizado de $(1/k)$ representa a espessura característica da dupla camada difusa simples considerando que esta não interage com uma dupla camada difusa adjacente.

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{\varepsilon k T}{8\pi n_{i0} z^2 e_e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

onde,

$(1/k)$ – distância entre a superfície da partícula e o centro de gravidade da dupla camada difusa (DCD).

Stern (1924) avaliou o impacto dos tamanhos dos íons e pH na espessura da dupla camada difusa e pela Figura 2.2 podemos notar que quando o pH ou o tamanho do íon aumenta, a espessura $(1/k)$ aumenta.

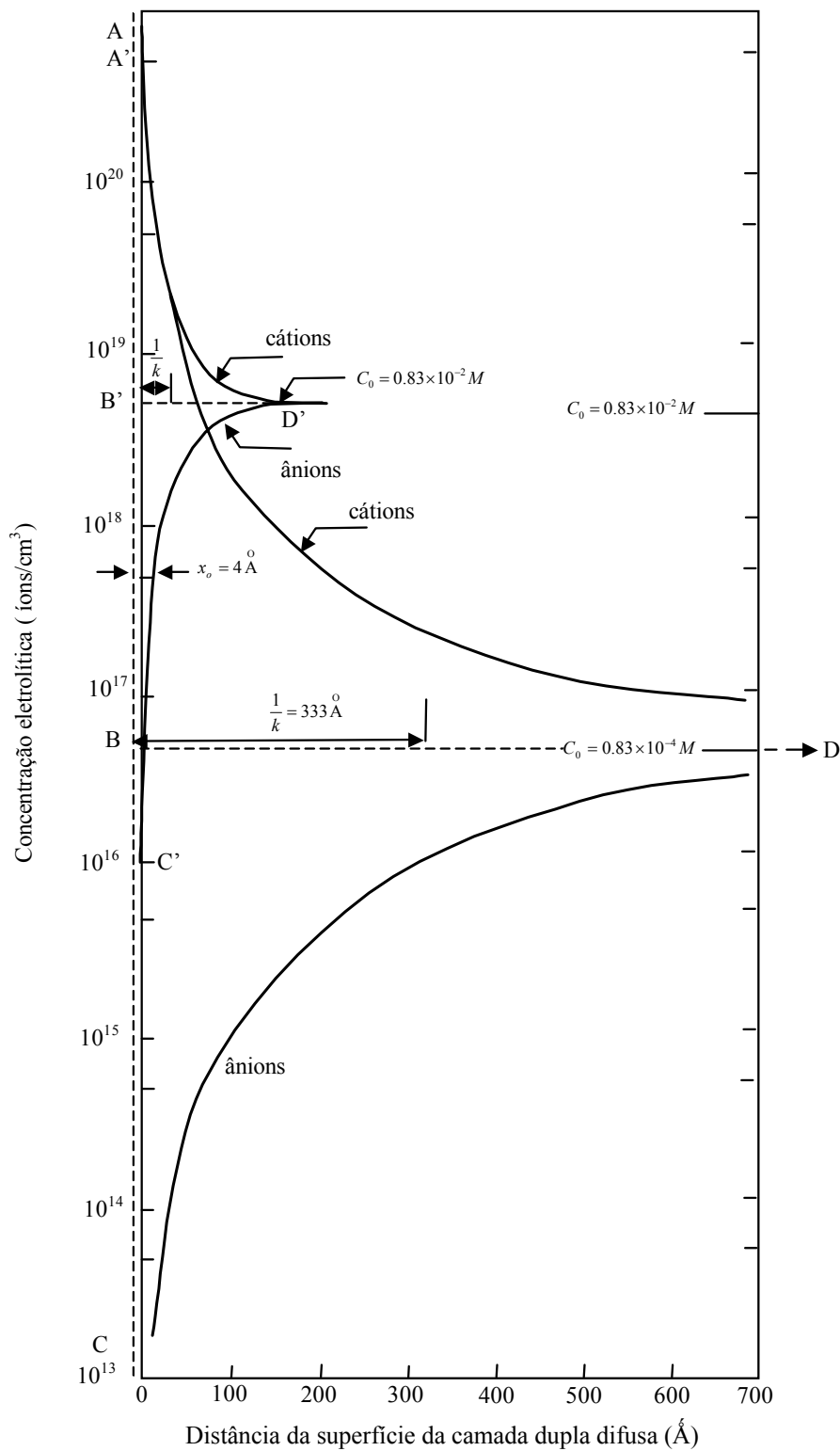


Figura 2.2 - Efeito da concentração eletrolítica na potencial Dupla Camada Difusa (Mitchell, 1993).

Outra importante característica na dupla camada é o valor do plano potencial de cisalhamento, conhecido como potencial zeta (ζ). O potencial zeta, conforme visto na Figura 2.3, representa a diferença de potencial da superfície considerada rígida e o potencial do fluido.

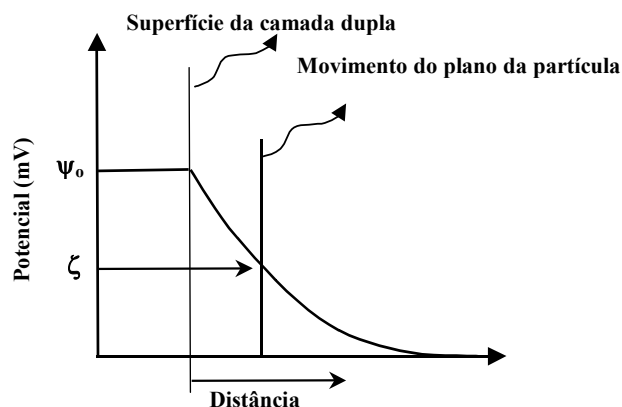


Figura 2.3 – Distribuição potencial mostrando o plano de deslizamento do potencial zeta (Mitchell, 1993).

2.2.2

Eletro-Osmose

Quando um potencial elétrico é aplicado em uma massa de solo saturado que possui uma rede elétrica na dupla camada (interface *água – solo*), dois sistemas iguais e opostos de forças elétricas são simultaneamente criados. Um sistema de forças elétricas agindo sobre a carga negativa adsorvidas na camada tende a mover as partículas do solo em direção ao anodo, ao passo que, um outro sistema agindo sobre as cargas positivas móveis da camada movendo a água intersticial em direção ao catodo. Para uma porção de massa de solo, a movimentação das partículas do solo é restringida, porém a água intersticial fica livre para se mover. Ocorre então o fluxo de água conhecido como eletro-osmose. A Figura 2.4 mostra um diagrama esquemático do processo.

