



Ronald Beyner Mejia Sanchez

**Desenvolvimento de Eletrodos de Polímeros de
Baixo Custo para Aplicações Geotécnicas**

TESE DE DOUTORADO

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil do Departamento de
Engenharia Civil e Ambiental da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Tavares Araruna Júnior.
Co-orientador: Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Rio de Janeiro
Dezembro de 2018



Ronald Beyner Mejia Sanchez

**Desenvolvimento de Eletrodos de Polímeros de
Baixo Custo para Aplicações Geotécnicas**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da
PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Celso Romanel

Presidente da Banca

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental- PUC-Rio

Prof. José Tavares Araruna Júnior

Orientador

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental- PUC-Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Co-Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Vitor Nascimento Aguiar

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental - PUC-Rio

Prof. Sandro Salvador Sandroni

Sandro Salvador Engenheiros Associados Ltda

Prof. Sergio Tibana

Universidade Estadual do Norte Fluminense

Rio de Janeiro, 18 dezembro de 2018

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

Ronald Beyner Mejia Sanchez

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidad Nacional de Ingenieria Lima - Peru. Obteve o grau de mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos pela PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Mejia Sanchez, Ronald Beyner

Desenvolvimento de eletrodos de polímeros de baixo custo para aplicações geotécnicas / Ronald Beyner Mejia Sanchez; orientador: José Tavares Araruna Júnior; co-orientador: Roberto Ribeiro de Avillez. – 2018.

212 f.: il. color; 30 cm

Tese (doutorado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Civil e Ambiental - Teses. 2. Eletrocinese. 3. Eletro-drenagem. 4. Polímeros. 5. Eletrodos. 6. Nanomateriais. I. Araruna Júnior, José Tavares. II. Avillez, Roberto Ribeiro de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. IV. Título.

CDD: 624

Ao Senhor Jesus Cristo, à memória de meus avôs Ambrosio Sanchez Jaramillo e Marcos Filomon Mejia Pajuelo, meu pai Jesus Israel, minha mãe Agripina, meu irmão Cristian, e minha irmã Liliana, meus avós Viviana, Juana e meus queridos amigos

Agradecimentos

A Deus por todo que consegui em minha vida é graças a ele.

Ao Professor Jose Tavares Araruna Jr pela orientação, ensinamentos e apoio constante durante o desenvolvimento desta tese.

Ao professor Roberto Ribeiro de Avillez pela co-orientação e importante contribuição e apoio no desenvolvimento desta tese.

Aos meus pais Jesus Mejia e Agripina Sanchez pelo amor incondicional, por sempre estarem de meu lado e porque seu exemplo será sempre fundamental para me guiar.

À minha irmã Liliana Mejia Sanchez, pelo carinho e apoio incondicional.

A meu irmão Cristian Mejia Sanchez, pelo apoio e dicas no desenvolvimento da tese.

À professora Ivani de Sousa Bott pelo uso do Laboratório de Metalógrafa e Tratamentos Térmicos.

Ao Edson de Oliveira Silva, supervisor do Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente por seu apoio na etapa dos ensaios.

Aos técnicos do Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente, Amaury Cardoso Fraga, Carlos Antônio Castro e Josué Pereira Martins por sua ajuda na realização dos ensaios.

Aos técnicos do Laboratório de estrutura e materiais, Rogério Ross da Fonseca e Euclides Moura Neto por sua contribuição na etapa dos ensaios.

À minha amiga Janeth Noreña, por seu apoio e motivação constante durante todo o período do doutorado.

Aos professores do Departamento de Engenharia Civil pelo ensino.

Aos meus amigos Rafael, Lilia, Lizardo, Carlos, Lucas, e todas aquelas pessoas que compartilharam vivencias durante meu doutorado.

Ao Brasil e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Resumo

Mejia Sanchez, Ronald Beyner; Araruna Júnior, José Tavares; de Avillez, Roberto Ribeiro. **Desenvolvimento de Eletrodos de Polímeros de Baixo Custo para Aplicações Geotécnicas**. Rio de Janeiro, 2018. 212p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho de pesquisa buscou desenvolver eletrodos que apresentem uma alta resistência à corrosão, baixa atividade eletroquímica, fáceis de fabricar e economicamente viáveis. No decorrer do trabalho experimental desenvolveram-se eletrodos poliméricos através de três procedimentos distintos. O primeiro procedimento envolveu a sintetização de óxido de cobre em escala nanométrica. O segundo procedimento envolveu a síntese do cobre puro em escala nanométrica. E finalmente, o terceiro procedimento empregou filamentos de latão que é uma mistura de cobre e zinco cujo filamentos foram incorporados a uma matriz polimérica para a obtenção dos eletrodos. O eletrodo utilizando filamentos de latão misturado com resina epóxi exibiu o melhor desempenho por apresentar boa condutividade elétrica, menor custo e fácil fabricação. Os eletrodos de polímero ofereceram boa resistência à corrosão em ambientes agressivos causados pela variação do pH no decorrer do processo de eletro-drenagem. O programa experimental buscou comparar o comportamento do eletrodo com filamentos de latão imerso em uma matriz de resina epóxi com eletrodos de cobre. Verificou-se que os eletrodos de cobre sofrem uma rápida corrosão que gera uma taxa de perda de massa muito elevada, gerando óxidos que são depositados na superfície do eletrodo, diminuindo sua capacidade de condução. Já os eletrodos desenvolvidos na presente pesquisa apresentaram uma perda de massa inexpressiva. Em relação ao consumo de energia no decorrer do processo de eletro-drenagem, observou-se que os ensaios com eletrodos de cobre apresentam uma maior demanda energética.

Palavras-chave

Eletrocinese; eletro-drenagem; polímeros; eletrodos; nanomateriais.

Abstract

Mejia Sanchez, Ronald Beyner; Araruna Júnior, José Tavares (Advisor); de Avillez, Roberto Ribeiro (Co-Advisor). **Development of Low-Cost Polymer Electrodes for Geotechnical Applications**. Rio de Janeiro, 2018. 212p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

This research aimed to develop electrodes that have high resistance to corrosion, low electrochemical activity, ease of manufacturing and economically viable. The experimental work was focused on the development of polymeric electrodes through three different procedures. The first procedure involved the synthesis of copper oxide at the nanometric scale. The second one involved the synthesis of pure copper at the nanometric scale. Finally, the last one used commercial alloys obtained from a mixture of copper and zinc. Their filaments were incorporated into a polymer matrix to obtain the electrodes. The brass wire electrode mixed with epoxy resin presented the best performance due to its high electrical conductivity, low cost, and ease of manufacturing. These polymer electrodes presented good corrosion resistance in aggressive environments, which are caused by pH variation during the electro-drainage process. The experimental setup aimed the comparison of the behavior between the electrode with brass filaments immersed in an epoxy resin matrix and copper electrodes. The comparison has shown that copper electrodes undergo rapid corrosion with higher rate of mass loss generating oxides. These oxides are deposited on the surface of the electrode reducing its electrical conduction capacity. On the other hand, the electrodes developed in the present study showed a low loss of mass. In relation to energy consumption during the electro-drainage process, it was observed that the tests with copper electrodes present higher energy demand than the developed electrodes.

Keywords

Electrokinetic; electro-drainage; polymers; electrodes; nanomaterials.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	SOLOS	25
2.2	ARGILAS	27
2.2.1	O PAPEL DA SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA	32
2.2.2	CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS	33
2.3	ELECTROCINESES	34
2.3.1	CAMADA DUPLA DIFUSA	37
2.3.2	ELETROMIGRAÇÃO	44
2.3.3	ELETRO-OSMOSE	47
2.3.3.1	<i>Teoria de Helmholtz-Smoluchowski</i>	50
2.3.3.2	<i>Teoria de Schmid</i>	52
2.3.4	ELETROFORESE	53
2.3.5	ADENSAMENTO ELETRO-OSMÓTICO	55
2.3.6	INFLUÊNCIA DO PH	59
2.3.7	ELETRÓLISE	60
3	ELETRODOS	62
3.1	<i>MATERIAIS COMPÓSITOS E NANOMATERIAIS</i>	63
3.2	<i>POLÍMEROS CONDUTORES</i>	65
3.3	<i>ELETRODOS UTILIZADOS EM ELETROCINESE</i>	73
4	APLICAÇÕES DA ELETROCINESE EM GEOTECNIA	79
5	DESENVOLVIMENTOS DOS ELETRODOS DE POLÍMEROS	102
5.1	REATIVOS UTILIZADOS	103
5.2	DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS INOVADORES	104
5.2.1	SÍNTESE DE ÓXIDO DE COBRE	104
5.2.2	SÍNTESE DE COBRE NANOMÉTRICO	105
5.2.3	SÍNTESE DE POLIANILINA	106

5.2.4 UTILIZAÇÃO DE FIOS METAL	109
5.3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS	109
5.3.1 FABRICAÇÃO DE ELETRODOS COM ÓXIDO DE COBRE	110
5.3.2 FABRICAÇÃO DE ELETRODOS COM COBRE PURO NANOMÉTRICO	110
5.3.3 FABRICAÇÃO DE ELETRODOS COM POLIANILINA	112
5.3.4 FABRICAÇÃO DE ELETRODOS COM FIOS DE METAL	114
5.3.5 DETERMINAÇÃO DA RESISTIVIDADE E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS ELETRODOS	115
5.3.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS ELETRODOS	121
5.3.6.1 <i>Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)</i>	121
5.3.6.2 <i>Difração de Raios-X (DR-X)</i>	128
5.3.6.3 <i>Comparação entre os eletrodos desenvolvidos</i>	133
5.4 FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS ESCALA LABORATORIAL.	134
6 AVALIAÇÃO DOS ELETRODOS	138
6.1 CARACTERIZAÇÃO GEOTÉCNICA	139
6.1.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	140
6.1.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA	142
6.2 DETERMINAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO GEOMÉTRICA	144
6.3 ELETRODRENAGEM	158
6.3.1 ELETRODRENAGEM COM TENSÃO 30 VOLTS DC	158
6.3.2 DRENAGEM ELETROCINÉTICA COM TENSÃO DE 150 VOLTS DC	168
6.3.3 INFLUÊNCIA DO PH DO EFLUENTE NOS ENSAIOS	176
6.4 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA ELETRO-OSMÓTICA DOS ELETRODOS	178
6.5 ANÁLISE DA CORROSÃO DOS ELETRODOS	180
6.6 MELHORIA DO SOLO	186
6.7 CONSUMO DE ENERGIA E CUSTO DO ENSAIO	190
6.8 COMPARAÇÃO DO CUSTO DOS ELETRODOS	193
7 CONCLUSÕES	194
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	196
Referências bibliográficas	197

Lista de figuras

Figura 1 – Representação esquemática dos diferentes estágios de drenagem mecânica.	21
Figura 2 - Métodos de drenado em relação à distribuição de água nos materiais.	22
Figura 3 – Mineral de argila (estrutura tetraédrica e octaédrica)	29
Figura 4 – Camadas de mineral de argila com estruturas 1:1 e 2:1 representação típica da estrutura tetraédrica e octaédrica	30
Figura 5 – Na imagem o mecanismo de interação da água com os argilominerais	31
Figura 6 – Visão esquemática da substituição isomórfica.	32
Figura 7 – Ilustração da capacidade de troca catiônica nos solos e sua relação com o conteúdo de argila nos solos	34
Figura 8 – Representação dos fenômenos que ocorrem na eletrocinese	57
Figura 9 – Esquema de uma DCD (Dupla Camada Difusa) formada adjacente a uma superfície plana carregada negativamente.	37
Figura 10 – Modelo de Gouy- Chapman da dupla camada difusa.	40
Figura 11 – Modelo de Helmholtz para a dupla camada difusa no meio eletrolítico.	41
Figura 12 – Modelo de Stern da dupla camada difusa.	43
Figura 13 – Diagrama da distribuição da carga e os planos de Stern e Cisalhamento no modelo da dupla camada difusa.	44
Figura 14 – Conceito de eletromigração num processo de eletrocinese.	45
Figura 15 – Eletromigração dos íons no processo de eletrocinese no solo. Onde HM representa os metais pesados contidos no solo	46
Figura 16 – Fluxo eletro-osmótico. Mostrando as camadas carregadas negativamente e formação da dupla camada difusa carregada positivamente, assim como também o perfil da velocidade do fluxo	48
Figura 17 – Diagrama ilustrando a diferença entre o fluxo através do solo produzido por um gradiente elétrico (a) e uma carga hidráulica (b)	49
Figura 18 – Teoria da eletro-osmose de Helmholtz–Smoluchowski	50

