

4

Ensaio Realizados

Os ensaios eletrocínéticos realizados tiveram como principal objetivo à avaliação do transporte de nutrientes via eletrocinese visando futuras aplicações na biorremediação de solos. A sobrevivência e crescimento dos microrganismos quando submetidos a eletrocinese e injeção de nutrientes também foram avaliados.

Os ensaios foram divididos em quatro baterias, as quais buscaram abranger todos os parâmetros necessários para a avaliação proposta. A primeira bateria destinou-se a avaliação da compactação do solo sobre a sobrevivência dos microrganismos. Na segunda bateria pretendeu-se avaliar o processo eletrocínético. A terceira bateria, buscou-se avaliar a influência da eletrocinese sobre a sobrevivência dos microrganismos. Finalmente na quarta bateria, avaliou-se a influência do transporte de nutrientes via eletrocinese sobre a sobrevivência/crescimento de microrganismos.

4.1

Bateria 1: Avaliação do efeito da compactação do solo na prensa edométrica sobre a sobrevivência dos microrganismos.

A avaliação do efeito da compactação do solo sobre a sobrevivência dos microrganismos foi realizada nesta bateria em prensas.

O programa de ensaios consistiu em reproduzir o corpo de prova da célula eletrocínética, onde a amostra de solo foi misturada mecanicamente a água destilada em uma cápsula, até atingir um teor de umidade equivalente a 1,25 vezes do seu limite de liquidez (ω_L). A água destilada utilizada nos ensaios teve seu pH ajustado com hidróxido de sódio em 7,0. Depois a amostra foi colocada em um cilindro de PVC com 38,5mm de diâmetro e 50mm de altura, que foi ajustada a bacia da prensa edométrica. A Figura 4.1 mostra o detalhe do ajuste do cilindro de PVC na bacia da prensa edométrica no ensaio já montado.



Figura 4.1 – Ensaio de compactação na prensa edométrica.

Os primeiros ensaios foram realizados em quatro prensas edométricas para quatro corpos de prova confeccionados simultaneamente buscando obter as mesmas condições iniciais de grau de saturação, teor de umidade e população microbiana. Os corpos de prova foram submetidos a uma tensão de 60kPa tendo durações de 24 horas, 96 horas, 168 horas e 336 horas sendo, então, retirados e submetidos a análises físicas (umidade) e microbiológicas (UFC/g de solo).

Os ensaios subseqüentes foram realizados em apenas três prensas, visto a indisponibilidade de uma das prensas no laboratório. Foram então submetidos a tensões de 100, 150 e 250kPa com durações de 96 horas, 168 horas e 336 horas seguindo ao final de cada ensaio as mesmas análises dos primeiros ensaios.

Houve a dificuldade de manter a esterilidade do ensaio devido a sua longa duração. Foi necessário fazer reposição da água colocada na bacia edométrica, que teve por finalidade evitar o secamento do corpo de prova. Este procedimento gerava uma nova situação microbiológica, visto que, a água em contato com o ambiente laboratorial provavelmente era contaminada, podendo então, contaminar o corpo de prova e dessa forma influenciar o seu crescimento microbiano.

Essa bateria consistiu de 13 ensaios, sendo:

- a) 4 submetidos a uma tensão de 60kPa
- b) 3 submetidos a uma tensão de 100kPa
- c) 3 submetidos a uma tensão de 150kPa

d) 3 submetidos a uma tensão de 250kPa

A Tabela 4.1 ilustra os índices físicos medidos no solo para as condições iniciais de ensaio.

Tabela 4.1 – Índices físicos medidos no solo para as condições iniciais.

Ensaio	Duração horas	ω_0 %	α_f %	$\gamma_{inicial}$ kN/m ³	e_0	S_0 %
60kPa	24	90,60	46,39	14,42	2,41	98,87
	96	90,60	41,65	14,52	2,41	98,87
	168	90,60	46,77	14,42	2,42	98,46
	336	90,60	43,90	14,42	2,42	98,46
100kPa	96	76,29	37,82	15,11	2,02	99,33
	168	76,29	35,74	14,91	2,06	97,40
	336	76,29	37,30	15,01	2,02	99,33
150kPa	96	70,86	35,59	15,30	1,89	98,60
	168	70,86	34,19	15,30	1,89	98,60
	336	70,86	45,93	15,30	1,89	98,60
250kPa	96	78,96	32,80	15,01	2,09	99,36
	168	78,96	32,54	15,01	2,09	99,36
	336	78,96	34,59	15,01	2,09	99,36

Ao final das análises foi avaliado o comportamento da população microbiana no solo submetido a diferentes níveis de tensão vertical.

A Figura 4.2 representa a variação da população microbiana conforme o acréscimo de tensão.

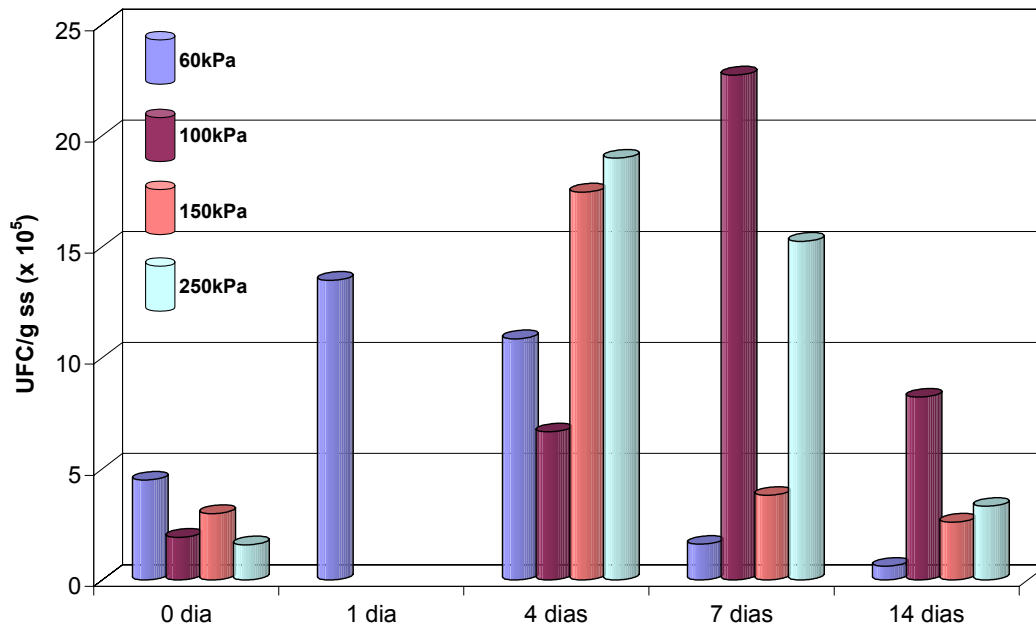


Figura 4.2 - Variação da população microbiana conforme o acréscimo de tensão.

Observa-se uma tendência a um aumento da população microbiana, durante os primeiros dias dos ensaios, seguidos imediatamente por uma redução até aproximadamente os níveis iniciais. A Figura 4.2 indica que essa redução ocorre independentemente da tensão aplicada.

Sugere-se que a provável redução no índice de vazios e no teor de umidade não tenha desempenhado papel determinante no comportamento observado. Provavelmente, os microrganismos mais adaptados às novas condições proliferaram com maior eficiência. Contudo, tanto o aumento quanto a redução da população microbiana com o tempo foram relativamente pequenas, não chegando a uma ordem de grandeza. Sugere-se, então que, o nível de tensão na qual uma massa de solo está submetida não afeta significativamente a população microbiana.

Sendo este solo pobre em matéria orgânica e nutrientes, o aumento da população microbiana poderá ter ocasionado maior consumo e, conseqüentemente, menor disponibilidade de nutrientes para a população microbiana sobrevivente. Com o passar do tempo isto resultaria no retorno da quantidade de microrganismos viáveis e cultiváveis detectados no solo no início do ensaio.

4.2

Bateria 2: Avaliação da eficiência do processo eletrocinético.

Para a avaliação da eficiência do processo eletrocinético foram feitos ensaios buscando uma adequação a metodologia e avaliação do comportamento do solo com aplicação de potencial elétrico (7,5V). Nesses ensaios os reservatórios foram preenchidos com água destilada estéril com o pH ajustado em 7,0, através da adição de hidróxido de sódio, controlada com a utilização de um potenciômetro.

A Tabela 4.2 ilustra os índices físicos iniciais e finais dos corpos de provas.

Tabela 4.2 - Índices físicos iniciais e finais dos corpos de provas.

Ensaio	Duração dias	ω_0 %	ω_f %	$\gamma_{inicial}$ kN/m ³	γ_{final} kN/m ³	e_0	e_f	S_0 %	S_f %	$\frac{\omega_f - \omega_0}{\omega_0}$	Volume percolado mL
EK 02	7	37,22	42,11	17,56	17,27	1,02	1,12	95,97	98,88	0,13	2,10
EK 03	9	36,15	45,52	17,52	17,06	1,00	1,21	95,07	98,94	0,26	0,95
EK 04	7	34,86	41,27	17,85	17,33	0,95	1,10	96,51	98,67	0,18	2,35
EK 13	12	42,18	48,86	17,27	16,68	1,12	1,29	99,05	99,61	0,16	3,4

Esses ensaios tiveram duração máxima de 335 horas. Cada ensaio foi interrompido quando a corrente elétrica gerada pelo potencial elétrico caía a valores ínfimos que não permitiam o seu monitoramento.

A Figura 4.3 apresenta a variação temporal de fluxo nos quatro ensaios. Observa-se um padrão extremamente errático de fluxo em todos os ensaios. Não foi possível notar nenhuma correlação entre o fluxo em cada ensaio e os índices mostrados na Tabela 4.2. Apenas contemplou-se um menor fluxo nos ensaios que tiveram uma maior variação relativa do teor de umidade, isto é, os ensaios EK 03 e EK 04. Possivelmente, nestes ensaios, a umidade carregada pela eletro-osmose permaneceu no interior do corpo de prova e não migrou para o compartimento dos eletrólitos, onde o fluxo era medido.

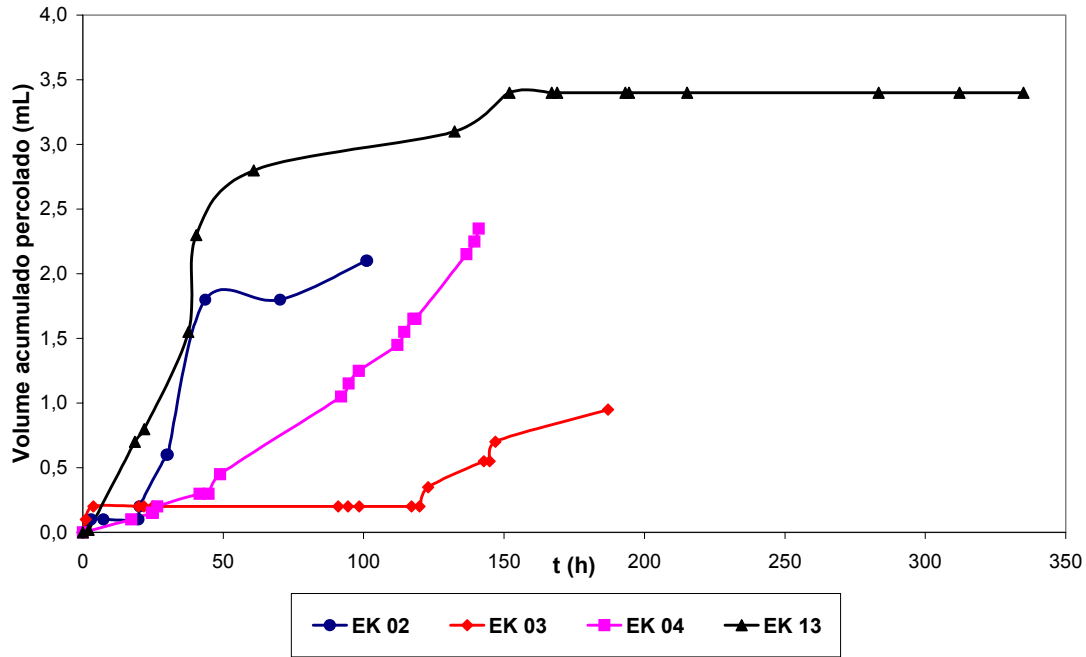


Figura 4.3 - Volume acumulado percolado durante os ensaios eletrocinéticos.

No ensaio EK02 foi realizado o monitoramento da temperatura nos eletrólitos, por intermédio de um potenciômetro digital da marca ORION, modelo 290-A. A Figura 4.4 ilustra as medições realizadas no decorrer de 100 horas.