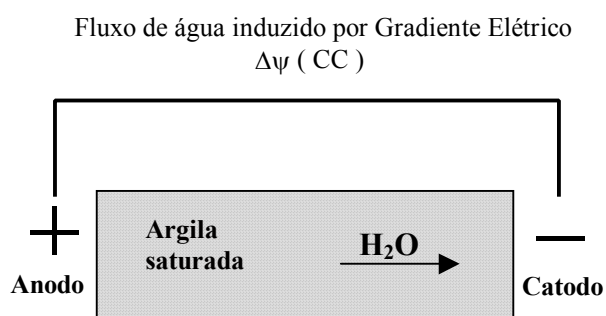
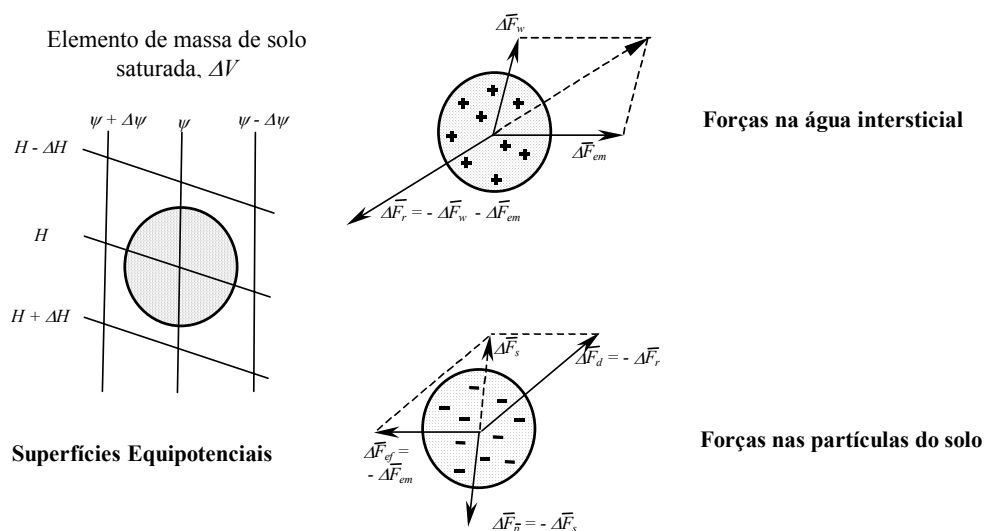


Figura 2.4 – Representação esquemática da eletro-osmose (Mitchell, 1993).

Devido a relação entre o movimento da água e do solo um par de forças resistentes são desenvolvidas, estas forças são proporcionais a velocidade do fluxo. Quando as forças resistentes tornam-se grande o suficiente para

contrabalançar as forças elétricas o fluxo de água intersticial se torna constante, enquanto que, a força resultante sobre as partículas do solo, devido a ação da eletro-osmose, reduz-se a zero.

Se o potencial hidráulico ou a carga da água intersticial, H , não é uma constante durante toda a massa do solo (isto é, gradiente $H \neq 0$) a percolação do fluxo causada pelo gradiente hidráulico pode ser superposta pelo fluxo eletro-osmótico. Em geral, não é difícil perceber que sobre um estado de condição de fluxo constante, a força resultante, $\vec{\Delta F}_s$, atuante sobre as partículas de solo pela combinação das ações hidráulicas e eletro-osmóticas, é igual a força de percolação, $\vec{\Delta F}_w$. Isto é demonstrado na Figura 2.5.



onde,

$$\vec{\Delta F}_w = -w \times \text{grad } H \times \Delta V = \text{Força hidráulica de percolação}$$

$$\vec{\Delta F}_{em} = -e_e \times \text{grad } \psi \times \Delta V = \text{Força elétrica na água intersticial na camada móvel}$$

$$\vec{\Delta F}_{ef} = e_e \times \text{grad } \psi \times \Delta V = \text{Força elétrica nas partículas adsorvidas na camada}$$

$$\vec{\Delta F}_r = \text{Força resistente contra o fluxo na água intersticial}$$

$$\vec{\Delta F}_d = \text{Força de empuxo sobre as partículas de solo}$$

$$\vec{\Delta F}_s = \text{Força resultante nas partículas de solo devido a ação combinada de fluxos hidráulico e eletro-osmótico} = \vec{\Delta F}_{ef} + \vec{\Delta F}_d + \vec{\Delta F}_w$$

$$\vec{\Delta F}_p = \text{Resultante das pressões intergranulares sobre a superfície de contorno no elemento (requerida para o balanço de } \vec{\Delta F}_s \text{)}.$$

Figura 2.5- Forças sobre condições de fluxo constante adaptado de Bernatzik, 1948 (apud Wang, 1953).

A unidade de peso da água (w), a carga elétrica ($-e_e$) da camada adsorvida na partícula de solo por unidade de volume de massa de solo, o gradiente hidráulico ($grad H$) e o gradiente de potencial elétrico ($grad \psi$), são então relacionados nas equações 2.9 e 2.10, sobre a partícula de solo em um volume elementar, ΔV , descrevendo a força elétrica.

$$\vec{\Delta F}_{ef} = -e_e \times grad \psi \times \Delta V \quad (2.9)$$

e a resultante das forças é:

$$\vec{\Delta F}_s = -w \times grad H \times \Delta V \quad (2.10)$$

Onde a força $\vec{\Delta F}_s$ irá afetar a pressão intergranular sobre o contorno do elemento.

A eficiência da eletro-osmose depende da água transportada por unidade de carga elétrica aplicada. Mitchell (1993), relatou estudos feitos com argilas ativas e inativas, realizadas por Gray (1966), e constatou que a eficiência da eletro-osmose pode ser em grandes ordens de magnitudes dependendo de alguns fatores como o tipo de solo, a umidade e a concentração eletrolítica.

A Figura 2.6 relaciona a quantidade de líquido transportado no processo de eletrocinese com a atividade da argila, a capacidade de troca catiônica – CTC, a umidade e a concentração do eletrólito. Ilustra que argilas inativas, aquelas que apresentam baixa capacidade de troca catiônica com altos teores de umidade, terão maior hidratação de seus cátions do que as argilas ativas de alta capacidade de troca catiônica e baixos teores de umidade. Ou seja, uma maior hidratação favorece o aumento do fluxo.