Figura 19 – Teoria de fluxo eletro-osmótico de Schmid	52
Figura 20 – Esquema do fluxo eletroforese	53
Figura 21 – Diagrama do modelo para acoplamento do adensamento eletro-osmótico com as técnicas tradicionais.	57
Figura 22 – Ilustração dos processos fisicoquímicos no solo sob um campo elétrico	61
Figura 23 – Principais polímeros intrinsecamente condutores e suas estruturas	66
Figura 24 – Esquema da rede do compósito polimérico condutor mostrando o deslocamento do enlace π na cadeia do polímero que gera o fluxo de elétrons.	67
Figura 25 – Estrutura da Polianilina.	68
Figura 26 – Relação entre o percentual de dopagem da polianilina e sua condutividade.	69
Figura 27 – Esquema para a fabricação dos compósitos poliméricos com diferentes abordagens: (a) mistura a seco ou com solvente, (b) tecnologia látex e (c) mistura por fusão.	71
Figura 28 – Representação esquemática mostrando os dois tipos de distribuição seletiva de CNTs em mistura de polímeros imiscíveis. a) os CNTs distribuem-se seletivamente numa fase e b) os CNTs distribuem-se seletivamente na interface entre as duas fases.	73
Figura 29 – Novo geossintético eletrocinético (EKG) Fourie et al. (2007)	74
Figura 30 – Vista do condutor do geocompósito eletrocinético	75
Figura 31 – (a) descarga de água dos ensaios, (b) taxa de drenagem dos ensaios	76
Figura 32 – Corrente nos quatro ensaios	76
Figura 33 – Imagem da compósito condutor conectado com fios elétricos isolados para caracterização de propriedade elétricas.	77
Figura 34 – Nanocompósito de CNTs/Cu sintetizado: (a) Condutividade elétrica, (b) curvas tensão-deformação obtidos por ensaios de tração.	78
Figura 35 – Configuração da célula para os testes de adensamento eletro-osmótico combinada com precarregamento ao vácuo.	79

Figura 36 – Variação da poropressão em função do tempo.	80
Figura 37 – Estabilização eletrocinética de taludes com anodo, cátodo e drenos.	81
Figura 38 – Imagens mostrando: (a) equipamento usado para instalação eletrodos EKG, (b) aterro verde pós-estabilização eletrocinética.	82
Figura 39 – EKG utilizado nos ensaios de adensamento, produto patenteado em 2012.	83
Figura 40 – Diagrama esquemático do tanque e condições de teste. Todas as unidades estão em cm.	84
Figura 41 – Variação da poropressão vs tempo durante o decorrer do ensaio.	84
Figura 4 - 2 Alterações na resistência ao cisalhamento medidas durante o processo no local mostrado na Figura 40.	85
Figura 43 – Resultados de testes de compressão não confinados.	86
Figura 44 – Condição geral do declive: (a) local antes da instalação dos eletrodos e a fonte de energia. (b) Infiltração na base da encosta.	87
Figura 45 – Seção transversal do aterro. As barras de escala vertical e horizontal em metros.	88
Figura 46 – Célula eletrocinética utilizado para a investigação.	89
Figura 47 – Montagem dos ensaios. (a) a célula eletrocinética (EK) é capaz de manipular três tamanhos de amostras de solo. (b) e (c) paredes laterais da célula EK perfuradas e (d) execução de um ensaio eletrocinético.	89
Figura 48 – Envoltórias de Mohr–Coulomb para o solo natural, o solo tratado com Ca^{2+} e o solo tratado com K^{+} , obtidos do teste de cisalhamento direto.	90
Figura 49 – Configuração esquemática de célula eletro-osmótica.	91
Figura 50 – Comparação entre o tratamento TAR e o tratamento convencional de eletro-osmose (EO).	92
Figura 51 – Fotos das regiões cimentadas: (a) anodo e (b) tubo de revezamento.	93
Figura 52 – Célula do tratamento químico eletro-osmótico e localização designada de: Próximo do anodo (NA), longe do anodo	

(FA), parte do meio (M), longe do cátodo (FC), próximo do cátodo (NC).	94
Figura 53 – Variação do conteúdo de água nos testes.	95
Figura 54 – Perfil da resistência CPT nos testes.	96
Figura 55 – Esquema do laboratório criado para o tratamento eletrocinético do solo.	98
Figura 56 – Relação de resistência à compressão e teor de água para solo tratado com EK.	99
Figura 57 – Processo Sol-Gel e seus produtos	103
Figura 58 – Sequência da síntese de nanopartículas de óxido de cobre.	105
Figura 59 – Sequência da síntese de nanopartículas de cobre puro nanométrico.	106
Figura 60 – Sequência da síntese da polianilina um polímero condutor.	108
Figura 61 – Fios de latão comerciais em embalagem de 13g.	109
Figura 62 – Amostra com 80% de óxido de cobre e 20% de HDPE, no processo de desenvolvimento dos eletrodos poliméricos.	110
Figura 63 – Amostras com pó de cobre puro nanométrico e polímeros: (a) amostra com 50% de pó de cobre e 50% de polietileno. (b) amostra com 65% de pó de cobre e 35% de polietileno.	111
Figura 64 – Amostras com pó de cobre puro nanométrico e polímeros: (a) amostra com 50% de pó de cobre e 50% de resina epóxi. (b) amostra com 65% de pó de cobre e 35% de resina epóxi.	112
Figura 65 – Amostras utilizando polímero condutor (polianilina) e pó de cobre puro nanométrico misturado com resina epóxi, as duas últimas são as amostras com bambu.	113
Figura 66 – Molde de plástico utilizado na produção dos eletrodos. (a) Eletrodo com nanocompósitos, (b) eletrodo com polianilina e (c) eletrodos com fios.	114
Figura 67 – Amostras de fios de latão com resina epóxi e polietileno (HDPE).	115

Figura 68 – Arranjo para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas: (a) arranjo do método na literatura. (b) arranjo utilizado na medição das amostras no LabSem/ PUC-Rio.	116
Figura 69 – Imagens amostra a colocação das placas de cobre nas amostras para fazer a medição da resistividade.	119
Figura 70 – Ilustração do esquema de determinação da resistividade das amostras com fios de latão.	119
Figura 71 – Classificação da condutividade dos materiais.	120
Figura 72 – Imagens de microscopia eletrônica de Varredura mostrando em cor cinza as partículas ou fios de latão e em cor azul a matriz do polímero.	124
Figura 73 – Mapeamento químico das amostras de óxido de cobre, nanocobre puro e fios de latão misturado com o polímero. Onde cor amarela indica o material condutor e cor preta, a matriz polimérica.	126
Figura 74 – Difratoograma de raios-x da amostra de nanopartículas de cobre puro.	131
Figura 75 – Difratoograma de raios-x da amostra de nanopartículas constituída de cobre puro (Cu), óxido cúprico (CuO) e óxido cuproso (Cu ₂ O)	131
Figura 76 – Difratoograma de raios-x da amostra constituída de óxido cúprico (CuO) e óxido cuproso (Cu ₂ O)	132
Figura 77 – Difratoograma do compósito obtido na síntetização da polianilina. Ajuste foi determinado baseado nos ajustes feitos em trabalhos de referências	133
Figura 78 – Esquema da fabricação dos eletrodos poliméricos com fios de latão.	135
Figura 79 – Eletrodos fabricados para ser utilizados nos cátodos nos ensaios.	135
Figura 80 – Eletrodos fabricados para ser utilizados como anodos nos ensaios.	136
Figura 81 – Localização do ponto de coleta das amostras.	138
Figura 82 – Coleta do material de estudo.	139
Figura 83 – Curva de distribuição granulométrica	140

Figura 84 – Difratoograma de solo original. O ajuste indica a presença de uma mistura de minerais e argilominerais que compõem o solo.	143
Figura 85 – Difratoograma de solo que passa na peneira N°40 e seu ajuste.	144
Figura 86 – Configuração geométricas dos eletrodos do cátodo e anodo no solo	145
Figura 87 – Equipamento utilizado para os ensaios de secagem. (a) sistema de drenagem. (b) Posicionamento dos cátodos.	145
Figura 88 – Processo do ensaio: (a) solo úmido, (b) solo depois do processo de secagem, (c) solo com o teor de umidade equivalente a 1,75 vez o limite de liquidez, (d) solo depois de misturado.	146
Figura 89 – Caixa utilizada para os ensaios e provetas graduadas utilizadas na medição do volume drenado.	147
Figura 90 – pHmetro digital utilizado na determinação do pH do efluente.	148
Figura 91 – Multímetro digital utilizado na medição da corrente elétrica durante os ensaios.	148
Figura 92 – Paquímetro utilizado na medição da penetração do cone no solo.	149
Figura 93 – Fontes utilizadas nos ensaios de eletro drenagem.	149
Figura 94 – Fita métrica utilizada na medição do recalque no solo durante os ensaios.	150
Figura 95 – Conjunto dos equipamentos utilizados no processo de eletrossecação.	150
Figura 96 – As imagens amostram os ensaios em função do tempo em dia (0 até 9 dias), e a evolução da secagem do solo.	151
Figura 97 – Resultado do volume drenado e consumo de corrente, dos três ensaios na determinação da melhor configuração geométrica.	152
Figura 98 – Configuração geométricas dos eletrodos do cátodo e anodo no solo. As áreas de solo eficaz e ineficaz.	153
Figura 99 – Resultados da eficiência eletro-osmótica dos três ensaios.	153
Figura 100 – Resultados da variação do teor de umidade dos três ensaios.	154

Figura 101 – Resultados da variação do teor de sólidos dos três ensaios.	155
Figura 102 – Valores do teor de umidade calculados ao final dos ensaios e calculado com o volume drenado.	156
Figura 103 – Perda de massa em (g) dos eletrodos dos anodos para cada ensaio no eixo principal. Perda de massa em (%) para cada ensaio no eixo secundário	154
Figura 104 – Conjunto dos equipamentos utilizados no processo de eletro secagem. (a) fonte d.d.c, (b) multímetro, (c) proveta graduada, (d) eletrodos, (e) caixa de água adaptada para os ensaios.	159
Figura 105 – Imagens dos três ensaios realizados com eletrodos de polímero, indicando o processo de drenagem eletrocinética em função do tempo (dias). A primeira fila corresponde ao ensaio #1, o segundo corresponde ao ensaio #2 e a terceira fila corresponde ao ensaio #3	160
Figura 106 – Imagens do processo de drenagem eletrocinética utilizando tarugos de cobre de 6,24mm de diâmetro em função do tempo. (a) 12h horas, (b) 1 dia, (c) 2 dias, (d) 4 dias, (e) 6 dias, (f) 8 dias.	161
Figura 107 – Resultados de volume drenado em função do tempo.	162
Figura 108 – Imagem da medição da intensidade elétrica utilizando um amperímetro no decorrer dos ensaios.	163
Figura 109 – Intensidade de corrente durante o processo de drenagem.	164
Figura 110 – Variação do teor de umidade nos ensaios no decorrer do processo de drenagem eletrocinética.	165
Figura 111 – Resultado do cálculo do teor de sólidos dos ensaios realizados	166
Figura 112 – Monitoramento da temperatura durante os ensaios de eletrossecagem.	167
Figura 113 – Monitoramento da umidade relativa do ar durante os ensaios de eletrossecagem	167
Figura 114 – Diagrama esquemático dos ensaios com fonte d.d.p de 150V.	168