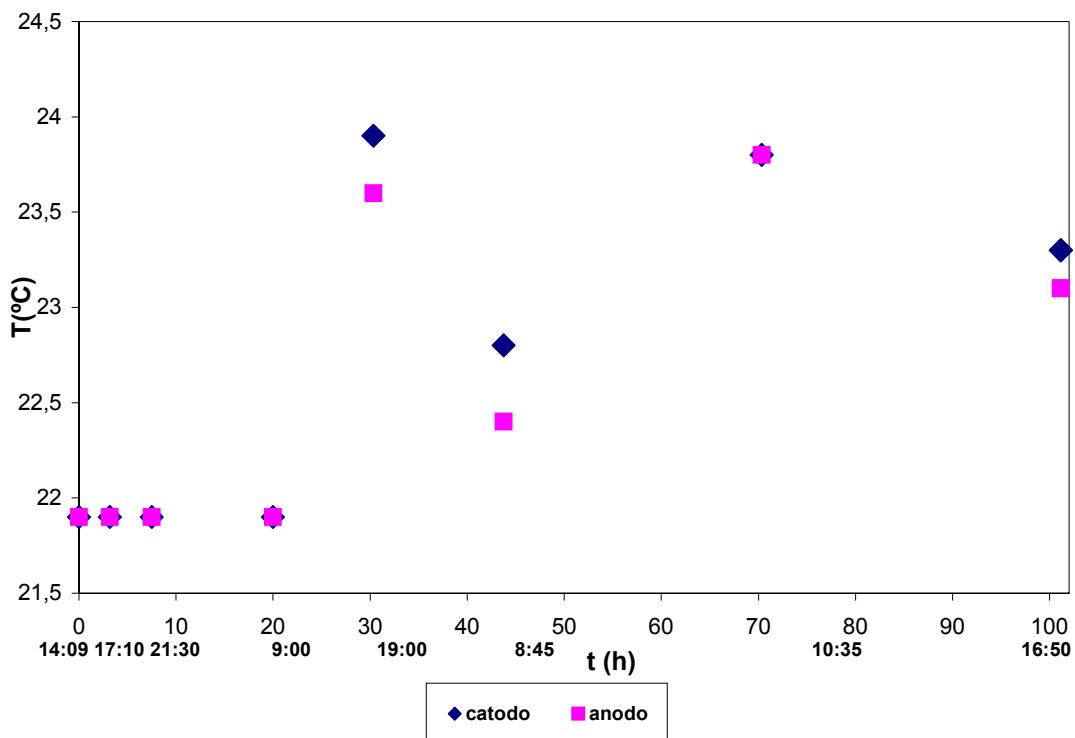


Figura 4.4 – Variações de temperatura nos eletrólitos durante o ensaio eletrocinético.

Observou-se que a temperatura nos eletrólitos variou muito pouco, entre 21,9°C e 23,8°C. Essa variação ocorreu devido ao expediente no laboratório, havendo um aumento na temperatura no período noturno quando os aparelhos de ar condicionados eram desligados no final do expediente por causa do racionamento de energia ocorrido. Esse comportamento também foi constatado por Rivas (2002), que realizou o monitoramento da temperatura no mesmo ambiente laboratorial.

Devido à variação de temperatura realizou-se um ensaio paralelo de evaporação. O ensaio consistiu no monitoramento do nível d'água em uma proveta graduada de 25mL de capacidade volumétrica. Durante o decorrer do ensaio EK 02 verificou-se a perda de evaporação de cerca de 2 mL. Para minimizar este problema, resolveu-se envolver a extremidade da bureta com papel alumínio. Esta foi uma solução apenas paliativa, posto que se continuou a existir perdas por evaporação da ordem de 0,25mL.

Os ensaios mostraram que o início do fluxo eletro-osmótico depende do modo da preparação do corpo de prova. Quando permanece a presença de bolhas no corpo de prova há um retardo no fluxo. Observou-se visualmente que os vazios iam sendo fechados com o início do mesmo.

Foram visualizados nos ensaios, os efeitos das reações eletroquímicas que formam gases e trincas radiais no centro no corpo de prova. Essas trincas interferem no fluxo por criarem linhas de fluxo preferenciais e alterarem a condutividade hidráulica e elétrica ao longo da amostra. A Figura 4.5 mostra o detalhe da célula electrocinética com amostra de solo fissurada e a presença de bolhas no eletrólito do catodo.

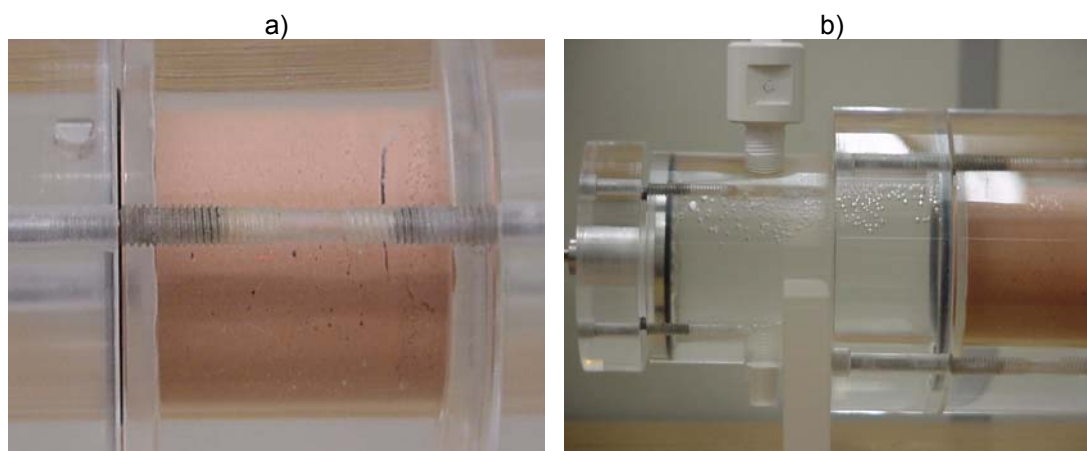


Figura 4.5 - Detalhe da célula electrocinética com: a) amostra de solo fissurada na região próxima ao eletrólito do anodo; b) presença de bolhas no eletrólito (catodo).

Durante os ensaios houve monitoramento do pH nos eletrólitos e foi observada uma mudança em relação ao pH inicial. A variação do pH ocorre devido ao transporte de íons hidrogênio (H^+) pela eletrólise. A migração de H^+ geralmente ocorre do anodo para o catodo como uma frente ácida predominantemente por eletro-osmose e eletromigração. Ocorre também a migração das hidroxilas (OH^-), geralmente do catodo para o anodo como uma frente básica por eletromigração e difusão. Entretanto, o avanço da frente ácida é mais rápido devido uma maior mobilidade iônica do H^+ em relação ao íon OH^- .

Durante os ensaios depois de aproximadamente 3 horas, o eletrólito entorno do anodo se estabeleceu com um valor de pH entre 3,0 e 4,0, enquanto que entorno do catodo o pH ficou entre 9,0 e 10,0. A Figura 4.6 mostra a mudança no pH nos eletrólitos durante o ensaio eletrocinético.

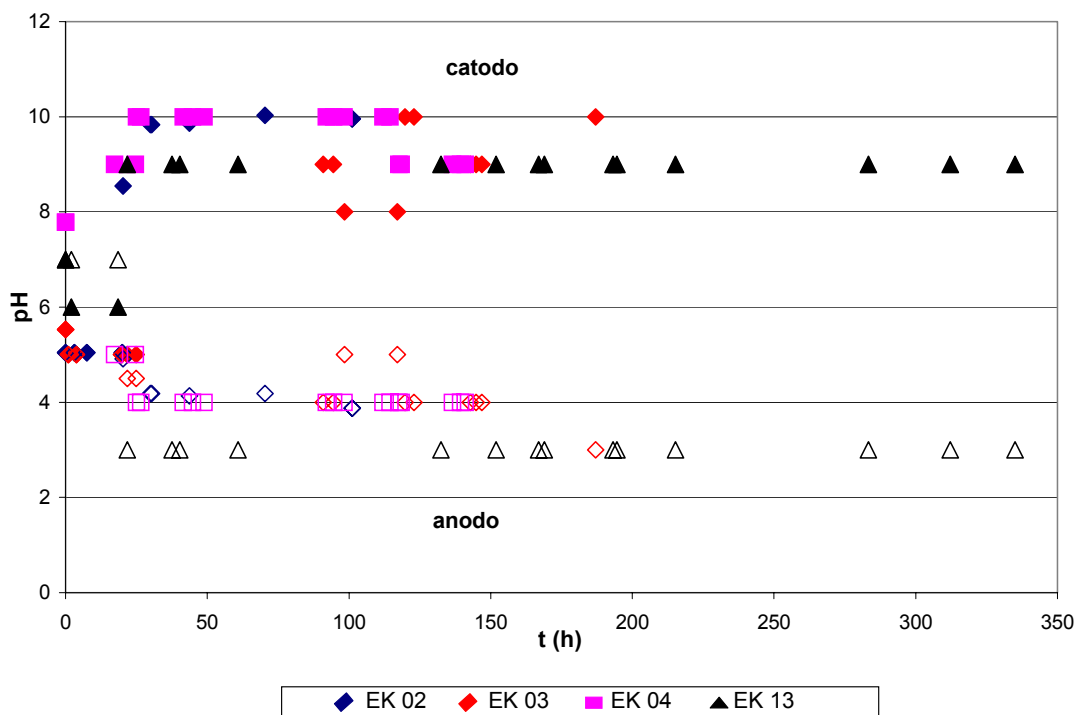


Figura 4.6 – Variações de pH nos eletrólitos durante os ensaio eletrocinéticos.

Ao final do ensaio o corpo de prova foi dividido transversalmente em três partes iguais e então medido o pH de cada fatia. A Figura 4.7 representa a variação no pH ao longo da célula eletrocinética.

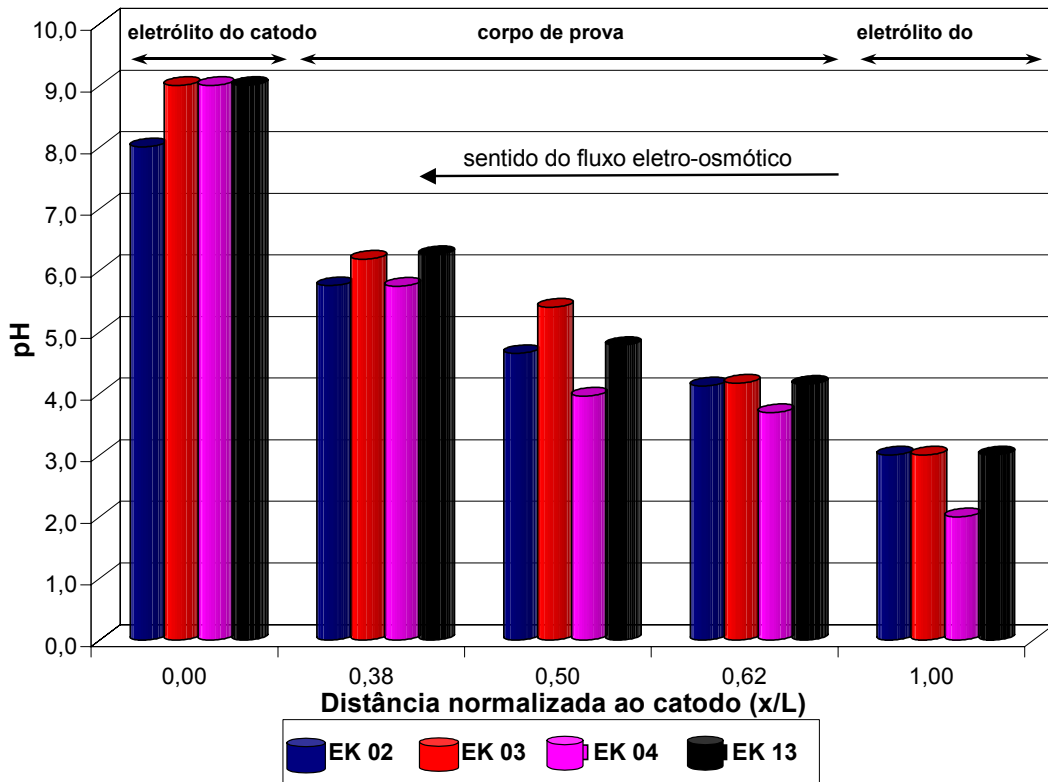


Figura 4.7 – Variação no pH ao longo da célula eletrocinética.

Verificou-se uma variação de pH ao longo do corpo de prova. Na região do corpo de prova mais próxima ao catodo, representada na Figura 4.7 pela distância normalizada de 0,38, o pH aumentou de 4,9 para aproximadamente 6,0, fruto da migração do íon OH^- . Na região central do corpo de prova, representada pela distância normalizada de 0,5, o pH praticamente não variou, com exceção do ensaio EK 04. Já na região mais próxima ao anodo, representada pela distância normalizada de 0,62, houve uma ligeira redução do pH fruto da migração do íon H^+ . Dada a pequena magnitude do fluxo, não se observou uma migração da frente ácida.