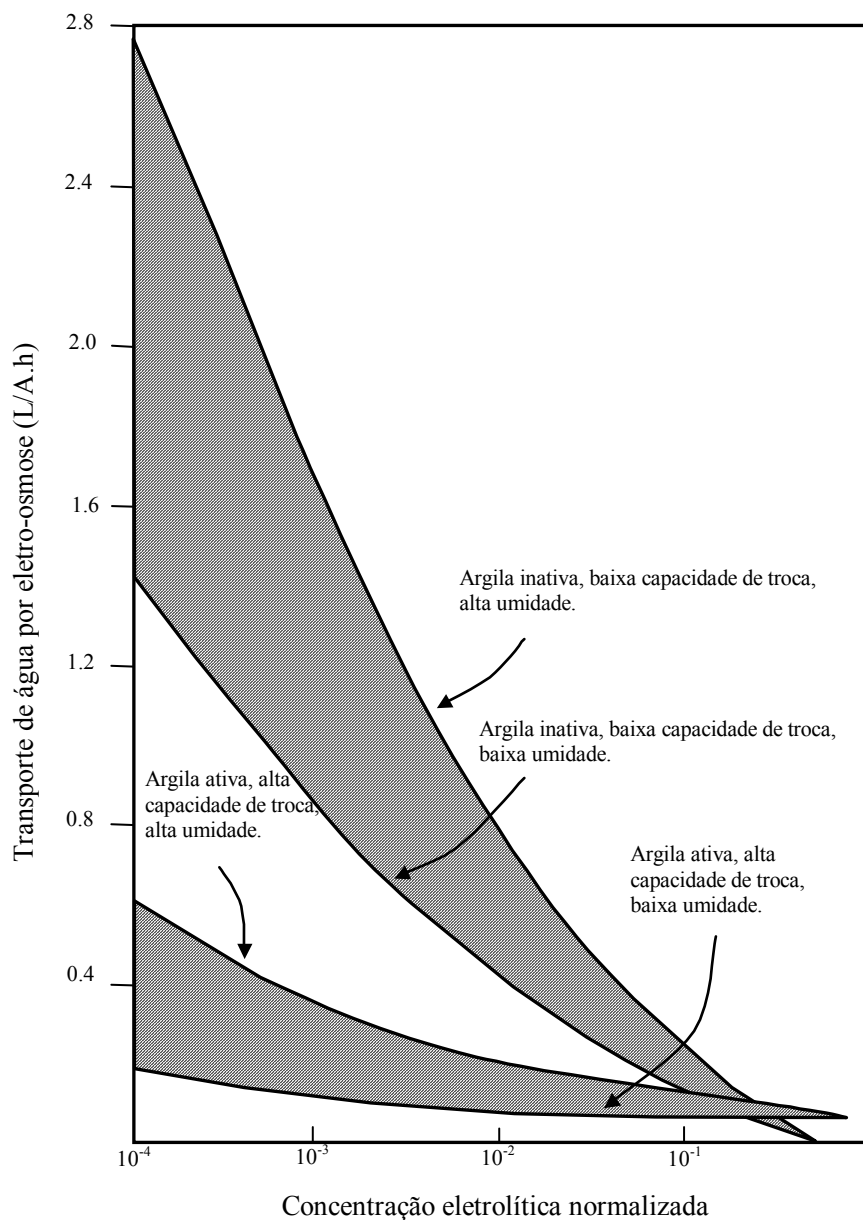


Figura 2.6 – Esquema de transporte de água por eletro-osmose em vários tipos de argila de acordo com o conceito de Donnan (Mitchell, 1993).

Outro fator importante é que a eletro-osmose diminui significativamente quando o pH e o potencial zeta diminuem durante os estágios do processo electrocinético (Hamed *et al.*, 1991; Pamukcu & Wittle, 1992). A Figura 2.7 ilustra o comportamento do potencial zeta (ζ) na caulinita em presença e ausência de íons metais.

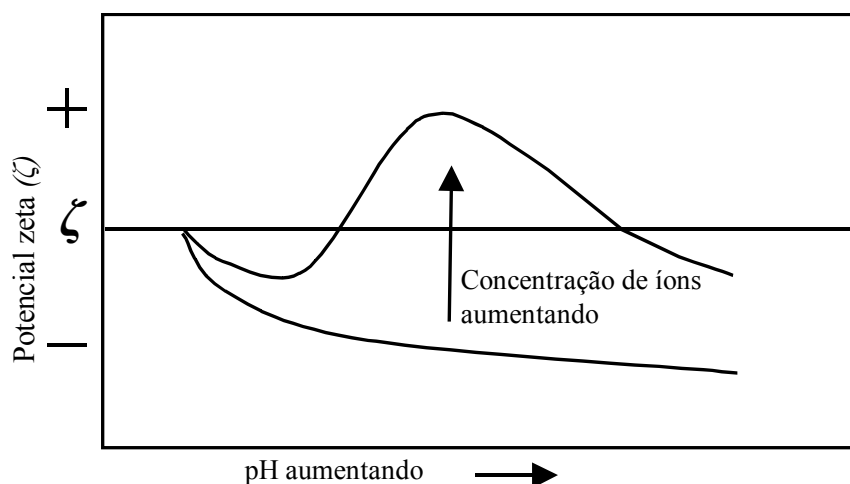


Figura 2.7- Ilustração esquemática do comportamento do potencial zeta na caulinita em presença de íons metais (Mitchell, 1993).

Em geral, durante o processo eletrocinético, íons H^+ movem-se do anodo para o catodo e os íons OH^- do catodo para o anodo. Devido a alta mobilidade de H^+ , quando comparado com OH^- , ocorre a neutralização. Após esse transporte há uma redistribuição de íons devido a migração iônica. Como a concentração de ânions no anodo é pequena, enquanto que, no catodo a concentração de cátions hidratados é maior, ocorrerá fluxo tanto de água quanto eletro-osmótico em direção ao catodo, alterando o potencial zeta (ζ) para um valor positivo.

2.2.3

Equações de Fluxo Hidráulico e Eletro-osmótico combinados

A solicitação que afeta a pressão intergranular entre as partículas de solo sobre ações combinadas hidráulicas e eletro-osmóticas pode ser considerada como sendo uma única força de percolação hidráulica. A distribuição da poropressão que determina a direção e magnitude da força de percolação é, contudo relacionada a aplicação do potencial elétrico (ψ). A relação entre a carga da água intersticial (potencial hidráulico, H) e o potencial elétrico pode ser mostrado através das equações de fluxos hidráulicos e eletro-osmóticos. Essas equações são estabelecidas seguindo algumas considerações básicas sugeridas por Wang (1953):

- (1) o solo está perfeitamente saturado;
- (2) o fluxo hidráulico obedece a lei de Darcy;

- (3) o fluxo eletro-osmótico obedece a uma lei similar, isto é, existe uma relação linear entre gradiente de velocidade e potencial elétrico;
- (4) a corrente elétrica obedece a lei de Ohm, isto é, existe uma relação entre densidade de corrente e gradiente de potencial elétrico;
- (5) ambos os fluxos hidráulico e elétrico obedecem a lei de continuidade.

Na formulação das equações matemáticas foram empregadas as notações descritas na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 - Notações usadas referidas as coordenadas cartesianas

<i>Notações</i>	<i>Legenda</i>
x,y,z	posição das coordenadas dentro do solo
v_x, v_y, v_z	<i>componente de velocidade para fluxo combinado em x,y,z</i>
k_{hx}, k_{hy}, k_{hz}	<i>coeficiente de condutividade hidráulica nas direções das coordenadas (x,y,z)</i>
k_{ex}, k_{ey}, k_{ez}	<i>coeficiente de condutividade eletro-osmótica nas direções das coordenadas (x,y,z)</i>
j_x, j_y, j_z	<i>componentes da densidade de corrente elétrica em x,y,z</i>
Q_{Rx}, Q_{Ry}, Q_{Rz}	<i>resistividade aparente elétrica nas direções das coordenadas (x,y,z)</i>

Dentro de um sistema de fluxo, nas posições (x, y, z) a velocidade do fluxo pode ser expressa, de acordo com Bernatzik (1948), por:

$$\begin{cases} v_x = -k_{hx} \frac{\partial H}{\partial x} - k_{ex} \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ v_y = -k_{hy} \frac{\partial H}{\partial y} - k_{ey} \frac{\partial \psi}{\partial y} \\ v_z = -k_{hz} \frac{\partial H}{\partial z} - k_{ez} \frac{\partial \psi}{\partial z} \end{cases} \quad (2.11)$$