Figura 115 – Conjunto dos equipamentos utilizados no eletrossecagem com d.d.p de 150V.	169
Figura 116 – Sequência de imagens do processo de drenagem eletrocinética com eletrodos de polímeros com tensão de 7,5 V/cm, onde: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 1 dia, (e) 3 dias e (f) 6 dias.	170
Figura 117 – Sequência de imagens do processo de drenagem eletrocinética com anodos de cobre com tensão de 7,5 V/cm, onde: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 1 dia, (e) 3 dias e (f) 6 dias.	171
Figura 118 – Volume drenado do efluente em função do tempo.	172
Figura 119 – Corrente elétrica induzida durante o processo de drenagem eletrocinética.	173
Figura 120 – Variação de teor de umidade durante os ensaios com grau de tensão de 7,5 V/cm.	174
Figura 121 – Variação de teor de sólidos durante os ensaios com grau de tensão de 7,5 V/cm	174
Figura 122 – Variação da temperatura durante os ensaios de eletrodrenagem.	175
Figura 123 – Variação da temperatura durante os ensaios de eletrodrenagem.	175
Figura 124 – Variação do pH no efluente durante o processo de drenagem com grau de tensão de 1,5 V/cm.	176
Figura 125 – Variação do pH no efluente durante o processo de drenagem com um grau de tensão de 7,5 V/cm.	177
Figura 126 – Eficiência eletro-osmótica nos ensaios com grau de tensão de 1,5 V/cm.	178
Figura 127 – Eficiência eletro-osmótica nos ensaios com grau de tensão de 7,5 V/cm.	179
Figura 128 – Eletrodos poliméricos.	180
Figura 129 – Eletrodos poliméricos após a realização de um ensaio onde uma tensão de 30V foi aplicada.	180
Figura 130 – Eletrodos poliméricos após a realização de um ensaio onde uma tensão de 150V foi aplicada.	181
Figura 131 – Eletrodos de cobre. Fonte:	181

Figura 132 – Anodos de cobre após os ensaios com aplicação de tensão de 30V.	182
Figura 133 – Anodos de cobre após os ensaios com aplicação de tensão de 150V.	182
Figura 134 – Perda de massa dos anodos poliméricos e anodos de cobre em ensaios com tensão aplicada de 30 V.	183
Figura 135 – Perda de massa dos anodos poliméricos e anodos de cobre em ensaios com tensão aplicada de 150 V.	184
Figura 136 – Perda de massa normalizados dos anodos poliméricos e anodos de cobre em ensaios com tensão aplicada de 30 V.	185
Figura 137 – Perda de massa normalizados dos anodos poliméricos e anodos de cobre em ensaios com tensão aplicada de 150 V.	185
Figura 138 – Penetrômetro de cone Wykeham Farrance, utilizado nos ensaios.	186
Figura 139 – Penetração do cone para cada uns dos ensaios com eletrodos poliméricos e eletrodos de cobre com uma tensão aplicada de 30 V.	187
Figura 140 – Penetração do cone para cada uns dos ensaios com eletrodos poliméricos e de cobre com uma tensão aplicada de 150 V.	187
Figura 141 – Medição do recalque produzido durante os ensaios de eletrossecagem, utilizando eletrodos de cobre e eletrodos de polímeros.	188
Figura 142 – Recalque do solo nos ensaios com tensão de 30 V.	189
Figura 143 – Recalque do solo nos ensaios com tensão de 150 V.	189
Figura 144 Consumo de energia nos ensaios com gradiente de tensão de 1,5 V/cm.	191
Figura 145 – Consumo de energia nos ensaios com gradiente de tensão de 7,5 V/cm.	191
Figura 146 – Custo de energia nos ensaios com grau de tensão de 1,5 V/cm.	192
Figura 147 – Custo de energia nos ensaios com grau de tensão de 1,5 V/cm.	192

Lista de equações

Equação 1	38
Equação 2	38
Equação 3	38
Equação 4	38
Equação 5	38
Equação 6	38
Equação 7	39
Equação 8	39
Equação 9	39
Equação 10	41
Equação 11	41
Equação 12	42
Equação 13	46
Equação 14	51
Equação 15	52
Equação 16	53
Equação 17	53
Equação 18	54
Equação 19	54
Equação 20	56
Equação 21	56
Equação 22	56
Equação 23	56
Equação 24	57
Equação 25	58
Equação 26	58
Equação 27	58
Equação 28	58
Equação 29	59
Equação 30	59
Equação 31	59
Equação 32	61
Equação 33	61
Equação 34	62
Equação 35	62
Equação 36	78
Equação 37	119
Equação 38	190

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedade físicas originais do solo S1 e S2.	97
Tabela 2 – Propriedades geotécnicas básicas e composição química da bentonita sódica.	100
Tabela 3 – Limite de Atterberg, índice de plasticidade e a taxa de expansão livre das amostras de argila bentonítica próxima ao anodo antes e depois da estabilização eletro-osmótica.	101
Tabela 4 – Reagentes utilizados no desenvolvimento do material para os eletrodos.	103
Tabela 5 – Valores de resistividade e condutividade das amostras realizadas no desenvolvimento dos materiais para a fabricação dos eletrodos poliméricos.	117
Tabela 6 – Valores de resistividade e condutividade das amostras com fios de latão misturados com polímeros.	118
Tabela 7 – Valores de resistividade e condutividade das amostras com fios de latão misturado com polímeros utilizando a nova metodologia de medição.	120
Tabela 8 – Resultados da difração de raios-X: estrutura e pureza das nanopartículas.	129
Tabela 9 – Valores da qualidade do ajuste realizado pelo software TOPAS 4.2	130
Tabela 10 – Valores das propriedades índice	140
Tabela 11 – Resultados da análise química do solo em estudo.	142
Tabela 12 - Resumo das quantidades utilizados nos ensaios	158
Tabela 13 - Resumo das quantidades utilizados nos ensaios	15893

1 INTRODUÇÃO

A eletrodrenagem é uma técnica inovadora na qual o teor de umidade de um material particulado é reduzido por meio da aplicação de campos elétricos. O processo pode ter a sua eficiência ampliada caso seja aliada a aplicação de pressão no meio - Mahmoud et al. (2010).

Vários autores, incluindo Mahmoud et al. (2010), Mahmoud et al. (2011), Lee et al. (2002), Yang et al. (2018), Wu et al. (2019), sugerem que o processo é eficaz no aumento do teor de sólidos do meio e apresenta um menor custo energético quando comparado aos processos de filtragem convencional (*i.e.*, filtro prensa e filtro tambor). Os autores argumentam que a versatilidade do processo é devido à possibilidade de remoção da água intersticial que não pode ser removida pelos processos mecânicos (vide Figura 1). Neste sentido, o processo de eletrodrenagem parece ser interessante em aplicações geotécnicas em que há a necessidade de drenagem de meios constituídos por solos argilosos (*i.e.*, remediação de solos, aceleração do processo de adensamento e melhoramento de solos moles).

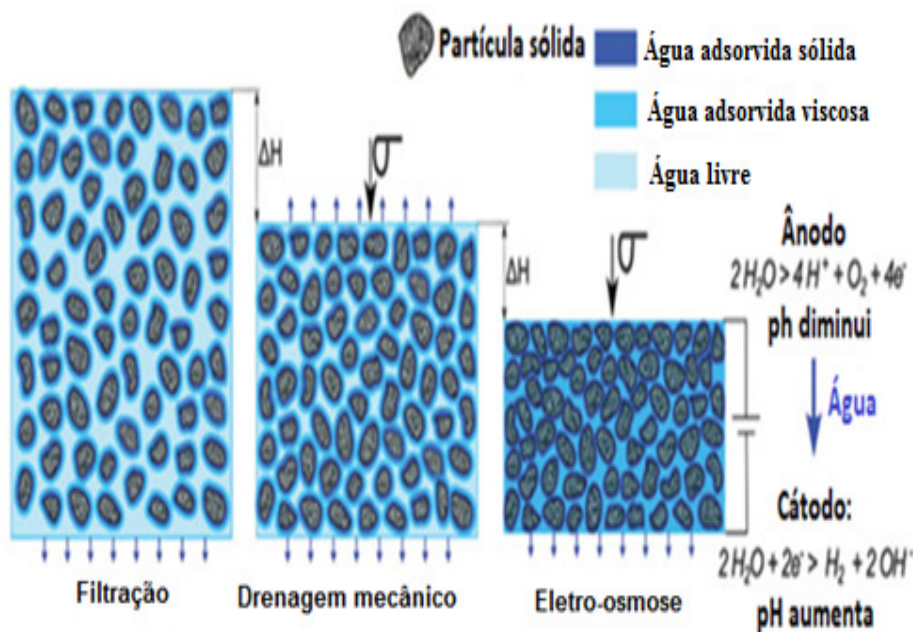


Figura 1 – Representação esquemática dos diferentes estágios de drenagem mecânica.

Fonte: Bourghès_Gastaud et al. (2014)

A eletrodrenagem envolve uma série de processos incluindo a eletro-osmose que foi descoberta por Reuus em 1809. Em seu experimento, Reuus, ao adicionar pó de quartzo em um tubo em forma de U, observou que a aplicação da corrente elétrica poderia realizar a percolação da água, uma molécula polar, através do meio particulado - Bourgès-Gastaud et al. (2014), Lee et al. (2002). Em um meio argiloso, na presença de argilominerais, que detêm água adsorvida em sua camada dupla, a eletrodrenagem parece ser uma técnica promissora para a redução de seu teor de umidade. Apesar de apresentarem uma baixa condutividade hidráulica, os solos argilosos possuem uma elevada condutividade elétrica em decorrência dos íons presentes na camada dupla (Figura 2).

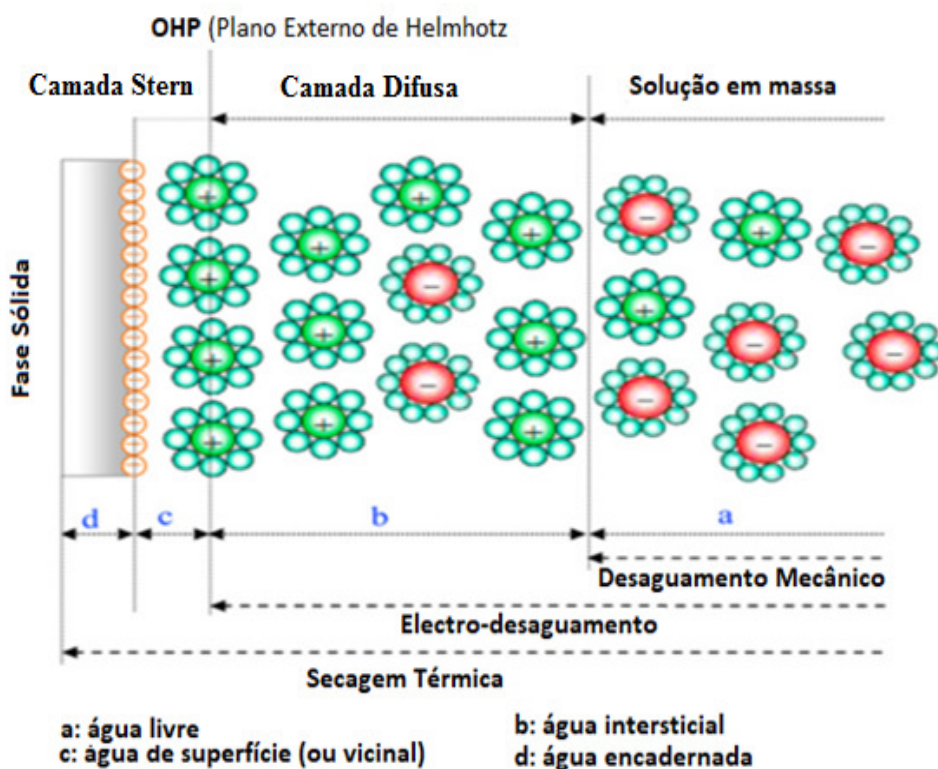


Figura 2 - Métodos de drenado em relação à distribuição de água nos materiais.

Fonte: Mahmoud et al. (2010)

A Figura 2 mostra uma visualização conceptual geral da distribuição da água em diferentes tipos de materiais - Mahmoud et al. (2010). As quatro categorias seguintes são observadas: (a) água livre que está presente nos poros e que é expulsa no processo de adensamento, (b) água intersticial

que está presente na camada dupla, (c) água superficial que é mantida na superfície da partícula sólida por absorção ou adesão, e (d) água intermolecular que é componente da partícula sólida - Lee et al. (2002). Admite-se que água livre possa ser removida com relativa facilidade utilizando-se de processos de filtragem mecânica. Já a água intersticial pode ser removida por processos elétricos. Por fim, a água superficial e a água intermolecular só podem ser removidas por processos térmicos.