Os níveis de corrente elétrica (I) contínua medidos nos ensaios foram da ordem de microamperes (μA). A Figura 4.8 ilustra a variação da corrente nos ensaios eletrocinéticos.

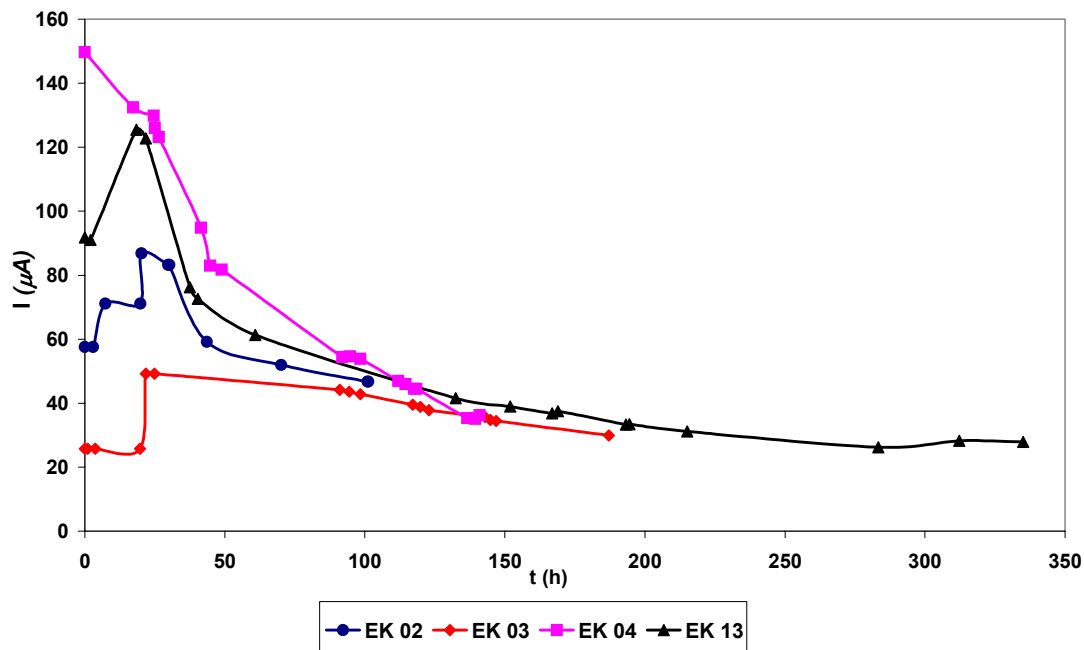


Figura 4.8 - Variação da corrente nos ensaios eletrocinéticos.

Verificou-se um comportamento errático em todos os ensaios. Contudo, houve uma redução da corrente elétrica com o decorrer do ensaio.

No ensaio EK 04 percebe-se que a corrente inicial possui valor alto em relação aos outros ensaios. Neste ensaio a água estéril que preencheu os reservatórios estava em torno de 34,5°C, pois fora colocada imediatamente após ser retirada da autoclave. Nos ensaios subsequentes procurou-se manter a temperatura inicial da água aproximadamente igual entre 21 e 24°C de acordo com a temperatura do ambiente.

Também foi observado que ao final do ensaio a variação média da umidade é mínima no interior do corpo de prova. A Figura 4.9 representa a variação de umidade no corpo de prova.

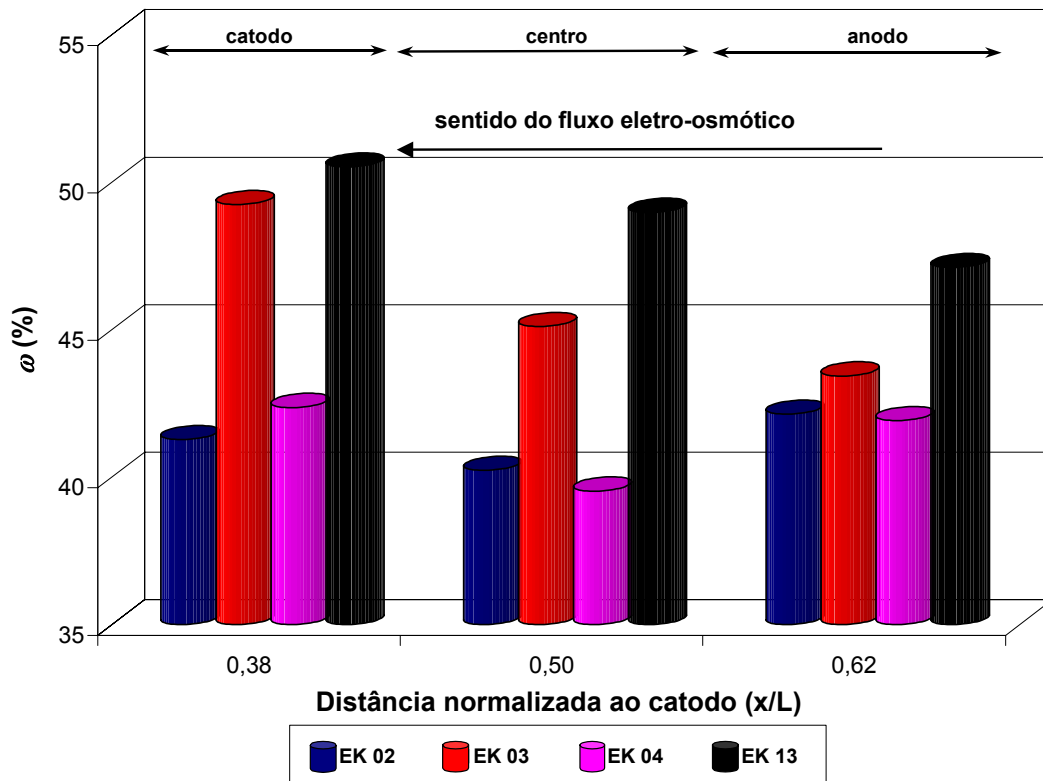


Figura 4.9 - Variação do teor de umidade no corpo de prova.

Através dos parâmetros medidos durante os ensaios eletrocinéticos (corrente elétrica, voltagem e volume percolado) podemos obter os coeficientes de condutividade eletro-osmótica (k_e) e eficiência eletro-osmótica (k_i). Os valores de k_e expressam o desenvolvimento do fluxo eletro-osmótico durante a aplicação do gradiente de potencial elétrico. A Figura 4.10 ilustra a variação dos valores de k_e com o tempo.

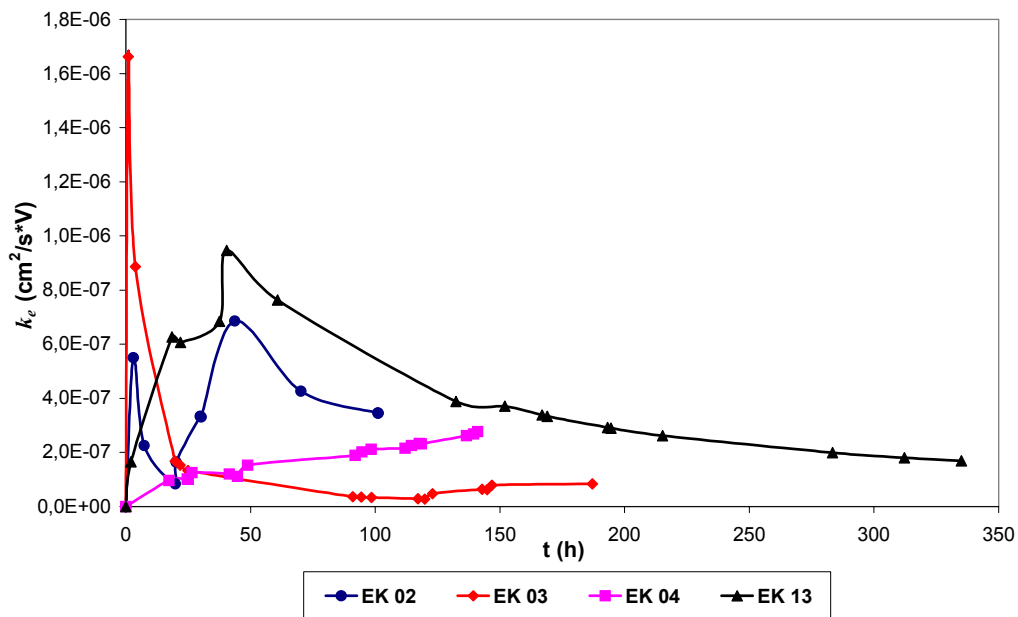


Figura 4.10 - Valores de k_e durante o ensaio eletrocínético.

Notou-se que no início do ensaio foram atingidos altos valores de k_e , havendo um decréscimo e uma posterior estabilização com o decorrer do tempo. O comportamento inicial pode ser explicado devido ao início do fluxo eletro-osmótico, onde a tendência da vazão é aumentar e a da corrente diminuir. Com o decorrer do tempo tanto à vazão quanto a corrente tendem a se estabilizar levando k_e a um comportamento constante condizente com a equação 3.4.

O coeficiente de eficiência eletro-osmótica (k_i) é regido pela equação 3.5 e também dependente da corrente e da vazão apresentando a mesma tendência de comportamento de k_e , com altos valores no início do ensaio que vão diminuindo com o tempo, conforme ilustra a Figura 4.11.

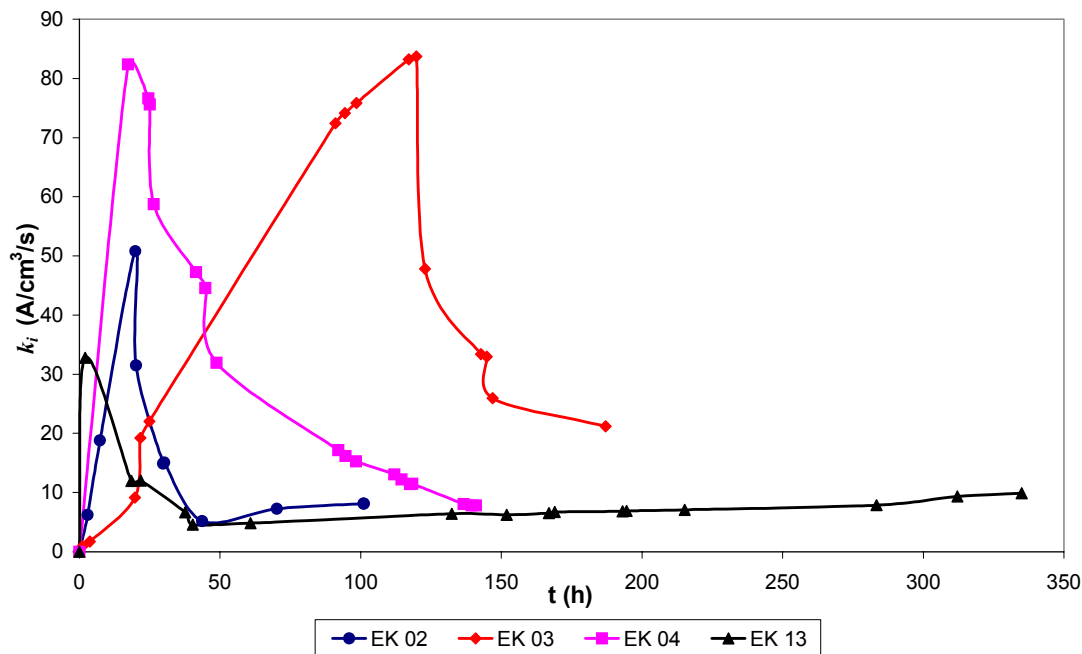


Figura 4.11 - Valores de k_i durante o ensaio eletrocínético.

4.3

Bateria 3: Influência da eletrocinese sobre a sobrevivência dos microrganismos.

A influência da eletrocinese sobre a sobrevivência dos microrganismos foi avaliada nessa bateria.

Os ensaios EK 02, EK 03, EK 04 e EK 13 da bateria anterior foram denominados nesta etapa “controle”, onde foram realizadas análises microbiológicas do solo e das soluções dos eletrólitos. O objetivo dessa bateria foi avaliar a sobrevivência de populações microbianas naturais em solo submetido a eletrocinese. Nesses ensaios toda a instrumentação e objetos de manipulação e composição do ensaio foram devidamente esterilizados como citado no item 3.4. Os reservatórios foram preenchidos com água destilada estéril ajustada a um pH igual a 7,0 com hidróxido de sódio e o fluxo eletro-osmótico foi no sentido do anodo para o catodo.