A lei de continuidade de fluxo é dada por:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (2.12)$$

Para corrente elétrica a lei de Ohm pode ser escrita como:

$$\begin{cases} j_x = -\frac{1}{Q_{R_x}} \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ j_y = -\frac{1}{Q_{R_y}} \frac{\partial \psi}{\partial y} \\ j_z = -\frac{1}{Q_{R_z}} \frac{\partial \psi}{\partial z} \end{cases} \quad (2.13)$$

E a equação de continuidade da corrente elétrica pode ser expressa como:

$$\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} = 0 \quad (2.14)$$

A combinação destas equações gera oito incógnitas: três componentes de velocidade (v_x , v_y , v_z), três componentes de densidade de corrente elétrica (j_x , j_y , j_z), uma componente de potencial hidráulico (H) e uma componente de potencial elétrico (ψ). As outras nove quantidades físicas, incluindo a condutividade e resistividade, podem ser determinadas experimentalmente, conforme atesta Wang (1952).

A Figura 2.8 mostra um caso unidimensional de fluxos hidráulicos e eletro-osmóticos combinados através de um prisma de solo com área transversal A (Wang, 1952). Numa seção(x), o coeficiente de condutividade hidráulica, o coeficiente de condutividade eletro-osmótica e a resistividade elétrica do solo são denominadas por k_h , k_e e Q_R , respectivamente.

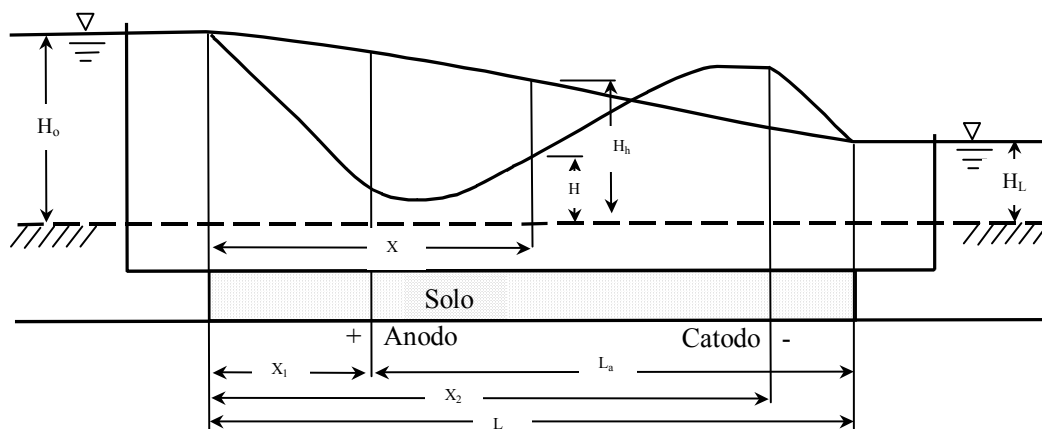


Figura 2.8 - Caso unidimensional de fluxo hidráulico e eletro-osmótico combinados (adaptado por Wang, 1952).

Segundo Bernatzik (1948), a carga hidráulica, H , a velocidade do fluxo, v , o potencial elétrico, ψ , e a corrente elétrica, I , podem ser determinados pelas equações (2.15) a (2.22):

$$\begin{cases} H = H_h + \frac{\psi_a}{Q_{Ra}L_a} B_a \left(-\frac{k_x}{k_L} \right) \rightarrow (0 \leq x < x_1) \\ H = H_h + \frac{\psi_a}{Q_{Ra}L_a} B_a \left(\frac{B_x}{B_a} - \frac{k_x}{k_L} \right) \rightarrow (x_1 \leq x < x_2) \\ H = H_h + \frac{\psi_a}{Q_{Ra}L_a} B_a \left(1 - \frac{k_x}{k_L} \right) \rightarrow (x_1 \leq x < L) \end{cases} \quad (2.15)$$

$$v = \frac{H_o - H_L}{k_L} + \frac{\psi_a}{Q_{Ra}L_a} \frac{B_a}{k_L} \quad (2.16)$$

$$\psi = \psi_a - \frac{\psi_a}{Q_{Ra}L_a} Q_x (x - x_1) \rightarrow (x_1 < x < x_2) \quad (2.17)$$

$$I = \frac{\psi_a}{Q_{Ra}L_a} A \quad (2.18)$$

$$H_h = H_o - \frac{k_x}{k_L} (H_o - H_L) \quad (2.19)$$

$$\begin{cases} k_x = \int_0^x \frac{dx}{k_h} \\ k_L = \int_0^L \frac{dx}{k_h} \end{cases} \quad (2.20)$$

$$B_x = \int_{x_1}^x \frac{k_e}{k_h} Q_R dx, B_a = \int_{x_1}^{x_2} \frac{k_e}{k_h} Q_R dx, \quad (2.21)$$

$$Q_{Rx} = \frac{1}{x - x_1} \int_{x_1}^x Q_R dx, Q_{Ra} = \frac{1}{L_a} \int_{x_1}^{x_2} Q_R dx \quad (2.22)$$

Na Equação 2.15, a carga hidráulica, H , em combinação com o fluxo hidráulico e eletro-osmótico é geralmente diferente da carga H_h , que poderá ser a carga de água em algumas seções, se o potencial elétrico não for aplicado (isto é, caso $\psi_a = 0$). Desde que ψ_a , Q_{Ra} , L_a , B_a , B_x , k_L e k_X sejam todas componentes positivas e $B_x < B_a$ e $k_X < k_L$, a carga na água contra a corrente do anodo é sempre reduzida e é a favor da corrente para o catodo que é sempre aumentada pelo efeito eletro-osmótico. Pode ser, entretanto, que ambos tenham um aumento e um decréscimo entre os eletrodos.

A constante B_a , a qual envolve a razão de k_e para k_h aparece nas equações 2.15 e 2.16 como um fator predominante de influência na mudança da carga da água e da velocidade de fluxo para um dado potencial elétrico aplicado ψ_a . Está claro que a eficiência da eletro-osmose é dependente da relação de magnitude das condutividades hidráulica e eletro-osmótica.

Experimentalmente, Araruna *et al.* (2002) demonstraram que quando comparados k_h com k_e , k_h é de mesma ordem de magnitude que k_e para um solo residual gnáissico, classificado como silte arenoso, constituído em sua fração fina por caulinita e gibsita. Isso indica que fluxos similares acontecem induzidos por um gradiente elétrico ou hidráulico de mesma magnitude. Esse solo apresentou valores de k_e na ordem de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{V/s}$.

Segundo Hamed *et al.* (1991), k_e não é substancialmente afetado pela estrutura da massa do solo e seus valores variam entre 1×10^{-8} e $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{V/s}$. Acar *et al.* (1994) sugerem que altos valores geralmente ocorrem em solos finos com baixa atividade, altos valores de umidade e baixa concentração eletrolítica.