A aplicação de um campo elétrico em um meio argiloso promove a migração de cátions para o(s) eletrodo(s) de potencial negativo, denominado cátodo, e de ânions para o(s) eletrodo(s) de potencial positivo, denominado anodo. A movimentação de cátions ao longo do meio argiloso, por sua vez, causa o transporte da água intersticial (*i.e.*, a água adsorvida na camada difusa) em direção ao cátodo. À medida que os cátions e as moléculas de água a eles adsorvidas se movem, há um arrasto da água livre presente nos poros do meio argiloso por meio de forças viscosas - Bourghès-Gastaud et al. (2014). Ao chegar ao cátodo, a água livre e a água adsorvida podem ser removidas do meio com a instalação de drenos ou por bombeamento.

A eletrodrenagem vem sendo mais utilizada em aplicações na área de engenharia sanitária a fim de proporcionar um aumento do teor de sólidos em sistemas coloidais como, por exemplo, lodo de estações de tratamento de efluentes industriais - Qi et al. (2018). Nestas aplicações, os eletrodos sofrem corrosão devido ao processo de eletrólise que ocorre no anodo. A Figura 1 mostra que elétrons são perdidos neste processo e há uma redução do pH no meio em função da quebra da molécula da água.

Assim sendo, há uma necessidade de emprego de materiais altamente resistentes à corrosão, como a platina e o titânio, para a confecção de eletrodos em aplicações de eletrodrenagem. Estes materiais possuem custo elevado que, via de regra, impossibilita a sua utilização em aplicações geotécnicas - Cuevas et al. (2016), Méndez et al. (2012)

A indústria de geossintéticos percebeu, no início deste século, a importância de desenvolver eletrodos resistentes à corrosão oriunda da eletrólise e concebeu uma família de geocompostos denominados geossintéticos eletrocinéticos - McWatters et al. (2016), Ingold (1994),

Bacas et al.(2015). No entanto, decorridas quase duas décadas de sua introdução no mercado internacional, ainda não há indícios de sua aplicação no Brasil.

Esta dificuldade motivou o desenvolvimento neste projeto de doutoramento de eletrodos com alta resistência à corrosão, boa resistência mecânica, baixa atividade eletroquímica e que sejam economicamente viáveis. Assim sendo, o objetivo desta tese é desenvolver eletrodos que possuam as seguintes características:

- Imune a ambientes corrosivos ($\text{pH} < 3$);
- Inerte às reações de eletrólise;
- Boa resistência mecânica;
- Vida útil superior a um ano,
- Ambientalmente amigável.

A presente tese é composta por 6 capítulos além deste capítulo introdutório. O Capítulo 2 contém uma revisão bibliográfica que aborda o processo de eletrocinese. Já o Capítulo 3 apresenta uma revisão sobre os eletrodos empregados no processo de eletrocinese. O capítulo 4 apresenta uma revisão sobre as aplicações da eletrocinese em geotecnia. O desenvolvimento dos eletrodos poliméricos está descrito no Capítulo 5 e a avaliação dos eletrodos empregados no processo de eletrodrenagem encontra-se no Capítulo 6. No capítulo final, denominado Conclusões, estão apresentadas e discutidas as principais conclusões obtidas no programa experimental, bem como algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo descreve o processo de eletrocinese procurando demonstrar como a aplicação de campos elétricos em uma massa de solo provocará o transporte de cargas elétricas, íons e partículas

2.1 Solos

A matéria que constitui a crosta terrestre está dividida em duas categorias, solos e rochas - Terzaghi et al. (1996). O solo é um agregado natural de grão de minerais que podem ser separados por meios mecânicos. De outro lado, a rocha é composta por agregados de minerais conectados por forças coesivas fortes e permanentes - Terzaghi et al. (1996), Barends (2011), Schofield e Wroth (1968).

Em geral o solo pode ser dividido em dois grandes grupos: aqueles que consistem principalmente do resultado da decomposição química e física das rochas e aqueles que são principalmente de origem orgânica - Terzaghi et al. (1996). Se o produto da decomposição da rocha está ainda localizado no local de origem, ele constitui o solo residual. Se os produtos da decomposição ficam em outro lugar, eles constituem os solos transportados independentemente do agente que fez o transporte. Os solos orgânicos são formados, principalmente, ou pelo crescimento e subsequente decaimento de plantas, como musgos de turfa, ou por acumulação de fragmentos dos esqueletos inorgânicos, ou ainda pela acumulação de conchas de organismos - Terzaghi (1960). Os solos orgânicos em geral se referem a solos transportados consistentes do produto do intemperismo com mais ou menos conspícua de matéria vegetal decomposta - Terzaghi et al. (1996).

Os solos possuem propriedades físicas e químicas que determinam sua estrutura e textura. A primeira característica que diferencia os solos é o tamanho das partículas que os compõem. O tamanho das partículas que constituem o solo pode variar desde pedregulho até grandes moléculas. Os grãos com dimensões de aproximadamente 0,006mm podem ser inspecionados a olho nu ou por meio de uma lente de mão. Os grãos variando de 0,06mm até 2µm podem ser inspecionados por meio do

microscópio óptico e os grãos com tamanho menor que $2\mu\text{m}$ podem ser vistos somente com microscópios eletrônicos - Terzaghi et al. (1996). O conjunto de silte e argila é denominado a fração de finos do solo e possui grãos com diâmetro equivalente inferior a $0,06\text{mm}$, enquanto o conjunto areia e pedregulho é denominado fração grossa e possui grãos superiores a $0,06\text{mm}$.

A fração argila é considerada com frequência como a fração abaixo do diâmetro de $0,002\text{mm}$ ($2\mu\text{m}$), que corresponde ao tamanho mais próximo das partículas de constituição mineralógica dos argilominerais - Pinto (2002). À medida que os grãos do solo se tornam cada vez menores, sua massa diminui de tal forma que atinge o limite a partir do qual as forças de massa perdem a sua importância no comportamento do solo e os processos eletroquímicos passam a governá-los. As propriedades físico-químicas do solo são grandemente influenciadas pela superfície específica de seus constituintes minerais e orgânicos. A superfície específica varia significativamente com a textura do solo, com o tipo de mineral de argila e com o teor de matéria orgânica do solo. As forças entre os grãos de um depósito de solo sob ação apenas do peso próprio são: as forças de superfície e as forças de peso próprio. As forças de superfície são proporcionais às áreas das superfícies das partículas e as forças de peso próprio são proporcionais aos volumes das partículas. Então as forças de superfície variam com o quadrado do diâmetro das partículas, ao passo que as forças de peso variam com o cubo. Logo, à medida que o tamanho das partículas diminui, as forças de superfície tornam-se mais importante que as forças de peso próprio. Além disso, as partículas de argila possuem formatos de lamelas ou de placas, aumentando ainda mais a importância das forças de superfície.

Estes processos tendem a criar partículas minerais menores, e os minerais secundários formados pela ação química são conhecidos como argilas, que, em sua grande maioria, são transportados para lagos ou para o oceano onde podem sedimentar formando depósitos de solos muito finos - Fernandes (2006).

2.2 Argilas

O JNCs “*Joint Nomenclature Committees of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles(AIPEA)) and the Clay Minerals Society (CMS)*” definiram a argila como um material de ocorrência natural composto principalmente de minerais de grão fino, que geralmente é plástico com teor de umidade apropriado e endurece quando são secos ou calcinados - Karstunen e Leoni (2008). As argilas foram conhecidas e utilizadas desde a Antiguidade e tornou-se indispensável para a vida moderna, Ela é a matéria-prima para muitos tipos de cerâmicos, tais como a porcelana, tijolos e vasos sanitários, como também é essencial na fabricação de plásticos, tintas, papéis e cosméticos. A argila é um material não poluente e pode ser utilizado como um agente despoluente - Bergaya e Lagaly (2006).

Embora, o tamanho das partículas seja um parâmetro-chave na definição das argilas, isto não é aceito por profissionais de diversas áreas. Contudo, tem-se estabelecido convencionalmente um tamanho máximo das partículas de argila. Na pedologia, por exemplo, a fração argila refere-se à classe de material que tem tamanho de partícula (diâmetro esférico equivalente) menor que 2µm Bergaya e Lagaly (2006).

A JNCs recomenda que as propriedades plásticas das argilas não precisam ser quantificadas, devido à plasticidade ser afetada por muitos fatores, tais como a composição química e a aglomeração das partículas. Adicionalmente, as argilas têm uma forte interação com as demais substâncias que as rodeiam no ambiente. Esta interação é influenciada por muitos fatores, como o carácter ácido - básico (pH e força iônica) e as condições termodinâmicas (pressão e temperatura) do meio circundante.

Na Geotecnia, a plasticidade é medida ou expressa em termos do índice de plasticidade (IP), que é a diferença do teor de umidade entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade da argila. É importante diferenciar argila e argilominerais.

O termo argilomineral é empregado para uma classe de filossilicatos hidratados, constituindo a fração de grão fino das rochas, sedimentos e solos - Paiva et al. (2008), Karstunen e Leoni (2008), Stanchi et al. (2017). Os

argilominerais são tradicionalmente silicatos complexos de alumínio, magnésio e ferro, duas unidades cristalinas básicas formam os argilominerais, um tetraedro de silício – oxigênio e um octaedro de alumínio e magnésio. Suas unidades cristalinas básicas são as unidades de sílica (tetraédrica), e as unidades alumina (octaédrica), que quando combinadas formam camadas e se combinam para formar os diversos tipos de argila. Os argilominerais provêm da alteração física e química das rochas que lhes deram origem - Teixeira-Neto (2009). Devido ao seu reduzido tamanho, os processos químicos são mais importantes que os físicos - Karstunen e Leoni (2008). A estrutura dos argilominerais está baseada numa folha tetraédrica (T) e uma folha octaédrica (O) que se combinam para formar camadas anisotrópicas do tipo 1:1 (TO) ou do tipo 2:1 (TOT) - Teixeira-Neto et al. (2009). A espessura da estrutura 1: 1 é de cerca de 0,7 nanômetro, e da estrutura 2: 1 é de cerca de 1 nanômetro.

Uma unidade de tetraedro de silício – oxigênio consiste em quatro átomos de oxigênio que cercam um átomo de silício, as unidades de tetraedro combinam-se formando uma camada de sílica e eles estão ligados a tetraedros adjacentes compartilhando três cantos. A unidade octaédrica consiste de seis unidades hidroxila que circundam o átomo de alumínio ou magnésio, as combinações das unidades octaédricas de alumínio formam uma camada de Gipsita; se o principal átomo metálico é o magnésio, formam a camada de Brucita. Quando as camadas tetraédricas são empilhadas sobre as camadas octaédricas, o átomo de oxigênio substitui os hidroxilos para satisfazer suas ligações formando os dois tipos de estruturas da argila - Brigatti et al. (2006), como é mostrado na Figura 3.

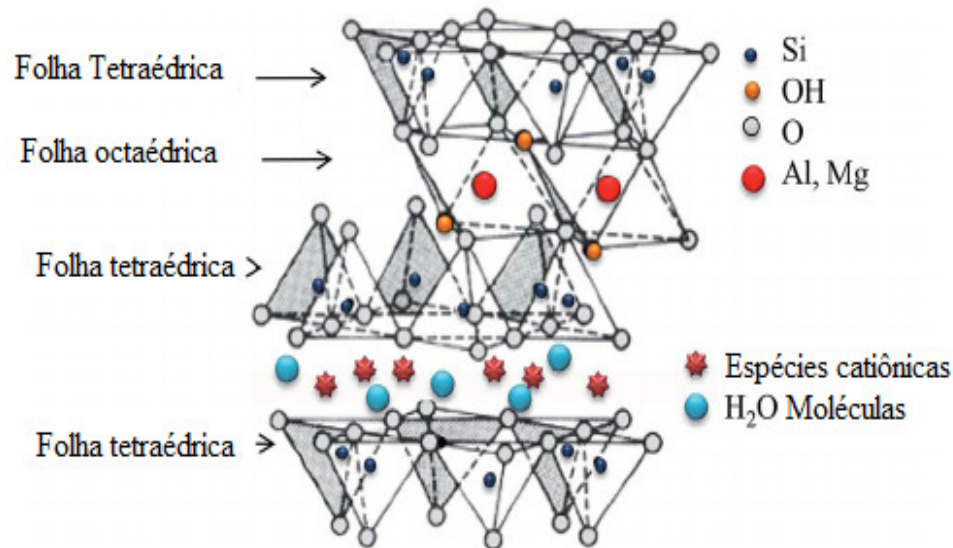
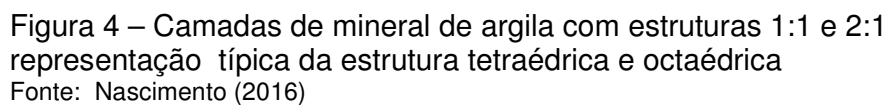


Figura 3 – Mineral de argila (estrutura tetraédrica e octaédrica)

Fonte: Bailey et al.(2015)

Os cátions na estrutura tetraédrica são comumente Si^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} e os cátions na estrutura octaédrica são Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} e Fe^{+2} . A estrutura da camada 1:1 consiste na repetição de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que na estrutura de camada 2: 1 uma folha octaédrica é intercalada entre duas folhas tetraédricas como é mostrado na Figura 4.