As análises microbiológicas foram feitas em diferentes etapas do ensaio, conforme descritas na seção 3.5 (*a*, *b* e *c*) e resumidas em:

- (1) no solo armazenado;
- (2) no solo submetido à compactação;
- (3) no solo e nas soluções dos eletrólitos no final do ensaio, após a aplicação do potencial elétrico;

(4) no solo incubado por sete dias após o término do ensaio eletrocinético.

A Figura 4.12 apresenta a morfologia das colônias em diferentes estágios do experimento eletrocinético em placas de petri.

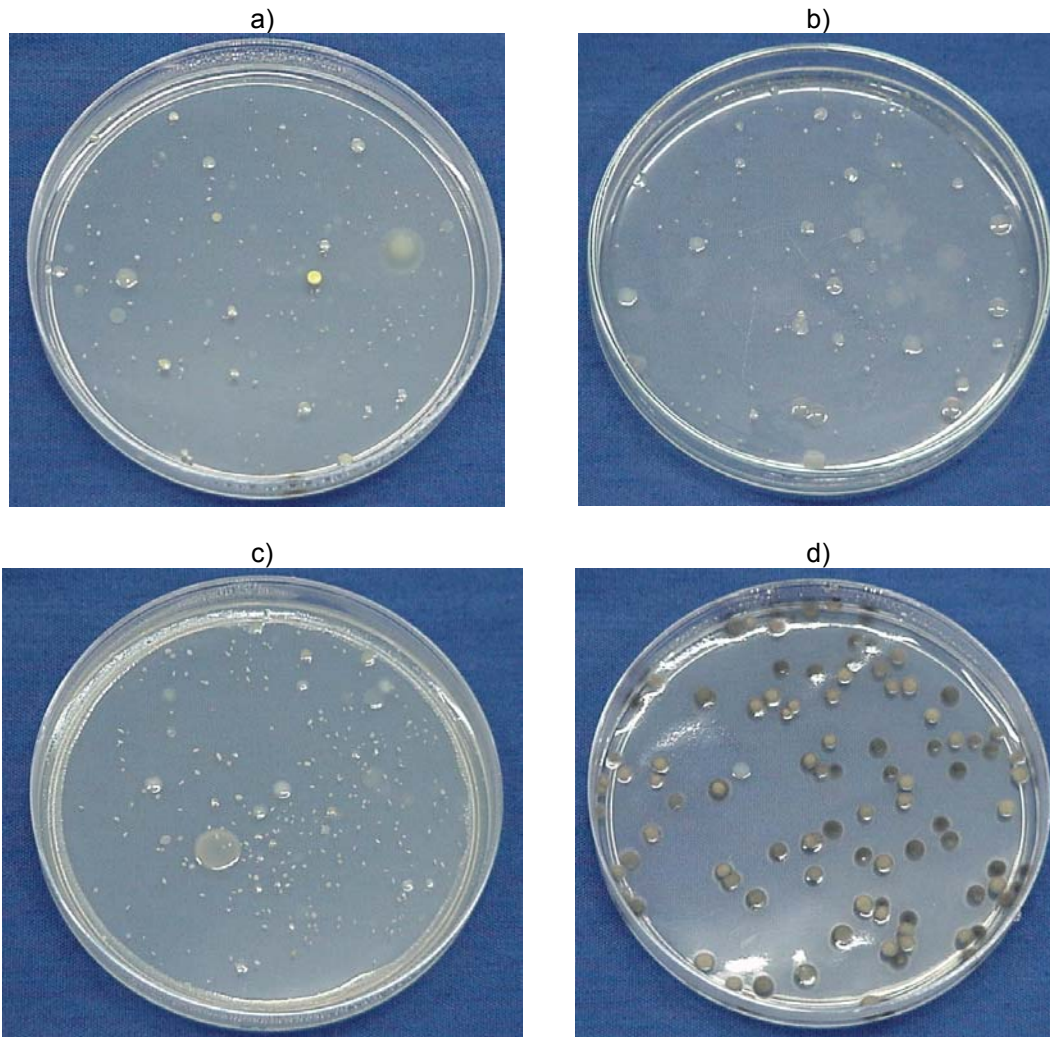


Figura 4.12 - Exemplos de placas de petri com morfologia das colônias em vários estágios do experimento eletrocinético. a) amostra de solo após a compactação; b) amostra de solo após a aplicação do potencial elétrico; c) solução do eletrólito (anodo) no final do ensaio; d) solução do eletrólito (catodo) no final do ensaio.

A análise morfológica das colônias sugere mudanças ao longo do tempo e indica uma necessidade de avaliação da mudança do perfil microbiano por métodos de biologia molecular. As Figuras 4.12 (c) e (d) mostram a presença de bactérias e fungos, respectivamente, podendo sugerir que mudanças no pH em torno do catodo e anodo tenham favorecido o crescimento diferencial desses tipos de microrganismos.

Não se descarta, entretanto, a possível ocorrência de contaminação durante a manipulação.

A análise microbiológica nos eletrólitos foi realizada no intuito de monitorar uma possível contaminação do meio externo. Porém, percebeu-se que com o passar dos ensaios a contaminação diminuiu e que a população microbiana existente na solução dos eletrólitos era visualmente diferente da do solo. Esse fato pode ser explicado porque entre o solo e a solução há um papel filtro Whatman nº 40 com diâmetro de poros de $0,40\mu\text{m}$ que impede a passagem de microrganismos. Levando em conta, que grande parte dos microrganismos apresenta tamanho superior à $0,40\mu\text{m}$, considerou-se que os microrganismos presentes no corpo de prova não atingiram os eletrólitos dada a barreira constituída pelo papel filtro. Assim, considerou-se desnecessário a realização de análises de cunho microbiológico nos eletrólitos.

A Figura 4.13 sugere que não houve uma alteração significativa do nível populacional durante aplicação do potencial elétrico.

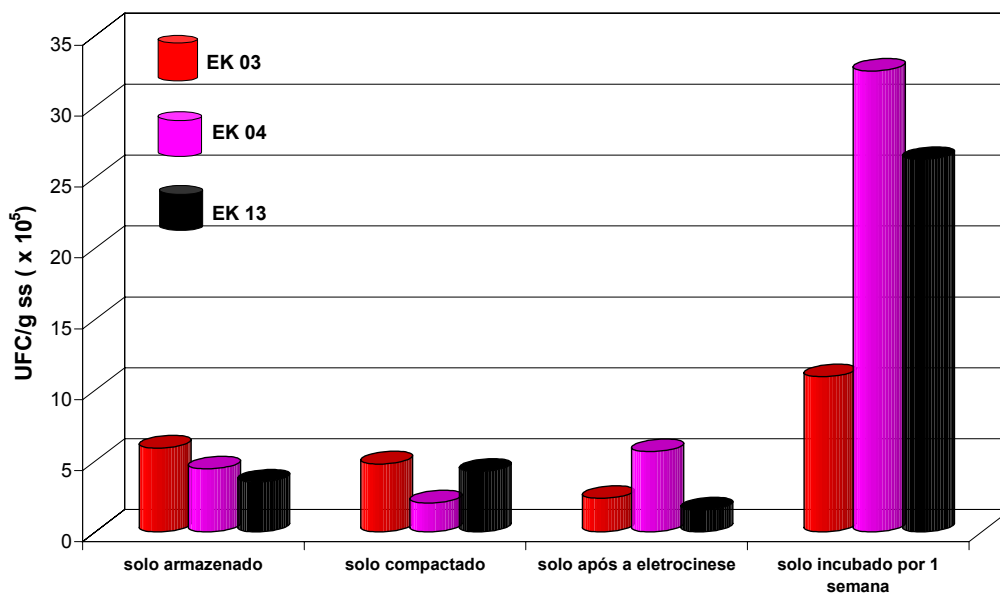


Figura 4.13 – Análises microbiológicas realizadas no solo em várias etapas do ensaio eletrocínético.

Pôde-se observar que há um aumento de uma ordem de grandeza da população original durante a incubação de uma semana em temperatura ambiente após o final da eletrocinese. Em um estudo recente, Alshwabkeh (2000), percebeu

que há uma tendência de recuperação da atividade microbiana após uma mudança no ambiente no caso de aplicação de potencial elétrico.

Não foram observadas correlações entre o aumento populacional e outros parâmetros medidos, o que sugere, *a priori*, que a própria corrente elétrica não tenha algum efeito maléfico sobre os microrganismos.

A Figura 4.14 apresenta a distribuição da população microbiana imediatamente após o término da aplicação do potencial elétrico. Verificou-se uma maior densidade populacional nas proximidades do anodo. Os resultados sugerem que houve um transporte microbiano em direção ao anodo, posto a existência de carga elétrica negativa geralmente presente na superfície celular (de Flaun & Condee, 1997). Ademais foi verificado que não houve estímulo do crescimento de microrganismos viáveis e cultiváveis durante o ensaio.

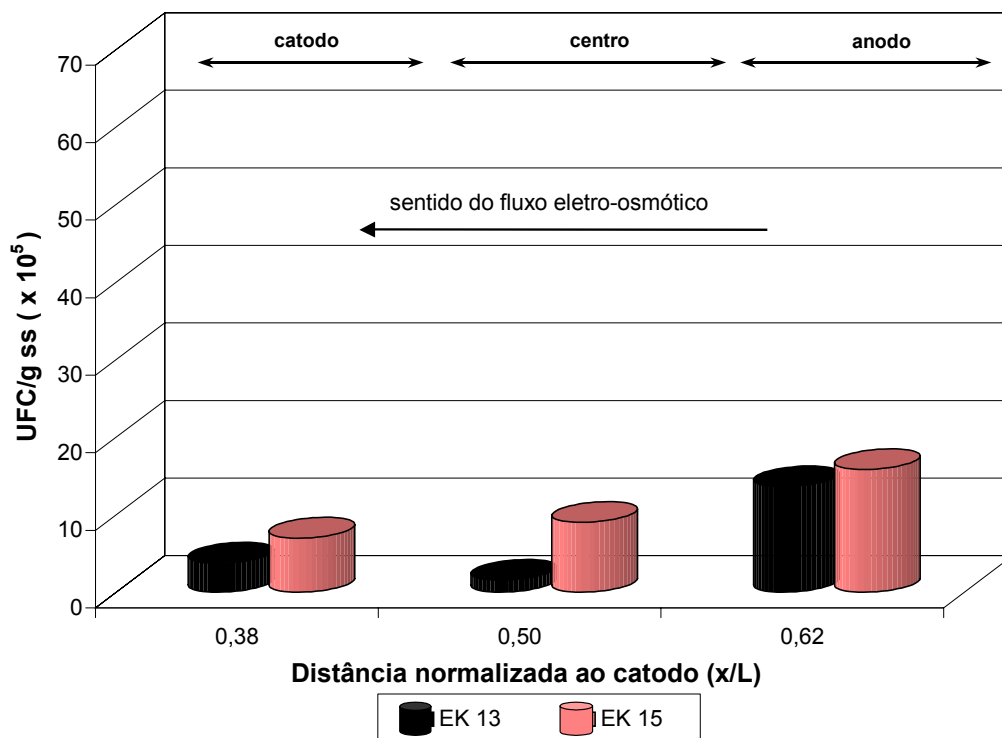


Figura 4.14 – Distribuição da população microbiana em solo residual imediatamente após o término da aplicação do potencial elétrico.

Já a Figura 4.15 apresenta a distribuição da população microbiana nas amostras incubadas por uma semana após o término da aplicação do potencial elétrico. Percebeu-se que houve um crescimento na população microbiana no solo incubado por uma semana após o término do ensaio eletrocinético. Isto ocorre provavelmente devido ao pH final da amostra de solo adjacente a região do catodo

estar em torno de 5,7, valor este, mais próximo do pH natural do solo de 4,9. Este fato pode ser uma possível razão do maior estímulo do crescimento microbiano neste pólo do que na região adjacente do anodo, cujo pH no final do ensaio eletrocinético era de 4,1.