2.2.4

Potencial de corrente

O potencial de corrente é gerado pelo fluxo de água induzido por um gradiente hidráulico que carrega consigo cargas elétricas da camada dupla, o que resulta em uma diferença de potencial elétrica proporcional a razão do fluxo hidráulico. A Figura 2.9, adaptada de Mitchell (1993), ilustra esquematicamente o movimento de partículas induzidas pelo gradiente elétrico.

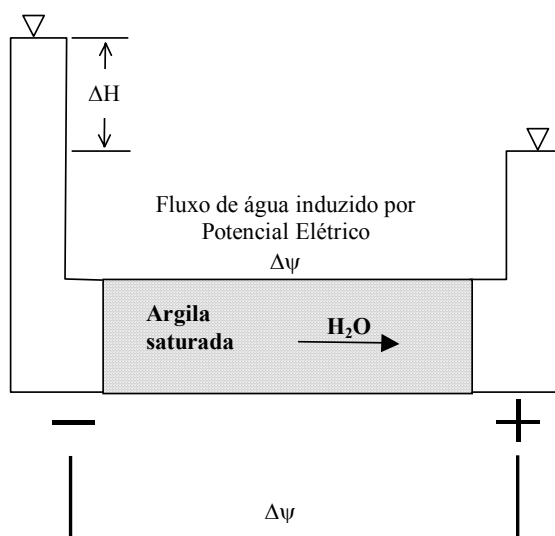


Figura 2.9 – Representação esquemática do potencial de corrente (Mitchell, 1993).

2.2.5

Eletroforese

A eletroforese consiste no movimento das partículas carregadas eletricamente quando da aplicação de um gradiente de potencial elétrico (g.p.e.), onde a carga negativa se move para o eletrodo positivo devido a atração eletrostática do eletrodo (transporte de partículas através da água). A Figura 2.10, adaptada de Mitchell (1993), mostra uma representação esquemática do processo de eletroforese.

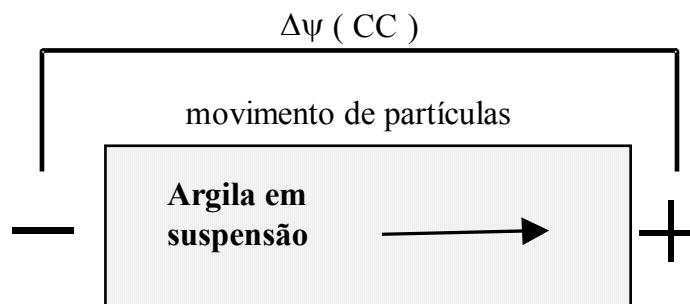


Figura 2.10- Representação esquemática da Eletroforese (Mitchell, 1993).

2.2.6

Migração Iônica

A migração de íons, ou seja, o transporte de íons carregados no fluido do poro, é responsável pelas correntes elétricas e esse transporte ocorre em direção ao eletrodo oposto da polaridade do íon.

Segundo Acar & Alshawabkeh (1997), a mobilidade iônica é um termo usado para descrever a razão de migração de um íon específico dentro do campo unitário elétrico. Um termo similar é usado quando considerado a porosidade e tortuosidade em solos chamado de mobilidade efetiva iônica. De acordo com Alshawabkeh (2001), a razão de extração e remoção de contaminantes em solos através de campos elétricos são dependentes desses valores de mobilidades iônicas efetivas dos contaminantes.

Para cada íon em uma solução diluída tem-se o seu valor de mobilidade iônica específica (u_i). Este parâmetro é função do coeficiente de difusão, D , e pode ser expresso por:

$$u_i = \frac{D_i z_i F}{RT} \quad (2.23)$$

onde,

F = constante de Faraday ($F = 96,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ de elétrons)

D_i = coeficiente de difusão

R = constante de Reynolds para gases ($R = 8,314 \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T = temperatura ($^\circ\text{K}$)

Segundo Mitchell (1993), a mobilidade iônica é geralmente inferior em solos do que em soluções livres, especialmente em solos finos.

Quando há migração iônica, os íons de carga negativa são separados dos íons de carga positiva indo em direção a eletrodos de polaridades opostas. Como consequência, o fluxo hidráulico aumenta a migração de certos íons retardando à de outros (com carga oposta). De acordo com Alshwabkeh (2001) a contribuição da eletro-osmose e da migração de íons no transporte sobre campos elétricos varia para diferentes tipos de solos, umidade, tipos de íons, composição química do fluido do poro e condições de contorno. A Figura 2.11 apresenta uma representação esquemática da migração iônica.

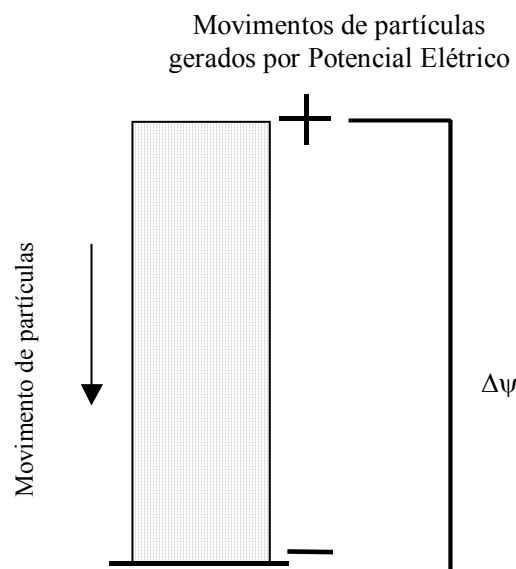


Figura 2.11 - Representação esquemática da migração iônica (Mitchell, 1993).

2.2.7

Eletrólise

A aplicação de um potencial elétrico em uma massa de solo saturada, induz reações de eletrólises nos eletrodos. Nos eletrólitos posicionados, no anodo, ocorrem reações de oxidação gerando uma frente ácida, enquanto que nos eletrólitos posicionados no catodo há reações de redução produzindo uma frente básica. A Figura 2.12 ilustra esquematicamente o processo.

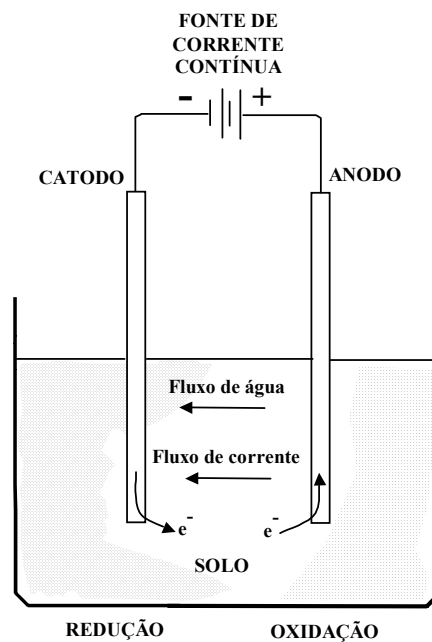
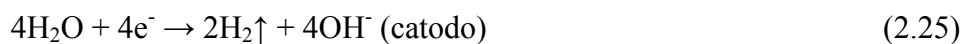


Figura 2.12 – Reações de oxidação e redução na superfície da partícula (Burton & Segall, 1992).