Devido à reduzida espessura das camadas e principalmente devido ao formato lamelar das argilas, os fenômenos de superfície são mais importantes que os de massa (*i.e.*, gravidade). Adicionalmente, a natureza e o respectivo arranjo dos átomos fazem com que se criem valências químicas não saturadas, que conferem às partículas cargas negativas na superfície e cargas elétricas positivas nos cantos das partículas - Sposito et al. (1999), Bergaya e Lagaly (2006), Brigatti et al. (2006).



Em seu estado natural, as argilas contêm água entre os vazios formados pelas lamelas, que é chamada de água livre, e água adsorvida na superfície das partículas dos argilominerais. A espessura da camada de água rígida (não líquida) pode ser de três ou mais moléculas e a transição de água rígida para água líquida pode ser brusca. A espessura e estabilidade dessas camadas de água rígida dependem da natureza da

superfície, portanto, da estrutura cristalina dos argilominerais, como também da natureza dos cátions e dos ânions adsorvidos - Liu et al. (2015). Na Figura 5 é exibido o mecanismo de interação entre água e os argilominerais.

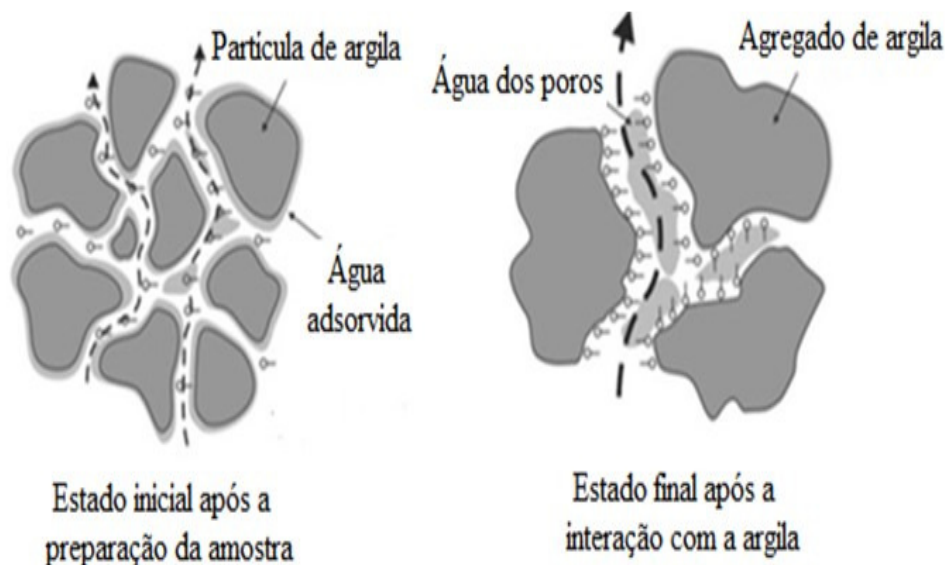


Figura 5 – Na imagem o mecanismo de interação da água com os argilominerais

Fonte: Liu et al. (2015).

Algumas argilas do tipo 2:1, como a montmorilonita, possuem deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. Estas substituições podem ser de Si^{4+} pelo Al^{3+} nos sítios tetraédricos, do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^{+} (ou uma vacância) nos sítios octaédricos.

O excesso de cargas negativas resultante é contrabalanceado por cátions interlamelares como Na^{+} , K^{+} , ou alcalinos terrosos como Ca^{2+} e Mg^{2+} . As argilas do grupo das esmectitas, do qual a montmorilonita faz parte, exibem uma alta capacidade de troca de cátions. Isto é, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas.

A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas. Pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente influenciando em suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas.

Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar das argilas e seu consequente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelar - Teixeira-Neto et al. (2009).

2.2.1 O Papel da substituição isomórfica

A carga negativa dos argilominerais é resultado da substituição isomórfica de cátion estruturais de valência mais elevada por outros com menor valência. Por exemplo, o Al^{+3} substitui o Si^{+2} na estrutura tetraédrica ou também Al^{+3} é substituído pelo Mg^{+2} na estrutura octaédrica - Bleam e Hoffmann (1988), vide Figura 6.

O excesso das cargas negativas é localmente balanceado pelos cátions localizados entre as camadas. Este fenômeno é bastante comum nos argilominerais, onde a proporção das camadas tetraédricas e octaédricas está em relação de 2:1, sendo uma propriedade importante usada em sua classificação. Esta substituição representa a fonte primária de cargas negativas e cargas positivas. Alguns minerais de argila exibem substituições que resultam em cargas positivas e negativas. Um saldo de perda e ganho de elétrons dentro da estrutura determina a carga líquida do mineral. Na maioria dos solos, no entanto, as substituições que resultam em carga negativa excedem àquelas que produzem uma carga positiva - Barton e Karathanasis (2002).

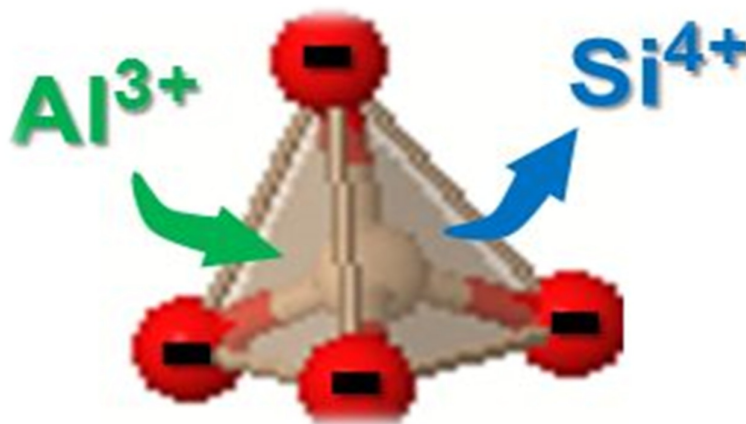


Figura 6 – Visão esquemática da substituição isomórfica.

Fonte: <https://slideplayer.com.br/slide/1598297/>

2.2.2 Capacidade de troca de cátions

Dentro de um mineral de argila de múltiplas camadas, a carga negativa líquida da substituição isomórfica é satisfeita pela presença de cátions positivos suficientes nas camadas intermediárias. Os cátions originam a principal força que mantém as camadas juntas nas argilas do tipo 2: 1 e 2: 1: 1. Na superfície externa, metade da carga negativa líquida na camada mais externa é satisfeita na camada intermediária e a outra metade, por cátions atraídos para a superfície. Estes cátions exteriores não são firmemente mantidos e, na água, eles se hidratam e podem-se afastar de suas posições, permitindo ser trocados ou substituídos por outros cátions presentes em solução - Barton e Karathanasis (2002).

Os cátions comumente presentes em solução são o cálcio (Ca^{+2}), o magnésio (Mg^{+2}), o alumínio (Al^{+3}), zinco (Zn^{+2}), cobre (Cu^{+2}) entre outros, como é ilustrado na Figura 7.

A capacidade do solo de manter esses cátions é chamada de capacidade de troca catiônica (CTC). Esses cátions são mantidos pela argila carregada negativamente e partículas de matéria orgânica no solo através de forças eletrostáticas (partículas negativas do solo atraem os cátions positivos) - Ketterings et al. (2007). Os cátions na CTC das partículas do solo são facilmente trocáveis com outros cátions. Assim, a CTC de um solo representa a quantidade total de cátions permutáveis que o solo pode adsorver. A medição da capacidade de troca catiônica (CTC) é complicada pelo fato de que a CTC é afetada pelo pH e pela força iônica da solução do solo, especialmente por solos altamente intemperizados e outros solos ricos em óxidos de Al e Fe, hidróxidos e argilas amorfas.

Os métodos tradicionais de medição da CTC incluem o ajuste do pH do solo a 7, o que desvirtua a CTC em solos com minerais de carga variável ou matéria orgânica substancial. Para trabalhos de rotina e comparações entre solos dominados por minerais de argila 2:1, é recomendada a adição de cátions permutáveis para fornecer uma medida mais precisa do CTC Robertson et al. (1999).

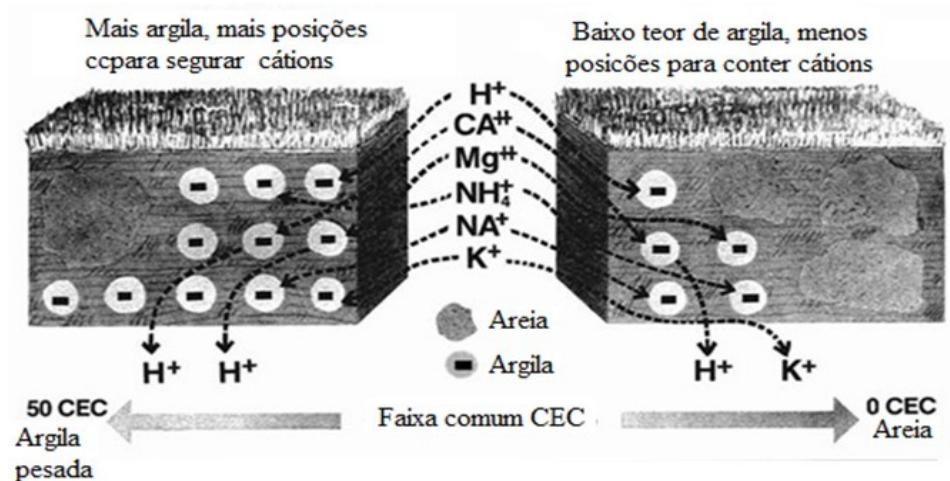


Figura 7 – Ilustração da capacidade de troca catiônica nos solos e sua relação com o conteúdo de argila nos solos

Fonte: Spectrum Analytic Inc (2006)

2.3 Electrocineses

A eletrocinese é um termo geral associado ao movimento relativo entre duas fases carregadas. Então, à medida que a superfície carregada (mais material ligado) tende a mover-se em uma certa direção, os íons na parte móvel da dupla camada elétrica sofrem uma migração na direção oposta, transportando a fase líquida junto com eles, causando assim a movimentação da fase líquida.

Da mesma forma, um campo elétrico é criado se a superfície carregada e a parte difusa da dupla camada movem-se umas em relação às outras - Masliyah e Bhattacharjee (2006). Entre os vários tipos de fenômenos que podem ocorrer como resultado do movimento relativo entre fases carregadas e eletrólitos, cinco tipos de fenômenos de eletrocinese são os mais comumente encontrados: eletro-osmose, eletromigração, potencial de transmissão, eletroforese e potencial de sedimentação, como é mostrado na Figura 8.

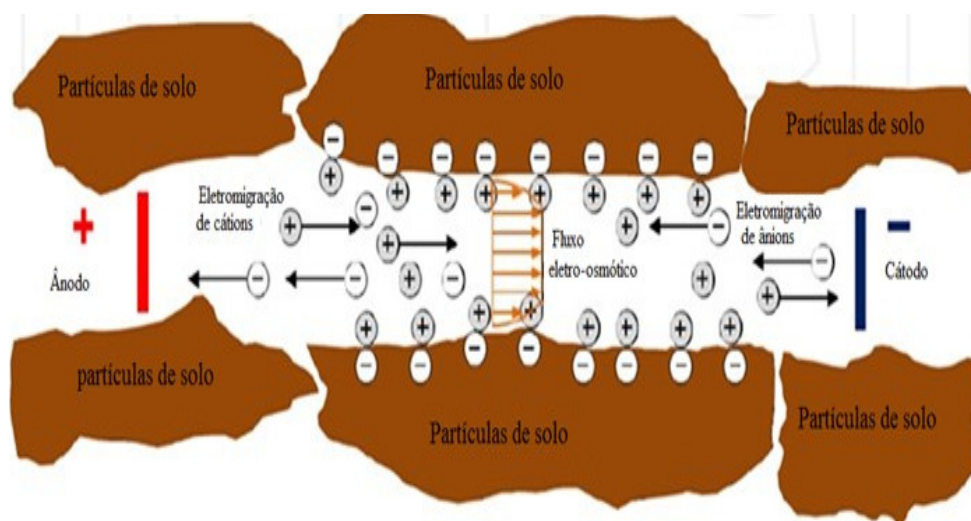


Figura 8 – Representação dos fenômenos que ocorrem na eletrocinese Fonte: Cameselle et al. (2013).