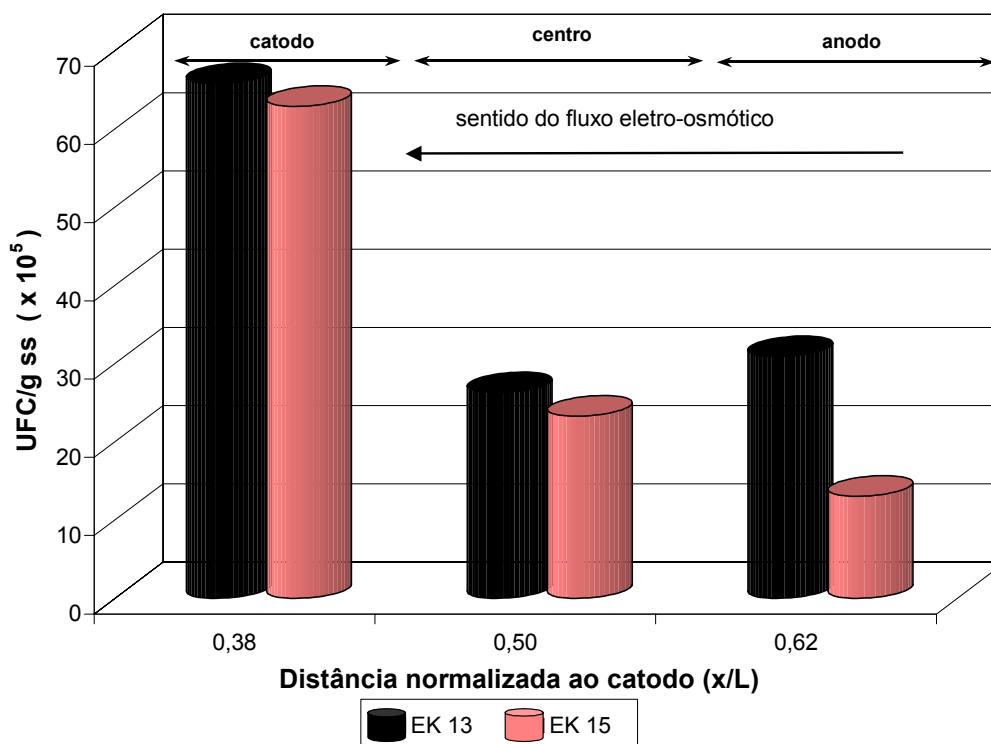


Figura 4.15 – Distribuição da população microbiana em solo residual incubado por uma semana após o término da aplicação do potencial elétrico.

Foi verificada uma aparente contradição entre os resultados observados nos ensaios submetidos a diferentes níveis de tensão, vistos na Figura 4.2, e os resultados dos ensaios eletrocinéticos, vistos na Figura 4.14. Nos primeiros, o número de microrganismos após aumentarem nos primeiros dias do ensaio, sofreram uma redução considerável voltando ao patamar inicial após 14 dias. Nos últimos, foi observado um aumento da densidade populacional mesmo após 18 dias. Sugere-se que este estímulo pode ter sido causado pelo efeito do potencial elétrico ou pelo possível transporte de nutrientes na direção do catodo.

4.4

Bateria 4: Avaliação do transporte de nutrientes via eletrocinese e da influência do transporte de nitrato sobre a sobrevivência/crescimento de microrganismos.

A avaliação do transporte de nutrientes via eletrocinese e a influência do transporte de nitrato sobre a sobrevivência/crescimento de microrganismos foi realizada nessa bateria.

A Tabela 4.3 ilustra os valores dos índices físicos iniciais e finais dos corpos de provas.

Tabela 4.3 - Índices físicos iniciais e finais dos corpos de provas.

Ensaio	Duração dias	ω_0 %	ω_f %	$\gamma_{inicial}$ kN/m ³	γ_{final} kN/m ³	e_0	e_f	S_0 %	S_f %	$\frac{\omega_f - \omega_0}{\omega_0}$	Volume percolado mL
EK 06	13	37,02	47,80	17,77	16,85	0,99	1,27	98,35	98,99	0,29	3,04
EK 07	10	42,20	47,41	17,36	16,91	1,12	1,25	99,09	99,75	0,12	5,80
EK 08	12	43,04	48,06	17,23	16,85	1,14	1,27	99,29	99,53	0,12	3,70
EK 09	6	38,17	46,81	17,73	16,96	1,02	1,25	98,42	98,49	0,23	2,11
EK 10	10	42,58	50,35	17,31	16,68	1,14	1,33	98,23	99,56	0,18	17,40
EK 11	16	38,45	47,41	17,74	16,91	1,02	1,25	99,14	99,75	0,23	12,81
EK 12	12	41,10	51,75	17,37	16,56	1,09	1,37	99,17	99,34	0,26	21,90
EK 17	10	38,76	44,30	17,62	17,14	1,04	1,17	98,02	99,58	0,14	11,60
EK 18	10	38,42	44,23	17,76	17,20	1,02	1,17	99,06	99,42	0,15	9,20

Foram realizados nove ensaios, sendo que três deles somente com análise microbiológica. Essa bateria buscou avaliar a eficiência do transporte eletrocínético de sais de nitrato via eletrocinese e um provável crescimento de populações microbianas naturais, bactérias e fungos, em solo residual submetido a essa técnica. A população microbiana cultivável do solo estudado é de aproximadamente 10⁶/mL em média. Nesses ensaios o eletrólito do anodo foi preenchido por água destilada estéril com pH ajustado com hidróxido de sódio em 7,0, enquanto que o eletrólito do catodo por uma solução de nitrato de amônio.

Como a relação Carbono/Nitrogênio (C:N) no solo estudado é de 0,5:0,1 constatou-se a necessidade de injeção de nutrientes, visto que, essa relação pode ser um fator limitante no crescimento microbiano. Então, por tentativa, procurou-se

equilibrar essa relação com diferentes concentrações de solução de nitrato de amônio, sendo elas: 50mg/L, 300mg/L e 1000mg/L. Isto ocorreu devido à inexistência na literatura técnica de sugestões de valores para injeção de nutrientes em solos residuais. Essas concentrações foram medidas de acordo com a metodologia de Griess – Ilosvay, no item 3.2.3.4. Os valores das concentrações iniciais da solução de nitrato injetada nos ensaios medidos estão ilustrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores das concentrações iniciais de nitrato de amônio injetadas nos ensaios realizados.

Ensaio	EK 06	EK 07	EK 08	EK 09	EK 10	EK 11	EK 12	EK 17	EK 18
Concentração da solução de (NH₄NO₃) inicial em mg/L	50	50	50	50	300	300	300	300	1000
Concentração da solução de (NH₄NO₃) inicial em mg/L medido pelo método de Griess – Ilosvay	-	-	-	211	626	626	626	988	2186

Percebe-se que no ensaio EK17 há uma maior concentração de nitrato que para os outros ensaios com a mesma concentração. Este fato é devido à existência na água destilada de altas concentrações de nitrato, cerca de 93ppm. A contaminação da água destilada com nitrato no destilador provavelmente ocorre devido ao mau manuseio do destilador pelo parte dos usuários do laboratório. Sugere-se a instalação de uma torneira no reservatório de água destilada para evitar a contaminação da mesma.

A Figura 4.16 mostra o volume percolado nos ensaios com diferentes concentrações de nitrato de amônio.

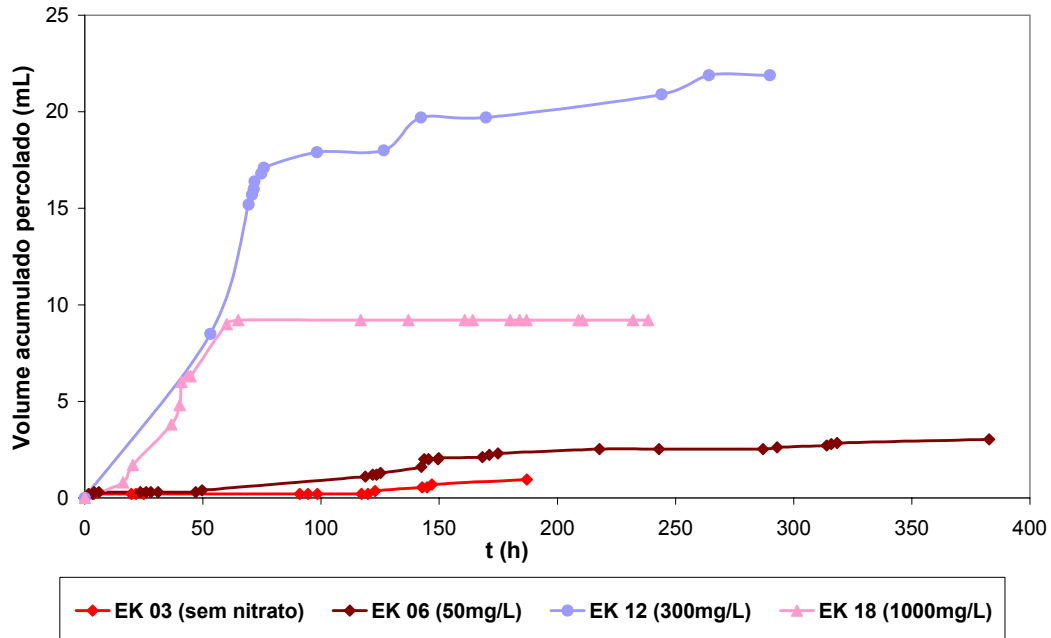


Figura 4.16- Volume acumulado percolado em ensaios com diferentes concentrações de nitrato.

Os resultados apresentados na Figura 4.16 sugerem que quanto maior a concentração da solução de nitrato de amônio, maior o fluxo eletro-osmótico. Este comportamento deve-se a presença de íons carregados negativamente na solução (NO^{-3}), que aumentam a carga negativa do fluido adjacente à dupla camada difusa. Com isso, aumenta-se mais rapidamente a alcalinidade do meio e permite a mudança no potencial zeta, favorecendo o fluxo em sentido contrário, do catodo para o anodo. O fato de aumentar a concentração de íons carregados eletricamente também pode explicar o comportamento da corrente (I) e do coeficiente de condutividade eletro-osmótica (κ_e) que apresentam valores maiores para os ensaios com injeção de nitrato de amônio quando comparados com os sem injeção de nitrato. As Figuras 4.17 e 4.18 ilustram esses resultados.

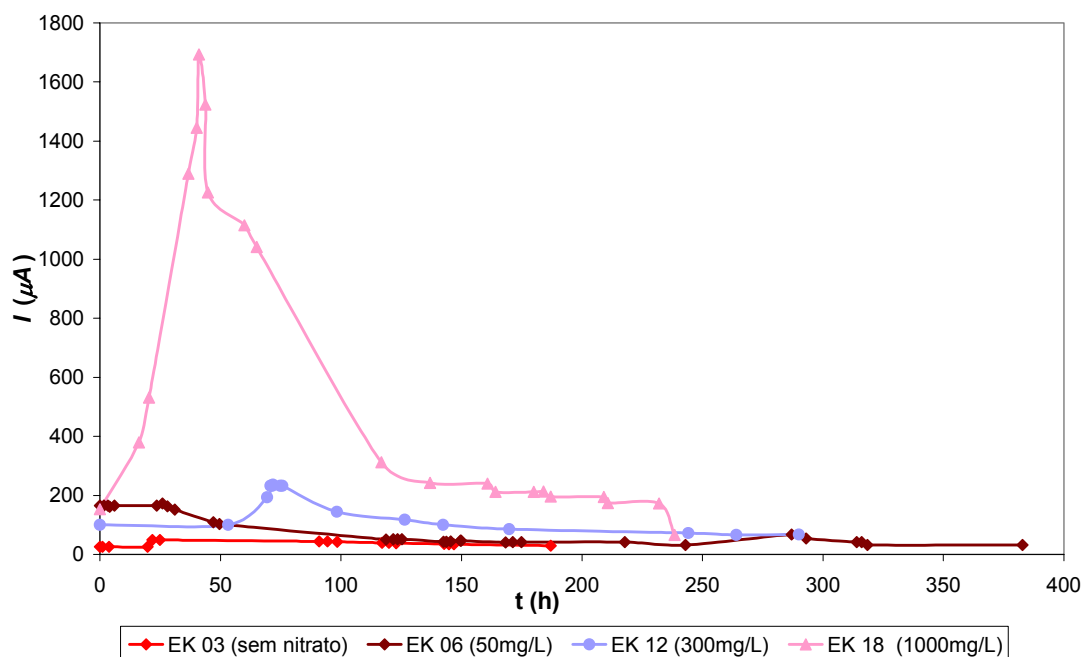


Figura 4.17 – Valores da corrente para ensaios com diferentes concentrações de nitrato.