Vários autores, incluindo Acar *et al.* (1989), Shapiro *et al.* (1989) e Acar *et al.* (1990), formalizaram o desenvolvimento das frentes ácido/base como,



Segundo Acar *et al.* (1990), devido a essas reações o pH no anodo poderá diminuir a um valor abaixo de 2,0, sendo que no catodo poderá aumentar acima de 12,0, dependendo da densidade da corrente aplicada.

Acar (1993) sugeriu que a frente ácida irá avançar através da amostra em direção ao catodo com o tempo devido à:

- advecção no fluido do poro devido ao fluxo eletro-osmótico,

- advecção carreando o fluido dos poros devido a alguma aplicação interna ou externa gerada por diferentes potenciais hidráulicos,
- difusão devido a gradientes de concentração, e
- migração devido a gradientes elétricos.

O avanço da frente ácida e da atividade do íon H^+ resultará na troca com outros cátions trocáveis na superfície dos argilominerais. Segundo Hamed *et al.* (1991), essa troca levará ao desprendimento de cátions adsorvidos no fluido dos poros. No entanto, a migração, a difusão e a advecção resultaram no movimento de íons trocáveis na superfície e de cátions/ânions no fluido do poro nos respectivos eletrodos no meio poroso.

Por outro lado, conforme sugere Hamed (1990), o aumento da condutividade elétrica na região do anodo resulta em uma distribuição não linear de gradientes elétricos através da amostra. Além disto, as reações de eletrólises nos eletrodos dependem da disponibilidade de espécies químicas e do potencial eletroquímico dessas reações.

A Figura 2.13 ilustra um modelo esquemático mostrando os processos que ocorrem no solo durante aplicação de um campo elétrico.

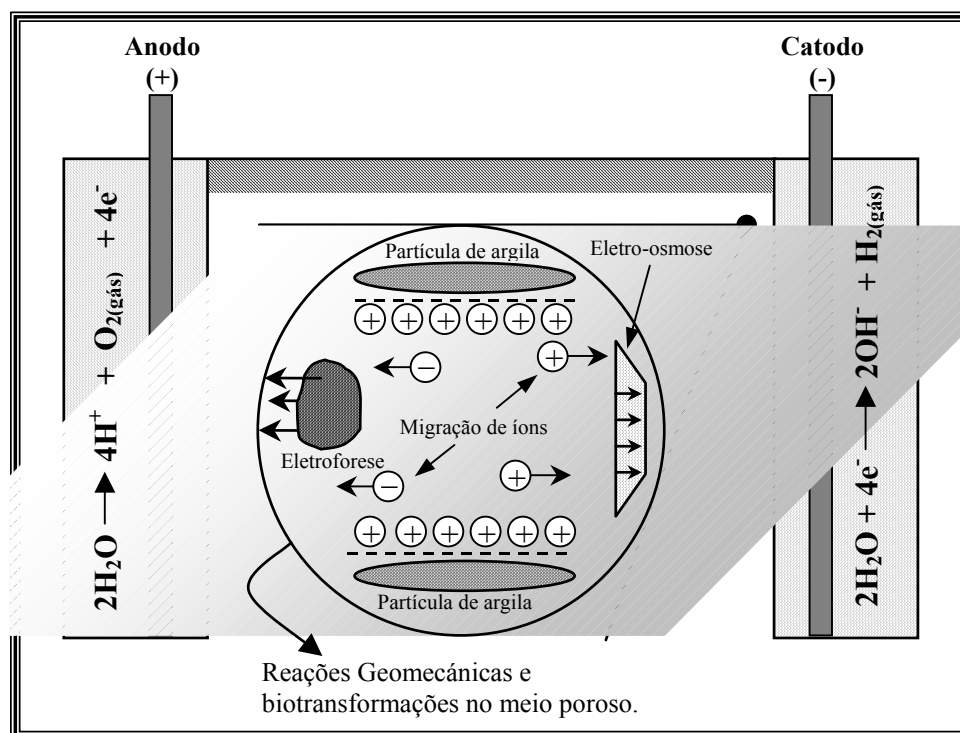


Figura 2.13 - Modelo esquemático mostrando os processos que ocorrem no solo durante aplicação de um campo elétrico (Alshwabkeh, 1998).

Como resultado desse transporte de espécies químicas no fluido do poro, cátions serão coletados no catodo e ânions no anodo. Metais pesados e outras espécies catiônicas poderão ser removidos do solo no efluente, ou eles irão ser depositados no catodo. Esses mecanismos de transporte de espécies dentro de campos elétricos são empregados na remediação de solos de espécies orgânicas e inorgânicas (remediação eletrocinética) e na injeção de microrganismos e nutrientes na biorremediação.

2.3

Remediação em solos

Contaminantes orgânicos tais como hidrocarbonetos de petróleo e compostos orgânicos halogenados são uma das principais causas da contaminação de solos e água subterrânea na atualidade (Alshawabkeh, 2001).

Diante da complexidade desses contaminantes, projetos de pesquisa vêm estudando novas tecnologias para remediação de solos contaminados, visto que, as técnicas correntes como *pump and treat*, extração de vapor do solo e biorremediação são ineficazes para solos de baixa permeabilidade. Essas técnicas tornaram-se apenas paliativas devido a suas limitações em relação a presença de determinados compostos nos sítios contaminados pois, são dependentes da condutividade hidráulica e permeabilidade ao ar, baseando-se no fluxo de água ou gás dos poros gerados pela aplicação de gradientes hidráulicos e de pressão. No caso de tratamento em argilas, além de baixa permeabilidade, apresentam alta reatividade. Isto devido a eletronegatividade superficial das partículas e grande superfície específica, o que a torna mais suscetível a interações com os contaminantes dificultando assim a sua remoção.

2.3.1

Remediação Eletrocinética

A remediação eletrocinética surgiu devido a necessidade de técnicas mais eficientes para a recuperação de solos argilosos contaminados. Em solos com baixa condutividade hidráulica o método de eletrocinese pode ser utilizado na separação e na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Com isso, a

descrição dos fenômenos eletrocinéticos e dos fluxos acoplados gerados nos solos se torna complexa devido a necessidade de especificações de diferentes coeficientes e independentes métodos para a sua determinação.

Segundo Laurindo (1999), os fenômenos eletrocinéticos mais pesquisados na Geotecnia têm sido a eletro-osmose e a migração iônica, os quais, buscam a melhoria das propriedades do solo, de rejeitos ou de sedimentos. Tal fato deve-se ao fluxo eletro-osmótico ter grande valor prático no transporte de fluidos através de solos finos com uma grande variedade de aplicações, como demonstrou Casagrande (1949) e Casagrande (1983), assim como, a migração iônica carreando o poluente e o retendo em local adequado como sugere Kim *et al.* (2002).

Segundo Ward *et al.* (1995), é crescente o interesse em pesquisas sobre remediação eletrocinética, associada a biorremediação, devido a ter se mostrado viável e econômica como uma técnica ambiental na remoção e extração de contaminantes.