O fenômeno da eletrocinese foi descoberto por Reuss em 1808. Ele foi analiticamente tratado por Helmholtz em 1879, e foi posteriormente modificado primeiramente por Pellat em 1904 e posteriormente por Smoluchowski em 1921 - Pamukcu e Kenneth Wittle (1992)

Esta teoria é amplamente conhecida como Helmholtz-Smoluchowski que relaciona teoria da velocidade eletro-osmótica de um fluido, com dado valor de viscosidade e de constante dielétrica, através da superfície carregada de um meio poroso de potencial zeta (ζ) conhecido, sob a ação de um gradiente elétrico - Pamukcu e Kenneth Wittle (1992).

A eletrocinese é uma técnica *in situ* que pode ser aplicada na drenagem e adensamento de solos que apresentam baixa condutividade hidráulica. O fenômeno envolve o movimento de fluidos adjacente às superfícies carregadas do solo e, na prática, pode ser entendido como sendo uma aplicação controlada da migração elétrica e eletro-osmose, juntamente com as reações de eletrólise nos eletrodos - Yalcin B. Acar et al. (1995). Durante a aplicação de um campo elétrico no solo, a água, nos locais próximos dos eletrodos, sofre eletrólise dissociando-se em seus componentes H^+ e OH^- . A migração das espécies iônicas presentes no fluido nos poros, bem como o H^+ produzido no anodo e o OH^- produzido no cátodo, na direção do eletrodo com carga oposta, é responsável por permitir a passagem da corrente no sistema água - solo - Qian e Ai (2012).

À medida que os íons migram para os eletrodos com carga oposta, podem arrastar camadas de moléculas de água, que pode ser de grande quantidade se a concentração dos íons na água for alta. Um aspecto importante no sistema água-solo é a migração transitória de uma frente ácida das regiões próximas do anodo para as regiões próximas do cátodo. Isso resulta na redução progressiva do pH na região do anodo e aumento na região do cátodo. Uma vez que a velocidade iônica do íon de hidrogênio (H^+) é maior do que o íon hidróxido (OH^-), o H^+ se move mais rápido no sol. A mobilidade do H^+ é de 318 em comparação com o 17,4 do OH^- . Este movimento pode ser ainda melhorado pelo fluxo eletro-osmótico da água na direção ao cátodo - Pamukcu e Kenneth Wittle (1992).

Além disso, a condição de pH baixo é favorável para a dissolução dos complexos metálicos e precipitados; portanto, a migração da frente ácida é benéfica para a extração dos metais e drenagem da água dos solos. As propriedades da superfície do solo, tais como a capacidade de troca de cátions, capacidade de adsorção de íons (cátions e ânions) e magnitude do potencial zeta e seu sinal dependem do pH - Cameselle et al. (2013).

A eletro-osmose é um dos diferentes processos de transporte gerados nos solos sob corrente elétrica. A eletro-osmose é definida como o fluxo de massa do fluido pelos poros do solo, sob ação de um campo elétrico. O fluxo cessará quando o fluxo de contração sob o gradiente hidráulico for igual ao fluxo do fluido eletro-osmótico ou, se o potencial superficial do solo chegar à carga zero como resultado das mudanças na composição do fluido no solo - Yalcin B. Acar et al. (1995).

O fluxo de água produzido por eletro-osmose deve ser capaz de mover as espécies não iônicas e iônicas através do solo em direção ao cátodo. Isto pode ser melhorado quando o estado do material (dissolvido, suspenso, emulsionado etc.) é adequado para que a corrente de água possa transportá-lo através dos poros estreitos do solo sem que o material concentrado se acumule a uma certa distância do anodo, que pode também restringir o fluxo de água. As moléculas orgânicas que possuam carga deverão orientar-se na direção do campo elétrico, semelhantes às moléculas de água, e moverem-se na direção dos eletrodos de acordo com

sua polaridade, mobilidade e as características de carga superficial do meio no solo - Messrs et al. (1961), Hunter (2002), Yalcin B. Acar et al. (1995).

2.3.1 Camada Dupla Difusa

Em geral, a maioria das superfícies sólidas tendem a ganhar carga superficial quando são colocadas em contato com soluções aquosas iônicas. A origem da carga superficial decorre principalmente da adsorção ou dissociação de grupos químicos.

A interação eletrostática entre a superfície carregada e os íons circundantes atrai contraíons e repele os coíons da superfície carregada. Como resultado, uma camada muito fina predominantemente ocupada com mais contraíons é formada na proximidade da superfície carregada, referida como a dupla camada difusa - Qian e Ai (2012).

A camada dupla é composta pela camada de Stern e a camada difusa, como mostra a Figura 9. Os íons dentro da camada de Stern são imobilizados devido a uma força eletrostática muito forte, enquanto os íons dentro da camada difusa são livres para moverem-se.

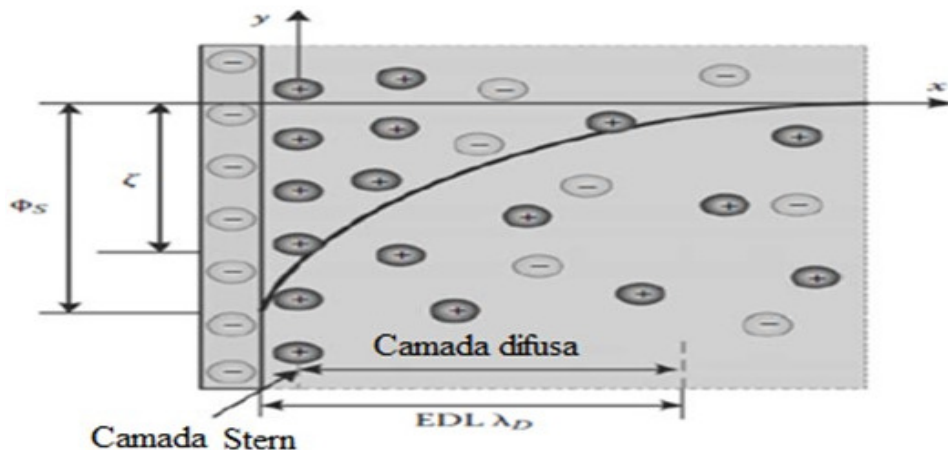


Figura 9 – Esquema de uma DCD (Dupla Camada Difusa) formada adjacente a uma superfície plana carregada negativamente.

Fonte: Qian e Ai (2012)

O potencial elétrico decorrente da carga líquida dentro da camada difusa é expressado pela equação clássica de Poisson Shaw (1992).

A equação de Poisson descreve a relação entre o potencial elétrico e carga que é dada por:

$$-\epsilon_0 \epsilon_f \nabla^2 \phi = \sum_{i=1}^N F Z_i C_i \quad \text{Equação 1}$$

Donde ϵ_0 e ϵ_f são permeabilidade no vácuo e a permeabilidade relativa do fluido respectivamente, Φ é o potencial elétrico dentro do fluido, F é a constante de Faraday, Z_i é a carga da espécie iônica, C_i é a concentração molar da espécie iônica e N é número total das espécies iônicas presentes no meio - Shaw (1992). Os fluxos iônicos, incluindo a difusão, eletromigração e convecção são escritos como:

$$N_i + D_i \nabla C_i + Z_i \frac{D_i}{RT} F C_i \nabla \phi - u C_i = 0 \quad \text{Equação 2}$$

Nesta equação D_i é a difusividade da espécie iônica, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura do fluido ou solução eletrolítica. Na ausência de movimento do fluido e no estado estacionário, os fluxos iônicos satisfazem a equação simplificada:

$$\nabla N_i = \nabla \left(-D_i \nabla C_i - Z_i \frac{D_i}{RT} F C_i \nabla \phi \right) = 0 \quad \text{Equação 3}$$

A equação 3 leva a uma solução analítica da concentração iônica, dada como:

$$C_i = C_{i0} \exp\left(-Z_i \frac{F \phi}{RT}\right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde C_i é concentração em massa da espécie iônica. Esta equação é conhecida como a distribuição de Boltzmann. Substituindo a equação 4 na equação 1, a equação 5 conhecida como Poisson-Boltzmann é obtida assumindo uma solução iônica binária simétrica em um espaço unidimensional.

$$\nabla^2 \frac{Z F \phi}{RT} = \frac{1}{\lambda_D^2} \sinh\left(\frac{Z F \phi}{RT}\right) \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{-\epsilon_0 \epsilon_f RT}{\sum_{i=1}^2 F^2 Z_i^2 C_{i0}}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde λ_D é o comprimento de Debye, que representa a espessura característica da dupla camada difusa. A equação 6 mostra que o comprimento de Debye depende da concentração em massa da solução iônica. O uso da equação de Poisson-Boltzmann implica que a dupla camada difusa está em seu estado de equilíbrio na ausência de qualquer perturbação no fluxo externo assim como no campo elétrico. Para satisfazer a distribuição de Boltzmann, também é necessário um campo que esteja distante para que a dupla camada difusa não possa interagir com as outras camadas difusas próximas.

Quando o valor de Φ é muito menor que $(RT/Z_i.F)$, a equação 5 pode ser linearizada utilizando-se a aproximação de Debye- Huchel, como é mostrado na equação 7.

$$\nabla^2 \frac{Z.F.\phi}{RT} = \frac{1}{\lambda_D^2} \left(\frac{Z.F.\phi}{RT} \right) \quad \text{Equação 7}$$

Resolvendo a equação 7, a distribuição do potencial elétrico é derivada como:

$$\phi = \zeta \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad \text{Equação 8}$$

Onde ζ é o potencial zeta no plano de cisalhamento, definido como a interface entre a camada Stern e a camada difusa; x é a distância do plano de cisalhamento. Deve notar-se que a equação 8 é válida quando o potencial zeta é relativamente pequeno. Se Φ é muito maior que $(RT/Z_i.F)$, a equação 7 pode ser derivada como a distribuição Gouy-Chapman - Qian and Ai (2012).

$$\phi = 4 \frac{RT}{zF} \operatorname{atanh} \left[\tanh\left(\frac{zF\zeta}{4RT}\right) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \right] \quad \text{Equação 9}$$

Gouy e Chapman Qian and Ai (2012), Gongadze et al. (2009), Sterrett (1985) foram os primeiros a considerar o movimento térmico dos íons perto de uma superfície carregada. Eles sugeriram a existência de uma dupla camada difusa (DCD) que consiste em íons com cargas diferentes, que são atraídos para a superfície.

Para os eletrólitos com baixa concentração, esta teoria tem sido bem-sucedida na predição dos perfis iônicos próximos da superfície. No entanto, é sabido que o modelo faz uma superestimativa das concentrações fortemente iônicas próximas das superfícies carregadas. Em particular, esta deficiência é pronunciada para superfícies altamente carregadas e íons multivalentes - Gongadze et al. (2009). A Figura 10 mostra a distribuição dos íons na dupla camada difusa proposto no modelo de Gouy e Chapman.