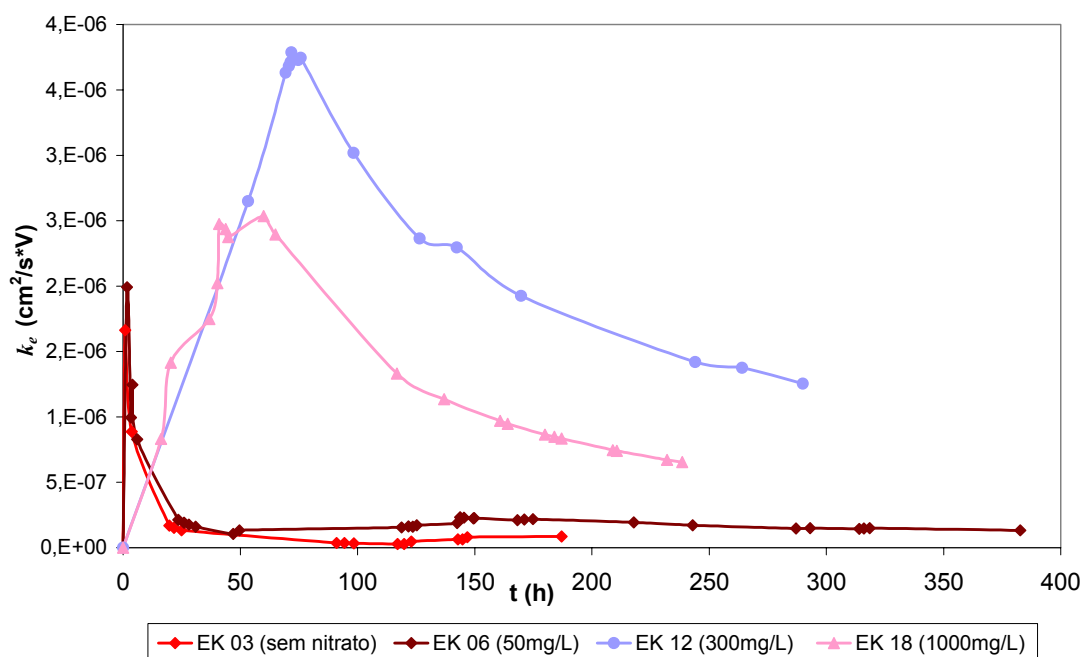


Figura 4.18 – Valores do coeficiente de condutividade eletro-osmótica para ensaios com diferentes concentrações de nitrato.

Notou-se que a maior intensidade da corrente corresponde ao ensaio com maior concentração de nitrato. A partir de valores da corrente, além de coeficiente de condutividade eletro-osmótica, também podemos calcular o coeficiente de eficiência eletro-osmótica (k_i), sendo que, os valores de k_i apresentaram comportamento

inverso ao da corrente, onde o ensaio com maior concentração de nitrato apresentou uma menor eficiência eletro-osmótica com o tempo, conforme ilustra a Figura 4.19.

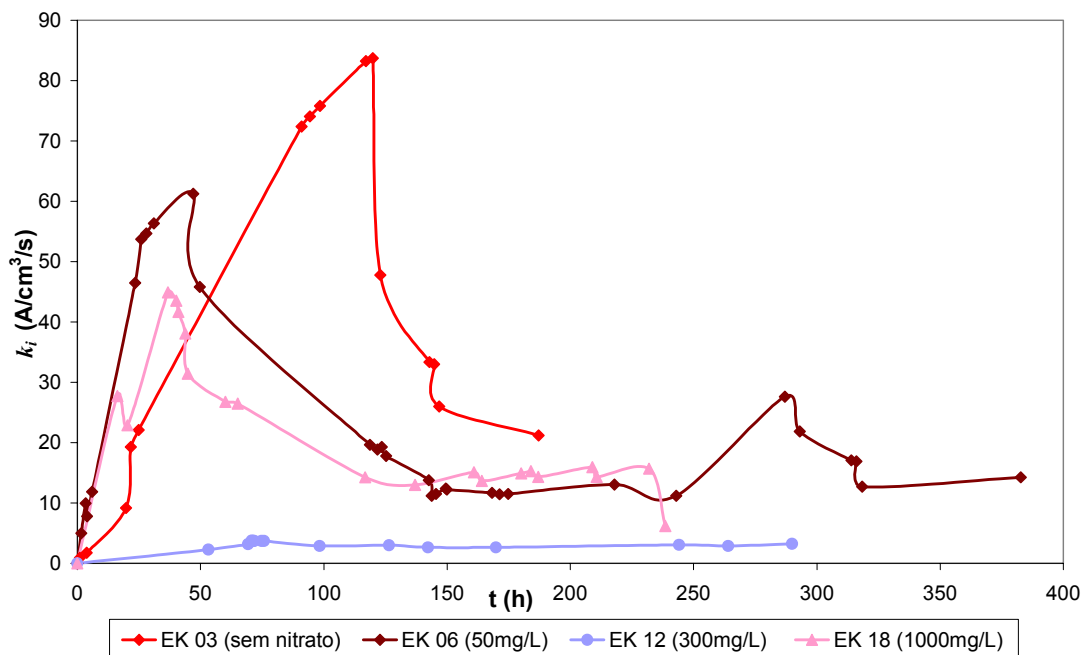
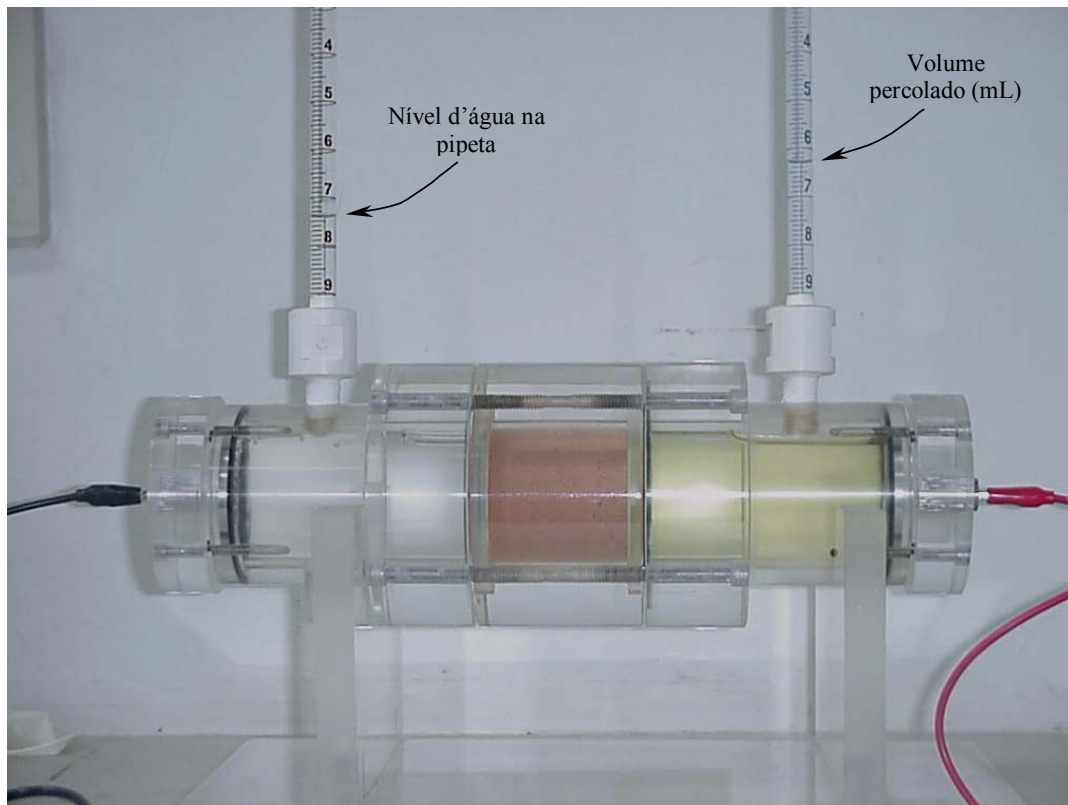


Figura 4.19 – Valores do coeficiente de eficiência eletro-osmótica para ensaios com diferentes concentrações de nitrato.

O ensaio EK 18, com uma concentração maior de nitrato de amônio (1000mg/L), iniciou o fluxo mais rapidamente, porém se estabilizou mais rápido, tornando-se inerte mesmo depois de novos incrementos de água. Nesse ensaio observou-se que a concentração utilizada foi maior do que a capacidade de absorção do solo, portanto saturou-se a capacidade de troca catiônica do solo e gerou um excesso de reações eletroquímicas nos eletrólitos formando uma coluna de água no catodo aprisionada pelos gases em formação nesse eletrólito. A Figura 4.20 (a) ilustra a coluna de água enquanto que a Figura 4.20 (b) mostra em detalhe os gases gerados.

(a)



(b)

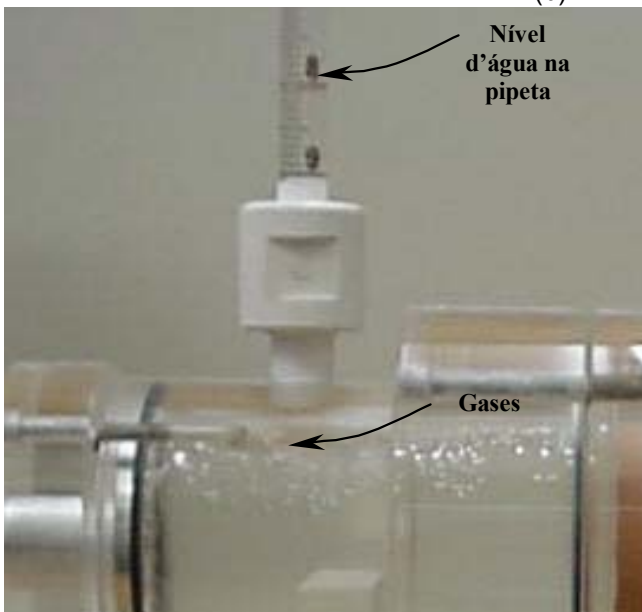


Figura 4.20 – Ensaio EK 18 mostrando uma coluna de água no catodo formada a partir de gases aprisionados nesse eletrólito; a) ensaio com a coluna de água formada no catodo; b) gases aprisionados nesse eletrólito.

Durante os ensaios observou-se um aparecimento maior de “bolhas”, tanto no catodo como no anodo, e um número maior de trincas e microfissuras devido ao fluxo ser mais rápido e em maior volume do que nos ensaios realizados sem a injeção de nitrato. A Figura 4.21(a) ilustra a formação de bolhas no eletrólito do

catodo, enquanto que a Figura 4.21(b) ilustra o aparecimento de trincas e microfissuras no corpo de prova.

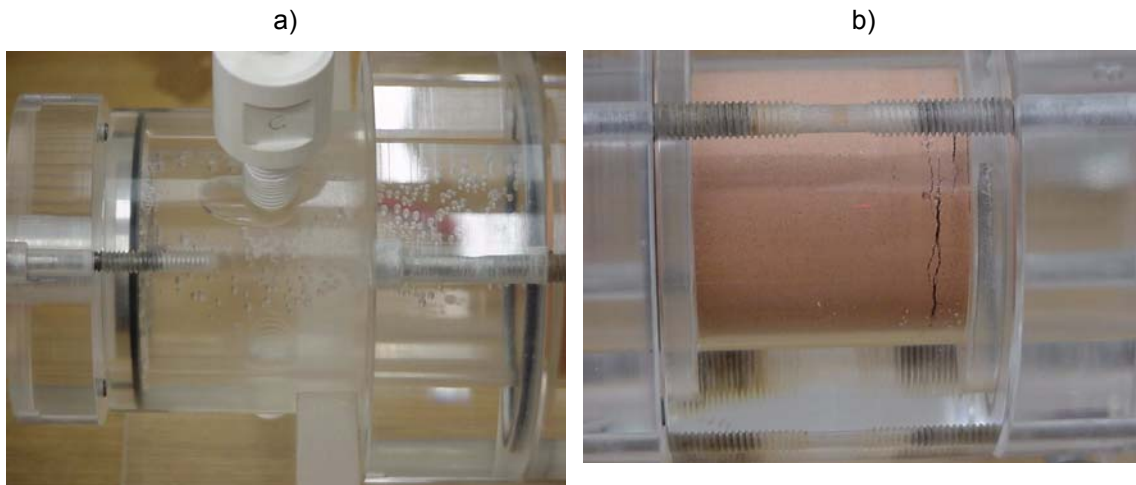


Figura 4.21 – Detalhes da célula eletrocinética. a) formação de bolhas no eletrólito do catodo; b) trincas e microfissuras no corpo de prova.

Observou-se também o surgimento de corrosão nos eletrodos sugerindo que a eletrólise, além de gerar gases de hidrogênio no catodo e oxigênio no anodo, também causou oxidação no anodo e redução no catodo. Os desgastes nos eletrodos podem também ser devidos ao pH e a composição do nutriente, havendo maior deposição e mudança de coloração nos eletrólitos do anodo devido a maior concentração de nitrato devido ao fluxo, conforme ilustra a Figura 4.22.