2.4

Biorremediação

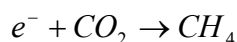
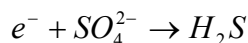
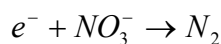
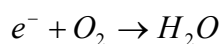
Segundo Boopathy (2000), a biorremediação pode ser considerada como uma tecnologia que emprega os microrganismos ou processos microbianos para degradar ambientes contaminados. Esta técnica tem inúmeras aplicações, tanto para limpeza de águas superficiais, lagoas, quanto para solos. Geralmente, envolve ambientes heterogêneos multifásicos como o solo, onde o contaminante está associado as partículas do solo, dissolvido em sua água intersticial e nos vazios.

Boopathy (op.cit.) sugere que a atividade microbiana é afetada por diversos parâmetros físico-químicos do ambiente, entre eles: a presença de organismos apropriados, fontes de energia (doadores de elétrons), fontes de carbono, aceptores de elétrons, nutrientes, pH, temperatura e substratos inibidores ou metabólicos. Bedient *et al.* (1994) descreveu a importância de cada fator, como:

- *presença de organismos apropriados*: em geral a preferência é por microrganismos que sejam capazes de degradar o contaminante

específico da área contaminada sendo necessário em alguns casos uma inoculação.

- *fontes de energia*: o carbono orgânico é utilizado como fonte de energia pelos microrganismos na manutenção e crescimento de sua célula.
- *fontes de carbono*: aproximadamente 50% do peso seco das bactérias é composto por carbono, sendo usado em conjunto com a energia para gerar novas células e em sua nutrição.
- *aceptores de elétrons*: alguns elementos químicos aceitam elétrons que foram liberados pela energia gerada. Tipicamente são eles: O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} e CO_2 e as equações a seguir demonstram essa troca:



- *nutrientes*: dentre os nutrientes mais requeridos temos, nitrogênio, fósforo, cálcio e magnésio, o nitrogênio e o fósforo são necessários em maior proporção de acordo com a massa total da célula microbiana dada por $C_5H_7O_2NP_{0,083}$.
- *pH*: se o pH não for neutralizado poderão ser produzidas condições extremas, limitando então, o crescimento e a biotransformação microbiana. Segundo Gaudy & Gaudy (1988), os valores ótimos de pH para o crescimento bacteriano são próximos ao neutro com uma variação entre 5,0 e 9,0.
- *temperatura*: a maioria dos microrganismos cresce rapidamente em temperaturas variando entre 20° e 45°C e um aumento nessa temperatura ótima pode inibir esse crescimento.

Durante o processo de biorremediação os microrganismos empregam os contaminantes orgânicos como fonte de energia, e os oxida dentro de condições favoráveis de pH e temperatura. A oxidação biológica de substâncias orgânicas requer uma transferência de elétrons de moléculas orgânicas e semi-condutoras.

Essas moléculas são chamadas *TEAs* (final de elétrons), e usualmente são o oxigênio, o nitrato, o sulfato e outros componentes inorgânicos como Mn^{2+} , Fe^{3+} e CO_2 . Segundo Thevanayagam (1998), além do consumo de energia, os microrganismos também necessitam de nutrientes para seu crescimento e atividade metabólica, tais como: nitrogênio e fósforo. A Figura 2.14 representa um modelo esquemático da atividade microbiana na biodegradação de compostos químicos, com doadores e aceptores de elétrons.

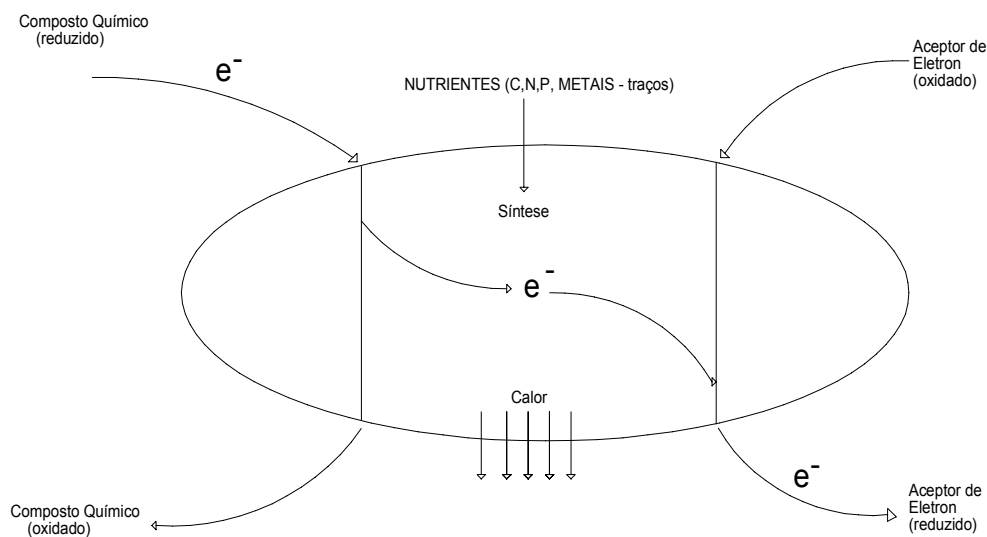


Figura 2.14 – Modelo esquemático da atividade microbiana (Adriens, 2002).

Hutchins *et al.* (1991b) sugerem que o tipo e a população de microrganismos presentes naturalmente nos solos já são suficientes para o início do processo de degradação, sendo necessário em alguns casos, a injeção por eletroforese de microrganismos bioestimulados em laboratório no ambiente.

Entretanto, Alshwabkeh (2000) indica que *TEAs* e nutrientes não são sempre encontrados em quantidades suficientes para que haja o crescimento microbiano.

Yeung (1990a), sugere que, em estudos com areias, o suprimento *in situ* de *TEAs* e nutrientes são possíveis através de bombeamento, porém, é ineficaz para solos finos devido a baixa condutividade hidráulica.

2.4.1

Biorremediação Eletrocinética

A biorremediação eletrocinética, no caso de contaminantes orgânicos, pode melhorar as condições de biodegradabilidade tanto em condições aeróbicas como anaeróbicas, pois, estes, servem como fonte de carbono e energia para os microrganismos (Alshawabkeh, 2000). Entretanto, para que ocorra o processo de biodegradação são necessários vários parâmetros físico-químicos favoráveis no ambiente, como já citado anteriormente.

Vários estudos, entre os quais o de Zappi *et al.* (1993), sugerem que a ineficiência do transporte de *TEAs* e nutrientes através de amostras de solo na remediação é a primeira causa da falha no sistema de bioremediação *in situ*, sendo então, necessário a aplicação, em conjunto, de técnicas como a eletrocinese.

A razão do transporte de íons via eletrocinese no solo é influenciada por migração iônica, advecção por eletro-osmose e difusão. Devido a migração iônica, a carga negativa do íon, introduzida no catodo, se move em direção ao anodo e vice e versa para a carga positiva. Segundo Acar & Alshawabkeh (1996), o transporte de íons por advecção, devido a eletro-osmose, é tipicamente em direção ao anodo e o transporte devido a difusão, ocorre dependendo da concentração do gradiente do íon.