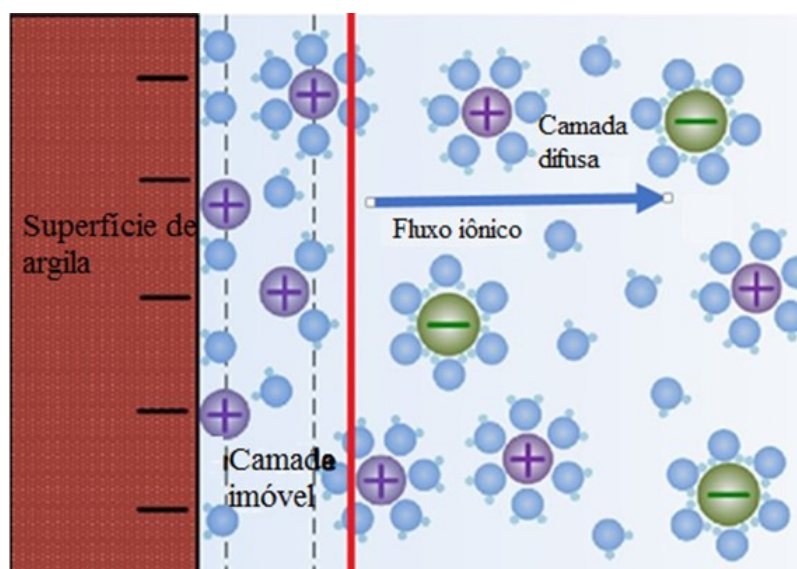


Figura 10 – Modelo de Gouy- Chapman da dupla camada difusa.
Fonte: Gongadze et al. (2009)

Helmholtz, em 1879 - Gongadze et al. (2009), propôs o primeiro modelo da dupla camada difusa, em que considerou o conceito da separação das cargas na interface entre a superfície carregada e o meio eletrolítico. Ele sugeriu que a carga na superfície iria produzir uma camada com carga oposta. Nesta situação, a região poderia ser aproximada como duas camadas paralelas com cargas opostas, onde o potencial variaria linearmente entre as camadas - Anderson (2011). Contudo, o seu modelo pecou, pois a variação de potencial não é constante e se altera de acordo com a concentração de íons em solução. A Figura 11 mostra uma representação da dupla camada difusa no modelo de Helmholtz.

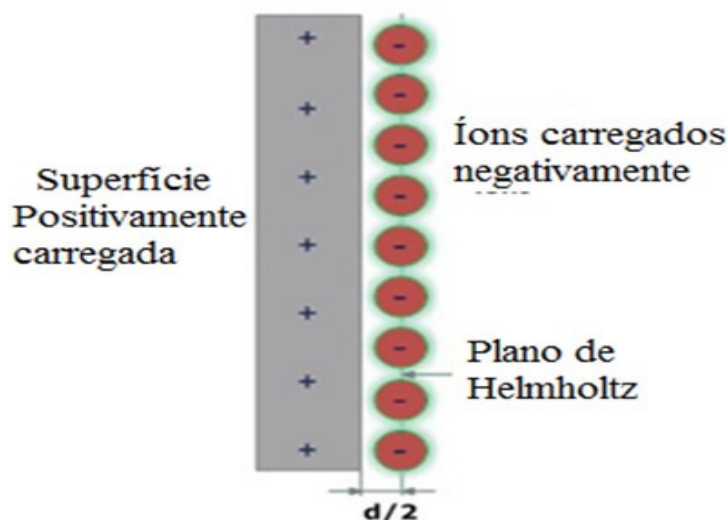


Figura 11 – Modelo de Helmholtz para a dupla camada difusa no meio eletrolítico.

Fonte: Gongadze et al. (2009)

A dupla camada de Helmholtz possui uma densidade de carga (σ_M) resultante de um excesso de ($-\sigma_M$) ou deficiência ($+\sigma_M$) de elétrons na superfície. A carga na superfície é equilibrada pela redistribuição dos íons na solução em uma quantidade igual, mas de carga oposta, que resulta em duas camadas de cargas opostas, separadas por uma certa distância $x = d/2$ limitada pelo raio $d/2$ dos íons atraídos e uma única camada de solvatação em torno de cada íon - Gongadze et al. (2009).

O potencial na camada de Helmholtz é descrito pela equação de Poisson vista na equação 10, que relaciona o potencial com a distribuição da carga.

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{Equação 10}$$

Onde φ é o potencial elétrico, ρ é a densidade da carga, x é a distância entre as camadas, ϵ_r é a permeabilidade do vácuo e ϵ_0 é permeabilidade relativa do meio. Caso os íons sejam tratados como cargas pontuais, é possível reescrever a equação 10 entre as camadas para gerar a equação 11.

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 0 \quad \text{Equação 11}$$

Esse comportamento é comparável ao problema clássico de um capacitor de placas paralelas, ou seja, a dupla camada difusa é capaz de armazenar carga elétrica. Portanto, a carga da camada dupla (C_H), por unidade de área é dada pela equação 12.

$$C_H = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{l} \quad \text{Equação 12}$$

Onde l é espessura da dupla camada.

O modelo de Helmholtz não explica a dependência da carga medida sobre o potencial ou a concentração de eletrólitos. Outra desvantagem é a negligência das interações que ocorrem longe do plano exterior de Helmholtz - Bear (1975), Gongadze et al. (2009).

Em 1924 - Gongadze et al. (2009), Stern propôs um novo modelo que simplesmente desenvolveu a teoria da dupla camada, sugerindo uma maneira mais realista de descrever a situação física na interface.

Stern combinou os dois modelos anteriores adaptando a camada compacta ao lado da camada difusa descrita por Gouy-Chapman que se estende dentro da solução. O diagrama esquemático do modelo de Stern é mostrado na Figura 12.

Stern sabia que o modelo de Gouy-Chapman proporciona uma melhor aproximação da realidade do que o modelo de Helmholtz, porém estava ciente de suas limitações. O modelo de Gouy-Chapman assumia que os íons se comportavam como cargas pontuais, além de assumir que não havia limites físicos para os íons em sua aproximação à superfície. Stern sabia que isto não era real. Assim sendo, Stern propôs uma modificação na dupla camada de Gouy-Chapman e Helmholtz.

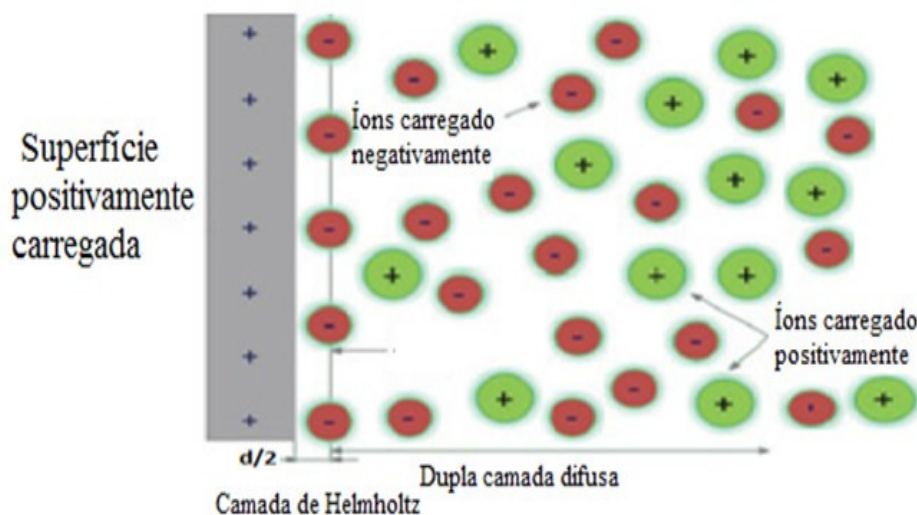


Figura 12 – Modelo de Stern da dupla camada difusa.
Fonte: Gongadze et al. (2009)

Stern preconizava que os íons possuíam tamanho finito, portanto não conseguiam aproximar-se à superfície mais perto do que alguns nanômetros. Os primeiros íons da dupla camada difusa proposta por Gouy-Chapman não estão na superfície, mas a uma certa distância da superfície que geralmente será tomada como o raio do íon. Então, o potencial e a concentração da parte difusa da camada são baixos o suficiente para justificar o tratamento dos íons como cargas pontuais - Alves e de Souza (2014).

Stern também assumiu que é possível que alguns dos íons sejam especificamente adsorvidos pela superfície no plano, e esta camada tornou-se conhecida como Camada Stern.

Assim, a camada dupla é formada para neutralizar a superfície carregada e, por sua vez, provoca um potencial entre a superfície e qualquer ponto na massa do líquido. Esta diferença de tensão está na ordem de miliVolts e é referido como o potencial de superfície. A magnitude do potencial de superfície está relacionada à carga superficial e à espessura da camada dupla. Stern propôs que à medida que se afasta da superfície, o valor do potencial diminui de forma linear dentro da camada Stern e, em seguida, exponencialmente através da camada difusa,

chegando a zero no limite imaginário da dupla camada como é mostrado na Figura 13.

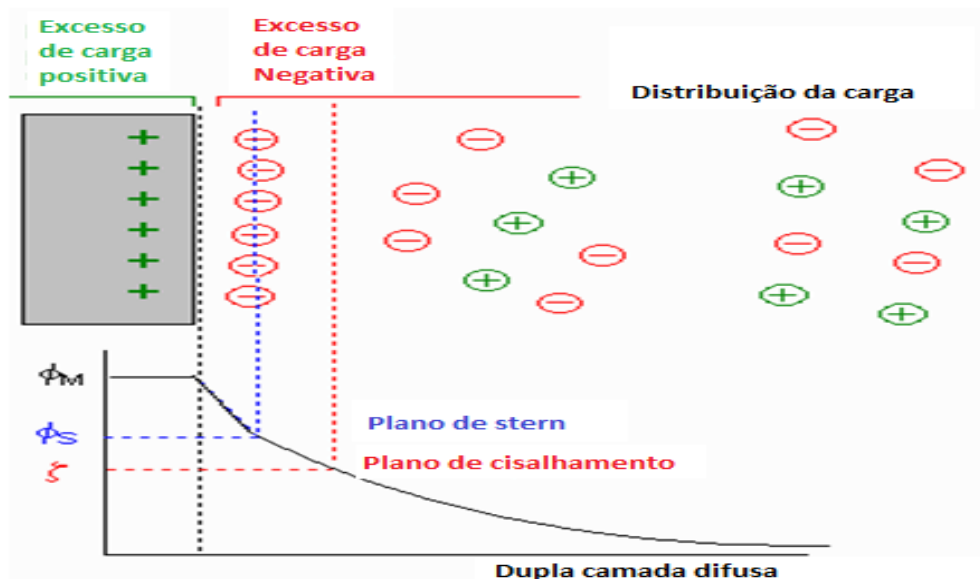


Figura 13 – Diagrama da distribuição da carga e os planos de Stern e Cisalhamento no modelo da dupla camada difusa.

Fonte: <https://web.nmsu.edu>

A curva de potencial é importante porque indica a força elétrica entre as partículas e a distância a partir da qual essa força entra em ação. Uma partícula carregada mover-se-á com uma velocidade constante no campo. Esse fenômeno é chamado de eletroforese. A mobilidade da partícula está relacionada à constante dielétrica, a viscosidade do líquido e ao potencial elétrico no limite entre a partícula em movimento e o líquido. Este limite é chamado de plano deslizante e geralmente é definido como o ponto onde a camada Stern e a camada difusa se encontram. Como resultado, o potencial elétrico está relacionado à mobilidade da partícula e é chamado de potencial zeta. A relação entre o potencial zeta e o potencial superficial depende da concentração dos íons no fluido.

2.3.2 Eletromigração

Eletromigração é definida como o transporte dos íons em solução no fluido intersticial na matriz do solo em direção ao eletrodo de carga oposta quando o campo elétrico é aplicado - Cameselle et al. (2013). A Figura 14 ilustra o processo.

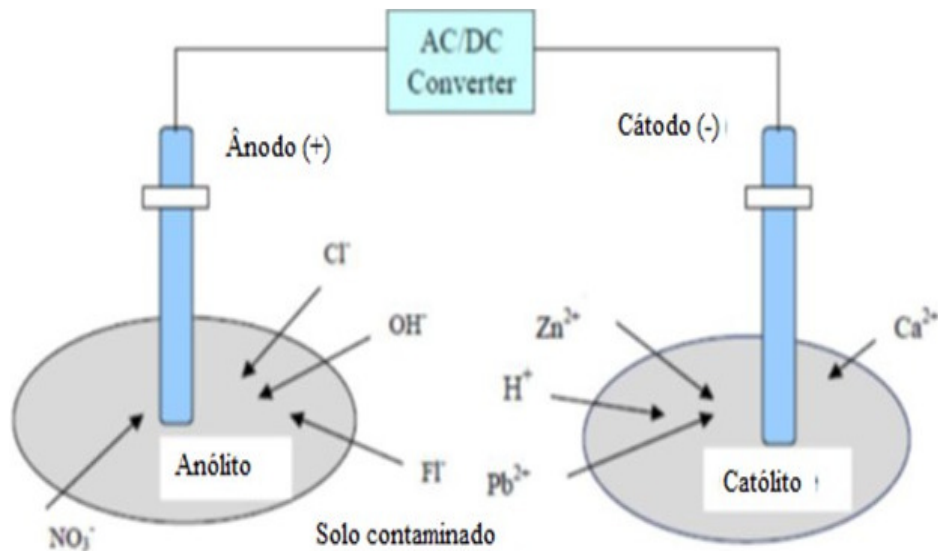


Figura 14 – Conceito de eletromigração num processo de eletrocinese Fonte: Karim (2014).