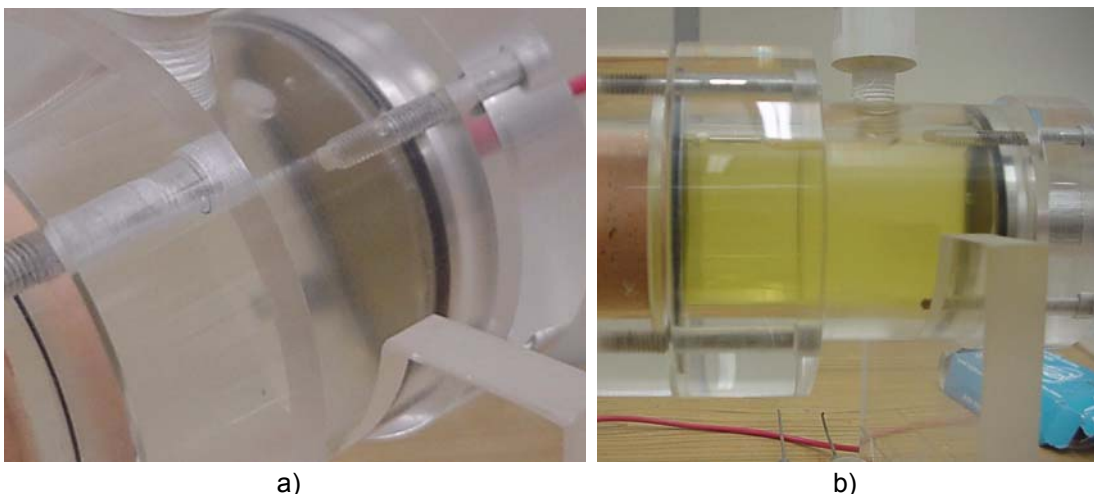


Figura 4.22 – Detalhe do eletrólito do anodo. a) deposição de íons no eletrodo do anodo; b) coloração amarelada no eletrólito do anodo.

Segundo Alshawabkeh (2001), o material do eletrodo pode interferir nos processos eletrocinéticos, ou seja, nas reações eletroquímicas e daí no fluxo eletro-

osmótico. Reações de oxidação, dissociação e precipitação podem ocorrer nos eletrodos de aço afetando assim a eficiência do processo de movimento de água e mobilização iônica. O eletrodo de aço inoxidável 316 apesar de apresentar uma boa resistência às reações químicas foi desgastado. A Figura 4.23 ilustra a corrosão ocorrida nos eletrodos depois do ensaio de eletrocinese com e sem injeção de nitrato.

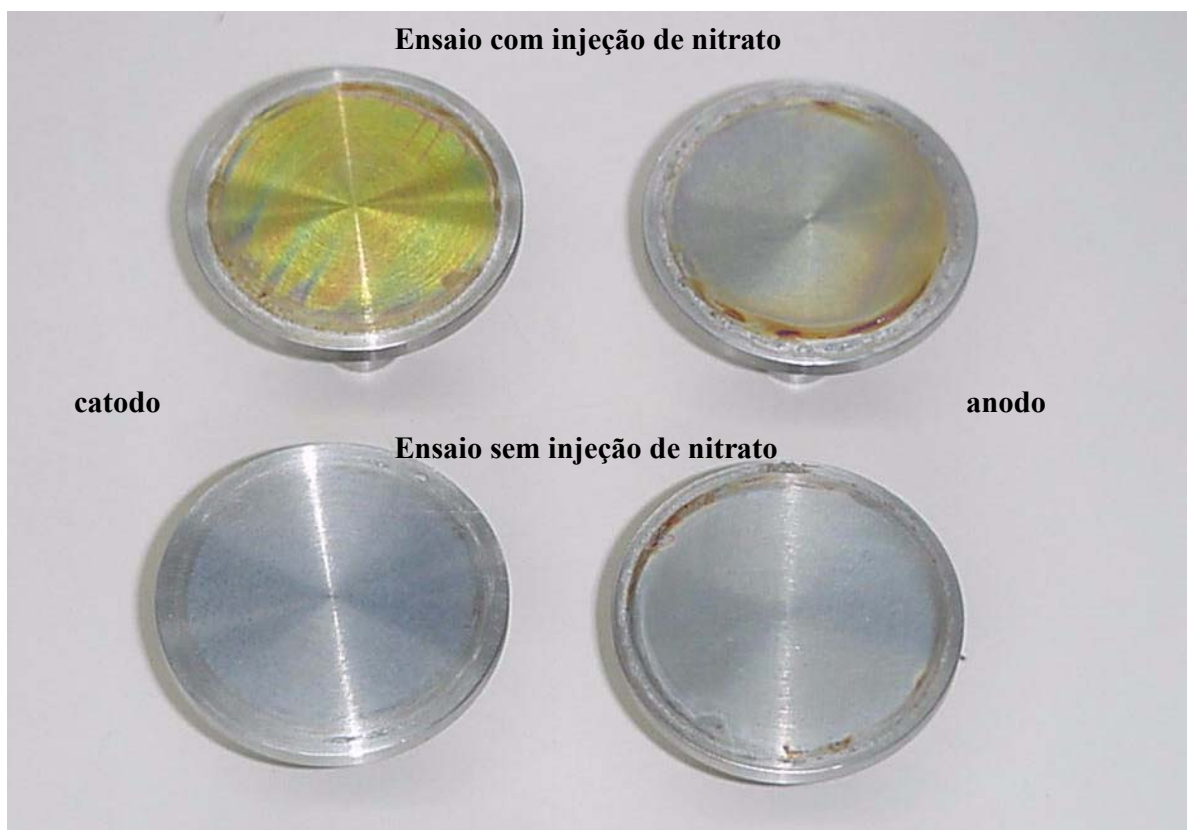


Figura 4.23 - Corrosão ocorrida nos eletrodos depois do ensaio de eletrocinese.

A Figura 4.24 apresenta a variação de pH em decorrência da aplicação do potencial elétrica. Observou-se uma similaridade de comportamento entre os ensaios com injeção de nitrato de amônio com os ensaios onde não houve injeção. Verificou-se que o pH nas proximidades do anodo teve o seu valor reduzido na totalidade dos ensaios, porém a redução foi muito pequena. Na região central do corpo de prova o pH praticamente não variou. Finalmente, observou-se um ligeiro acréscimo no pH na região próxima ao catodo.

A adição de íons de nitrato no catodo provocou um acréscimo na magnitude do fluxo eletro-osmótico, como também causou uma inversão no sentido do fluxo. O carreamento dos ânions na direção do anodo impediu o avanço da frente ácida.

Verificou-se ainda uma maior concentração de íons H^+ gerados pela eletrólise no compartimento do anodo. Fato este que provocou uma redução ainda mais acentuada no pH da solução.

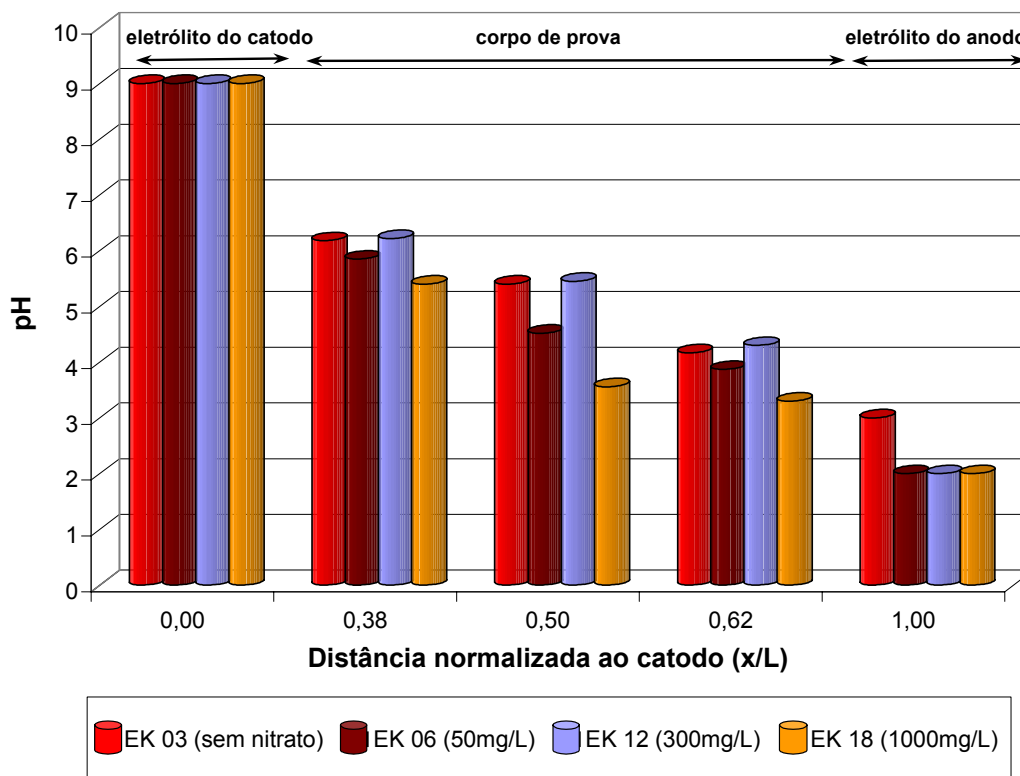


Figura 4.24 – Valores de pH em ensaios com e sem injeção de nitrato.

As análises de concentração de nitrato nos ensaios, ilustradas na Figura 4.25, sugerem o carreamento do íon nitrato no mesmo sentido do fluxo eletro-osmótico, fenômeno evidenciado por Thevanayagam, 1998.

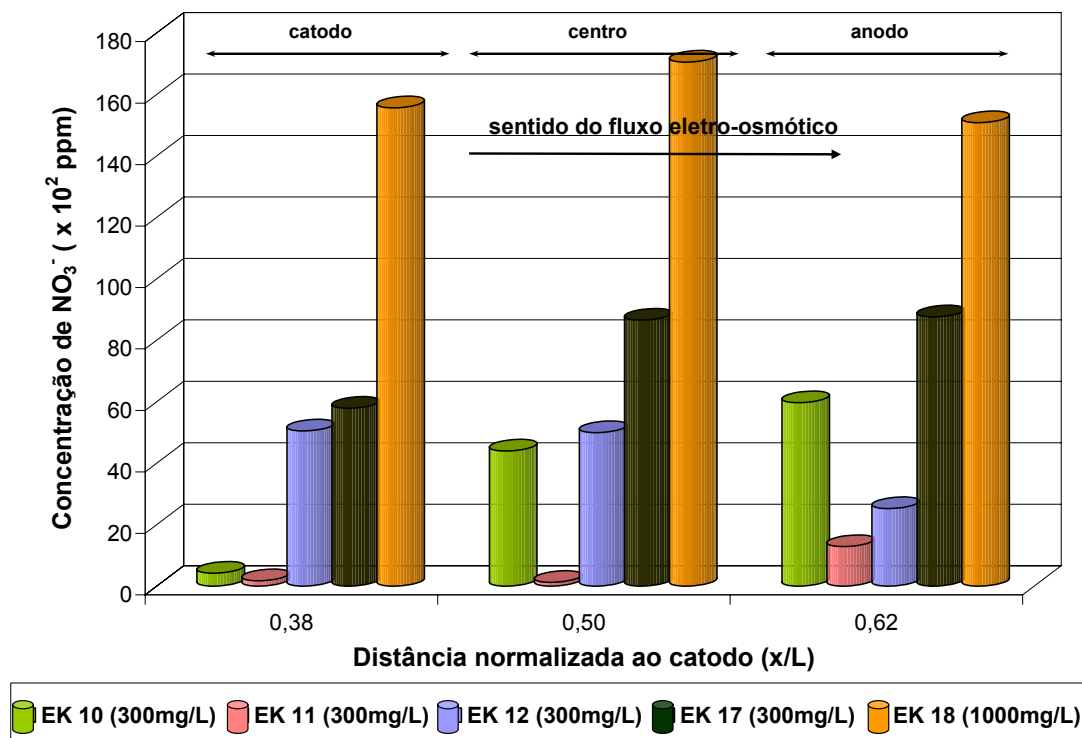


Figura 4.25 – Comportamento do íon nitrato no corpo de prova.

A concentração inicial de nitrato de amônio contida na amostra de solo foi de $16,81 \times 10^2$ ppm. Pode-se observar que, em alguns ensaios, ocorreu um acúmulo de nitrato no catodo. Sugere-se que este fato pode ser devido a uma possível adsorção dos íons através do eletrólito adjacente evidenciados nos ensaios EK 12 e EK 18.

As análises microbiológicas do ensaio EK 10 com injeção inicial de nitrato de amônio de 300mg/L, ilustradas na Figura 4.26, mostraram um crescimento da população na porção do solo onde há maior incidência de concentração de nitrato.