O nitrato, um dos nutrientes mais utilizados segundo Tiedje (1988), pode servir como um acceptor de elétrons e resulta em biodegradação anaeróbia de compostos orgânicos pelo processo de redução de nitrato e desnitrificação. O nitrato também tem a vantagem de ser um sal solúvel em água, facilitando o seu transporte.

Segall e Bruell (1992) utilizaram a eletrocinese para injetar nitrato em solos argilosos e assim intensificar a biorremediação. Em seus experimentos a solução de nitrato de amônio foi adicionada no reservatório do afluente (anodo) e seus resultados indicaram pequeno ou nenhum nitrato no efluente (catodo), sugerindo que o gás amônio foi gerado devido a uma decomposição ou amonificação quando em contato com o argilomineral. Entretanto, Thevanayagam (1998) realizou estudos em solos finos introduzindo nitrato no catodo, o qual, foi transportado por migração iônica em direção ao anodo, em aproximadamente uma semana. Em um outro experimento com o mesmo tipo de solo, porém com injeção de uma solução

de nitrato de sódio, o autor notou que a direção do fluxo foi do anodo para o catodo, o que é, tipicamente esperado para argilas, devido a mudança no potencial zeta, conforme sugere Mitchell (1993). Essa reversão na direção do fluxo pode ser devido a uma distribuição não linear da condutividade elétrica, pela eletro-osmose induzida por uma poropressão negativa, por mudanças de pH e potencial zeta, podendo também causar uma redução na razão do fluxo com o tempo durante a eletrocinese (Thevanaygam & Wang, 1994, Eykholt & Daniel, 1994).

A Figura 2.14, obtida de Thevanaygam (1998), mostra alguns resultados de transporte de nitrato em amostras de solo finos.

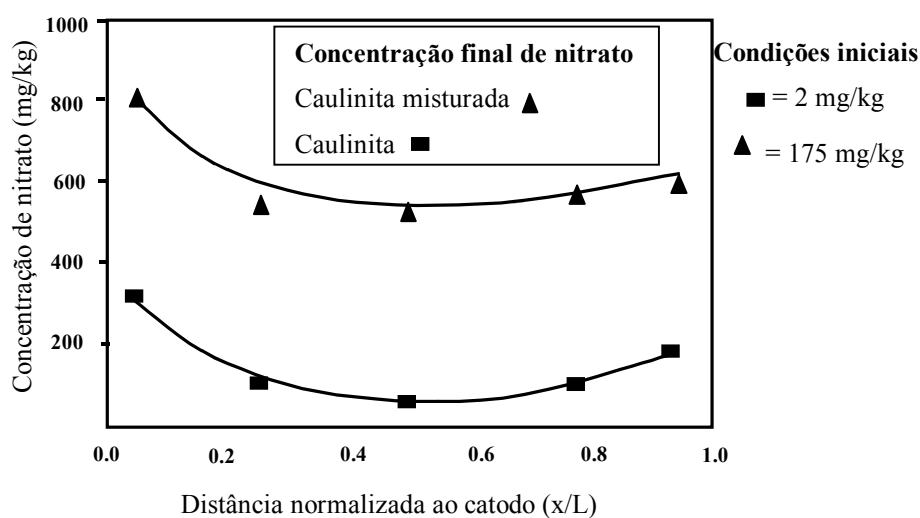


Figura 2.15 – Concentrações iniciais e finais em amostras de solo (caulinita e caulinita misturada com bentonita), Thevanaygam, 1998.

A Figura 2.14 apresenta resultados onde a concentração do nitrato cresce de acordo com a direção do fluxo, do anodo para o catodo.

No entanto, a aplicação de campos elétricos introduz mudanças no ambiente podendo afetar o crescimento microbiano conforme Alshawabkeh (2000). Devido as reações de eletrólise nos eletrólitos, as mudanças no pH, a produção de gases e outras condições geoquímicas, assim como, a temperatura trará condições limitantes a esse crescimento. A seguir comenta-se o efeito de cada parâmetro.

a) oxigênio dissolvido

Segundo Alshawabkeh 2000, o oxigênio dissolvido produzido devido a reações de eletrólise no anodo pode aumentar as condições de crescimento para microrganismos aeróbios sendo que causa um efeito contrário ao anaeróbio.

b) temperatura

Acar & Alshawabkeh (1996) sugerem que a temperatura pode aumentar devido a aplicação de corrente elétrica e é dependente da resistividade do meio. Em seus experimentos com caulinita, o autor observou um aumento de 10°C durante o experimento.

c) umidade

Segundo Roitmam (1988), o crescimento e o metabolismo microbiano exigem a presença de água numa forma disponível, portanto, a umidade do solo é um parâmetro essencial na biodegradação, pois influencia diretamente na transferência de gases, na movimentação e crescimento dos microrganismos, assim como na distribuição das espécies.

d) pH

Schmidt (2001) sugere que a biodegradação acontece idealmente para valores de pH próximos a condição neutra, o que nos sugere que deva ser controlado durante o processo, impedindo-se assim, a acidificação do solo pela frente ácida. De acordo com Alshawabkeh 2000, o pH deve-se situar entre 5,0 e 9,0.

A presença de microrganismos apropriados em solos contaminados é reconhecida como um fator determinante na biodegradação. Microrganismos podem estar presentes no solo em suspensão no fluido do poro, como microcolônias ou como biofilmes, sorvidas na superfície das partículas.

De acordo com Alshawabkeh (2001) a sorção de microrganismos pelo solo pode ser reversível (interações eletrostáticas de carga) e irreversível. A dependência da sorção reversível das bactérias na interação eletrostática da carga indica que a aplicação de campo elétrico pode ser função dessa adesão e transporte no solo, que pode influenciar a mobilidade eletroforética da bactéria.

Collins e Stotzky (1992), observaram que a presença de metais pesados no ambiente altera as propriedades eletrocinéticas da bactéria e que a adesão na superfície do eletrodo não é necessariamente devido a atração elétrica entre a carga negativa do microrganismo e a carga positiva do anodo. Os autores sugerem a necessidade de verificação se a adesão é devido a sorção (reversiva ou irreversiva) ou devido a carga do eletrodo. Os autores também sugerem que a direção e razão do movimento microbiano são dependentes da variedade de

fatores como força iônica, temperatura e pH do meio, assim como, a força do campo elétrico e a carga da superfície da bactéria.

Mais recentemente, DeFlaun e Condee (1997), demonstraram que o transporte bacteriano em areias é devido a mobilidade eletroforética em solos, e é afetado pelos parâmetros físicos do solo como a porosidade, a distribuição do tamanho do poro e a tortuosidade. Seus resultados mostraram que em soluções com pH igual a 7,0 houve o transporte bacteriano em direção ao anodo, provavelmente devido a sua carga de superfície negativa. Em soluções ácidas ou básicas a direção do transporte pode variar de acordo com o fluxo de água. Com esse resultado, o autor, ilustra que a injeção de microrganismos no solo contaminado é viável para a biodegradação desses através da bioaugmentação, ou seja, a biorremediação *in situ*.