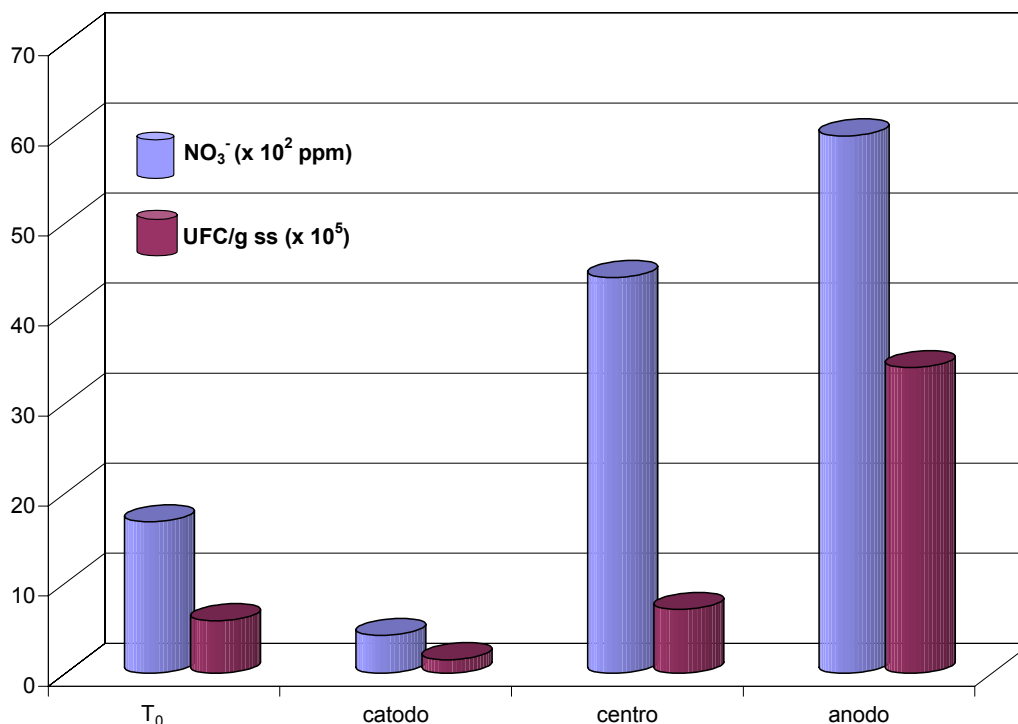


Figura 4.26 - Distribuição de UFC/g ss x concentrações de NO_3^- no corpo de prova, antes (T_0) e imediatamente após o término da aplicação do potencial elétrico.

De acordo com a Figura 4.26 pôde-se perceber que a concentração de nitrato aumentou de acordo com a direção do fluxo indicando o transporte do íon na direção do anodo. O aumento de nitrato foi proporcional ao aumento da população microbiana cultivável em cada uma das porções do solo. Isto está de acordo com o fato de que o suprimento de nutrientes é essencial para a sobrevivência e o crescimento microbiano. Ensaio citados na bateria 3, Figura 4.15, sugeriram que com a aplicação do potencial elétrico ocorreu um estímulo no crescimento microbiano fazendo provavelmente com que essa população passasse a consumir o nitrato inicial existente no solo. O objetivo desta bateria de ensaios foi possibilitar a injeção de nutrientes como sais de nitrato, que podem ser fatores limitantes do crescimento microbiano. Esta introdução de um nutriente essencial se torna necessária para um possível estímulo dessa população em situações nas quais se deseja que o número de microrganismos e a atividade microbiana seja aumentada, como no caso de biorremediação de solos contaminados. A Tabela 4.5 ilustra os valores de U.F.C/g ss medidos no corpo de prova imediatamente após a aplicação do potencial elétrico e após 1 semana de incubação.

Tabela 4.5 – Valores de U.F.C/g ss medidos no corpo de prova.

Ensaio	Descrição	U.F.C./g ss ($\times 10^5$)							
		armazenado	compactado	após a eletrocinese			incubado por 1 semana		
				catodo	centro	anodo	catodo	centro	anodo
EK 03	s/nitrato	5,91	4,79	-	2,36	-	-	10,94	-
EK 04	s/nitrato	4,44	2,05	-	5,66	-	-	32,49	-
EK 06	50mg/L	5,11	7,03	-	16,09	-	-	11,26	-
EK 07	50mg/L	6,02	4,79	-	32,44	-	-	41,68	-
EK 08	50mg/L	1,85	7,63	22,56	15,02	20,75	22,27	13,03	213,08
EK 10	300mg/L	2,04	5,82	1,49	7,08	33,94	13,13	66,58	47,78
EK 11	300mg/L	2,97	26,35	0,17	11,38	21,10	15,98	72,91	51,52
EK 12	300mg/L	3,44	12,54	10,50	0,26	0,03	174,05	0,12	0,16
EK 13	s/nitrato	3,52	4,26	3,74	1,54	13,60	65,79	26,26	30,89
EK 15	s/nitrato	2,21	13,61	7,83	9,01	14,05	62,89	23,27	13,03
EK 17	300mg/L	2,91	7,90	1,77	2,65	9,43	9,91	6,90	16,60
EK 18	1000mg/L	2,91	7,51	1,72	2,63	9,71	7,99	6,12	15,92

A Figura 4.27 representa os resultados do ensaio EK 10 de densidade populacional microbiana no solo incubado por uma semana após o término da aplicação do potencial elétrico. Os resultados indicam que houve aumento da população microbiana nas três porções do solo. O mesmo comportamento foi observado na Figura 4.15 nos ensaios sem nitrato. No entanto, ocorreu um aumento de seis vezes na população microbiana do solo na região do catodo, enquanto que, somente um pequeno estímulo na região do anodo.

Os resultados sugerem que tanto o pH mais próximo do solo original de 4,9 quanto à presença de uma maior quantidade de nitrato no solo estimulou um crescimento microbiano após o término da aplicação do potencial elétrico. Possivelmente não houve crescimento da população microbiana além de 10^6 /mL pelo fato do solo ser pobre em matéria orgânica, neste caso, a fonte de carbono pode se fator limitante do crescimento microbiano.

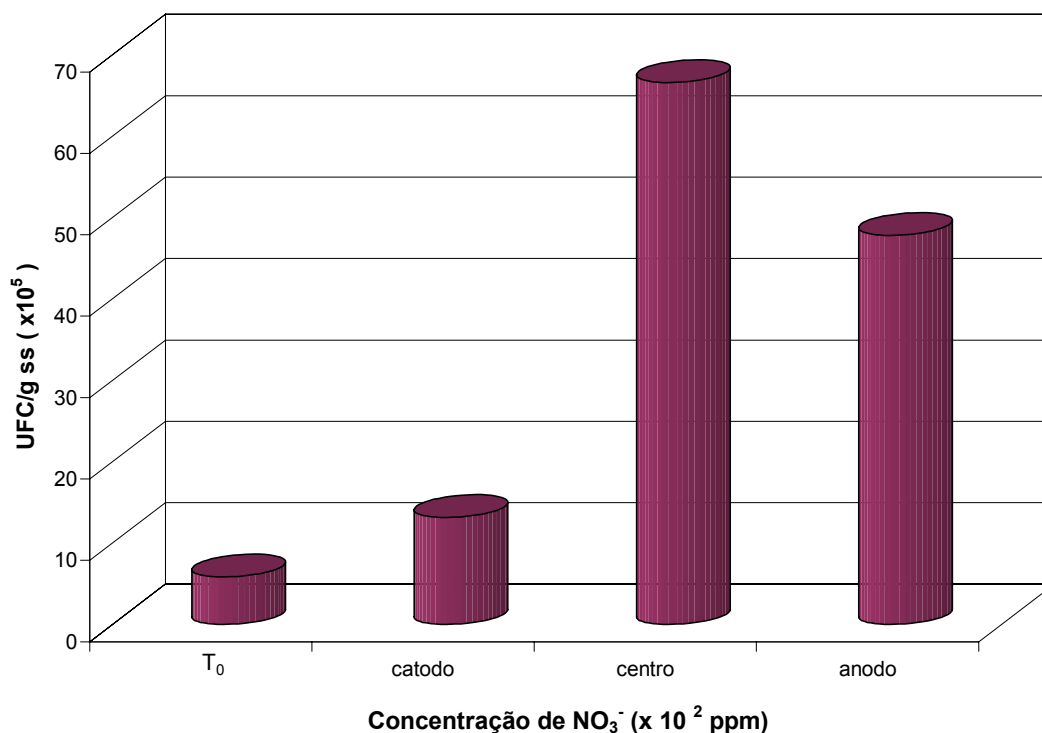


Figura 4.27 - Distribuição de UFC/g ss x concentrações de NO_3^- no corpo de prova, antes (T_0) e após uma semana de incubação.

4.5

Consumo energético

O consumo de energia por unidade de volume de solo é dado por:

$$P_u = \frac{dE_u}{dt} = \frac{I \times V}{A \times L} \quad (4.1)$$

onde,

P_u - consumo de energia (kWh/m^3)

I - intensidade de corrente (μA)

V - potencial elétrico (V)

A - área da seção transversal ao fluxo (cm^2)

L - comprimento da amostra (cm)

A Figura 4.28 apresenta o consumo energético em quatro ensaios com concentrações de nitrato diferentes.

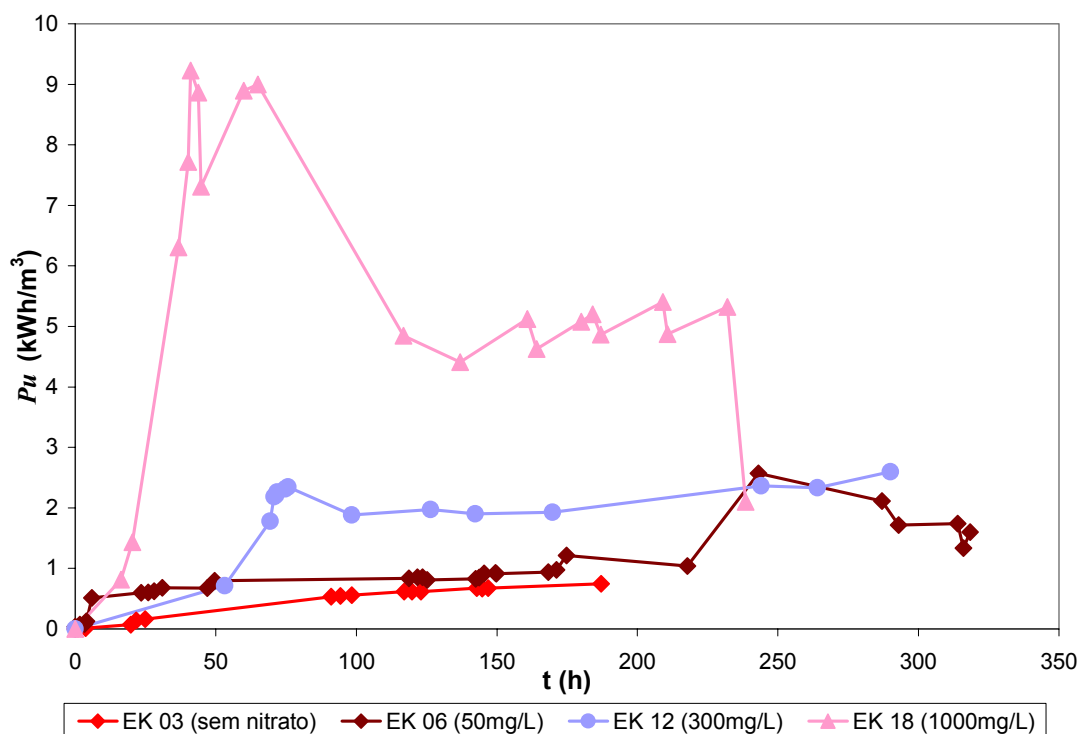


Figura 4.28 – Consumo energético em ensaios eletrocinéticos com diferentes concentrações de nitrato de amônio.

No ensaio EK 03 não houve injeção de nitrato de amônio mostrando um menor consumo de energia. Os ensaios EK 06, EK 12 e EK 18 que tiveram injeção de nitrato de amônio de 50mg/L, 300mg/L e 1000mg/L, respectivamente, mostram uma tendência no aumento do consumo conforme o aumento da concentração de nitrato. Esse comportamento pode ser explicado, provavelmente, devido a um aumento de íons carregados eletricamente contidos na solução de nitrato o que aumenta a corrente elétrica e conseqüentemente Pu . Os resultados mostram que a energia consumida por unidade de volume de solo tratado com o tempo variou entre 1,0 e 9,5 kWh/m³, uma faixa similar à obtida por Araruna *et al.* (2002). O cálculo do consumo de energia (Pu) foi baseado no preço atual da energia para o Município do Rio de Janeiro de R\$ 0,32 kWh. O fluxo eletro-osmótico apresenta um custo máximo para o ensaio sem nitrato de R\$ 0,23 por kWh/m³, para o EK 06 com 50mg/L de nitrato um custo de R\$ 0,81 por kWh/m³, para o EK 12 com 300mg/L de R\$ 0,82 por kWh/m³ e para o EK 18 com 1000mg/L de R\$ 2,90 por kWh/m³. Os resultados sugerem, então que quanto maior a concentração de nitrato maior será o consumo.