Os cátions movem-se em direção ao cátodo (eletrodo de carga negativa) e os ânions movem-se na direção do anodo (eletrodo com carga positiva). A migração iônica ou eletromigração depende do tamanho e carga dos íons e a intensidade do campo elétrico aplicado - Cameselle et al. (2013). É provável que os íons de metais pesados sejam adsorvidos na superfície das partículas de solos carregadas negativamente. Os íons de hidrogênio no ambiente ácido deslocarão os íons dos metais pesados adsorvidos na superfície da partícula do solo, permitindo que os íons dos metais pesados migrem no fluido e se concentrem no cátodo - Acar et al. (1996), como mostra a Figura 15.

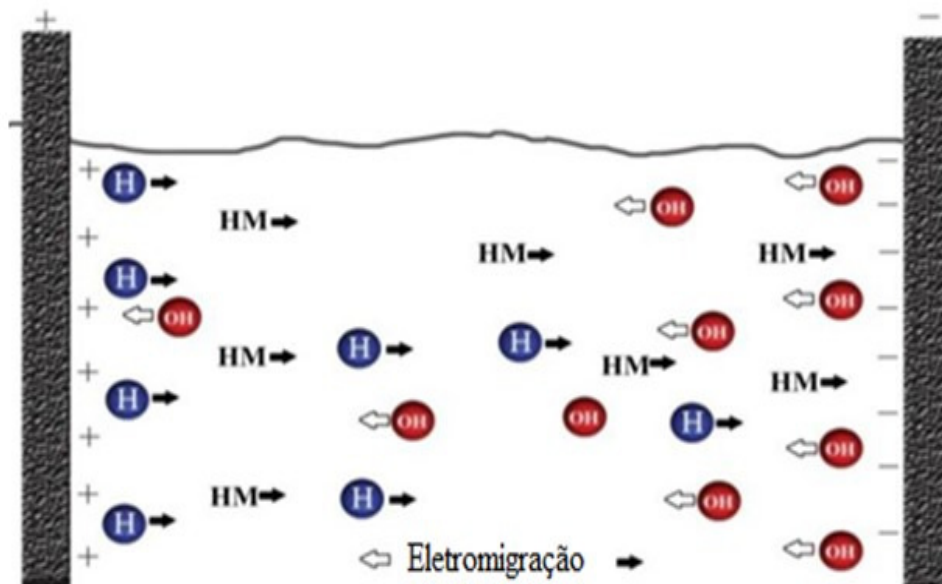


Figura 15 – Eletromigração dos íons no processo de eletrocinese no solo. Onde HM representa os metais pesados contidos no solo
Fonte: Tahmasbian (2012)

A migração iônica ou eletromigração é responsável pelas correntes elétricas e esse transporte vai ocorrer em direção ao eletrodo de carga oposta - Karim (2014). A razão de migração de um íon dentro de um campo elétrico é chamada de mobilidade iônica (μ_i); que, por sua vez, é dependente dos valores de mobilidade iônica de cada espécie no solo - Zhongming et al. (1997). Para cada íon num fluido tem-se seu valor de mobilidade (μ_i), que é função do coeficiente de difusão e pode ser expressado pela equação 13.

$$u_i = \frac{D_i \cdot z_i \cdot F}{RT} \quad \text{Equação 13}$$

Onde F é constante de Faraday, D_i coeficiente de difusão da espécie i, R é constante universal dos gases e T é temperatura do meio.

Quando há migração iônica, os íons carregados negativamente são separados dos íons carregados positivamente indo em direção ao eletrodo de polaridade oposta. Em consequência, as migrações de alguns íons podem ser favorecidas pelo fluxo hidráulico, assim como pode retardar a migração de outros íons - Guo et al. (2014). A eletromigração varia dependendo do tipo de solo, do teor de umidade, da composição química do fluido e das condições do contorno.

2.3.3 Eletro-osmose

Em um meio poroso, a eletro-osmose é o fluxo de água a partir do eletrodo positivo ao eletrodo negativo, quando um gradiente elétrico é aplicado. Nos últimos anos os pesquisadores têm-se interessado muito na eletro-osmose como um método para melhoramento do solo, que inclui a desidratação eletro-osmótica, injeção de íons, remoção de contaminantes, eletrobiorremediação e remediação eletroquímica - Cameselle (2015), Alaydi (2016), Vocciante et al. (2016), Bourgès-Gastaud et al. (2017).

Em particular, como um método de melhoramento de solos moles estão recebendo muita atenção nas últimas décadas, principalmente quando as técnicas tradicionais de melhoramento de solos, tais como: sobrecarga de pré-carregamento, drenos verticais e pré-carregamento com vácuo, não são apropriadas - Yuan e Hicks (2013).

O fenômeno da eletro-osmose envolve transporte de moléculas de água, em que o movimento é principalmente gerado na parte difusa da dupla camada ou filme úmido, por ter alta concentração dos cátions.

Quando é aplicado um gradiente elétrico no solo argiloso, a superfície ou partículas são fixas, mas a camada difusa é móvel e ela move-se carregando junto a si o fluido presente nos canais que foram formados pelos poros do solo - Asadi et al. (2013).

Se o cátodo está constituído por um eletrodo oco a água penetra no seu interior e pode ser removida por bombeamento. O movimento da água é devido às cargas negativas na superfície das partículas do solo (argilas). Portanto, as partículas carregadas positivamente no fluido são atraídas pela superfície do solo e a camada do fluido adjacente às partículas ficam carregadas positivamente pela alta concentração dos íons positivos, como é mostrado na Figura 16.

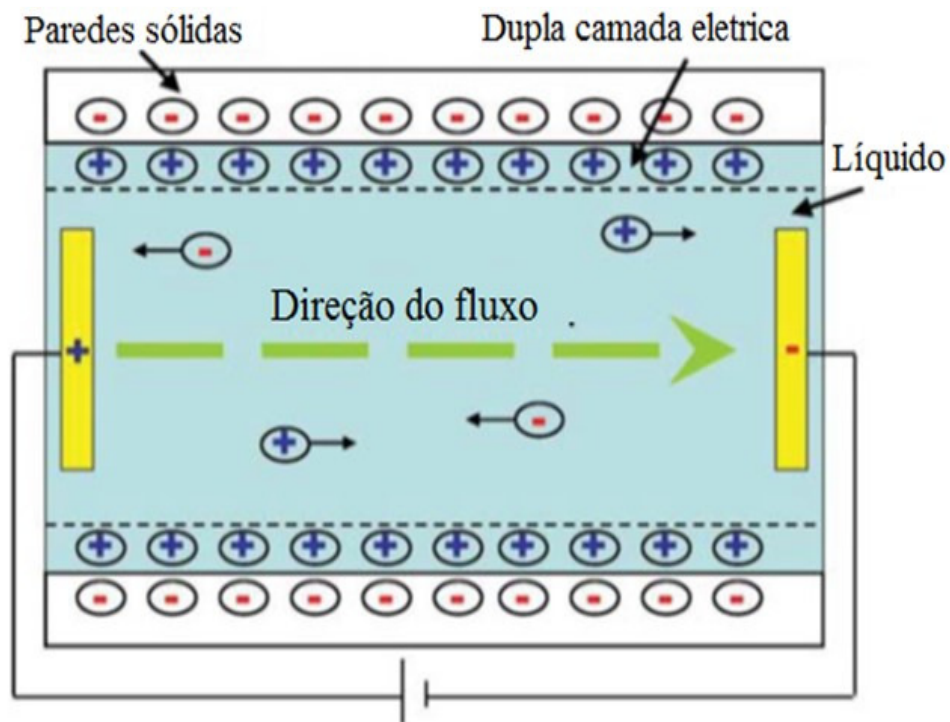


Figura 16 – Fluxo eletro-osmótico. Mostrando as camadas carregadas negativamente e formação da dupla camada difusa carregada positivamente, assim como também o perfil da velocidade do fluxo

Fonte: Kuo and Liu (2008)

A velocidade do fluxo eletro-osmótico é constante na seção transversal de toda a coluna de água cercada pela dupla camada difusa, enquanto a velocidade do fluxo hidráulico gerada pela gravidade através de um capilar aumenta das paredes em direção ao centro do tubo - Terzaghi et al. (1996), como mostrado na Figura 17.

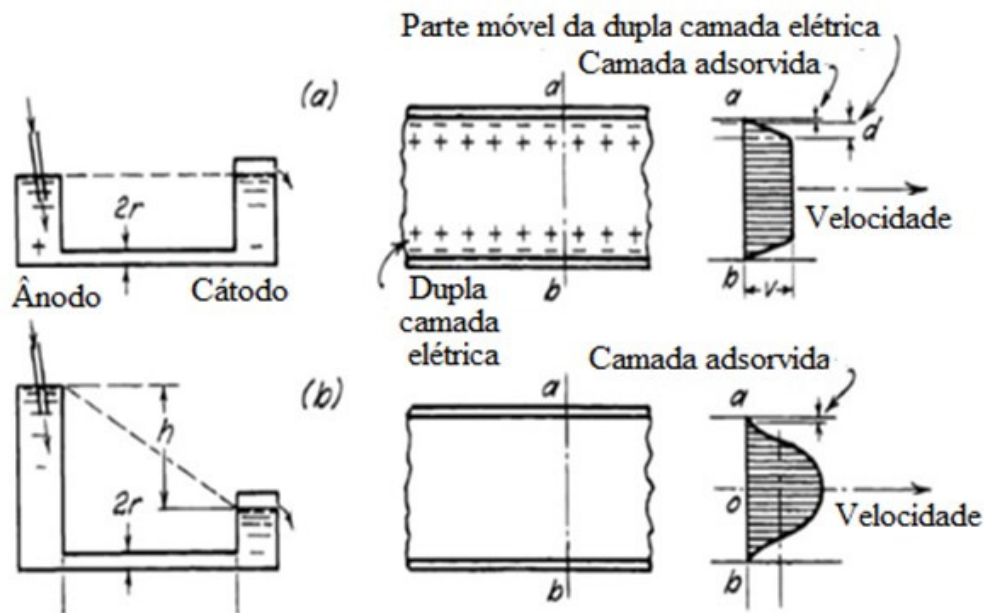


Figura 17 – Diagrama ilustrando a diferença entre o fluxo através do solo produzido por um gradiente elétrico (a) e uma carga hidráulica (b)

Fonte: Terzaghi et al. (1996).

A condutividade hidráulica de um solo argiloso é muito baixa em comparação com outros tipos de solo, mas a drenagem pode ser incrementada pela aplicação de um campo elétrico externo. Este fenômeno é resultado da natureza trocável dos cátions absorvidos nas partículas da argila e a natureza bipolar das moléculas de água.

Quando um gradiente elétrico é aplicado no solo, os cátions presentes na dupla camada são transportados em direção ao cátodo posto que são arrastados pela movimentação da água absorvida em sua superfície. Este processo foi utilizado pela primeira vez por Casagrande para estabilização de solos - Casagrande (1949).

As teorias de Helmholtz-Smoluchowski e Schmid Das (1985) procuraram expressar a magnitude da velocidade de drenagem por eletro-osmose. Segundo os autores, o fluxo eletro-osmótico que resulta do movimento do fluido que envolve as partículas do solo é induzido por fluxos iônicos. Além disso, as moléculas de água na fase sólida podem ser levadas juntamente com o fluido que circunda as partículas do solo na mesma direção do fluxo. A interação entre o fluxo do fluido que circunda as partículas do solo como uma primeira região e o fluxo na fase sólida como

uma segunda região permite o movimento da água na fase sólida, o que significa que uma ação de arrasto é a principal causa do fluxo eletro-osmótico. Portanto, o fluxo eletro-osmótico total observado é atribuído ao movimento dessas duas camadas de água. Vale ressaltar que a carga de superfície positiva tem um efeito contrário, o que significa que a eletro-osmose ocorre de cátodo para o anodo - Asadi et al. (2013).

2.3.3.1 Teoria de Helmholtz-Smoluchowski

A teoria de Helmholtz-Smoluchowski é um dos modelos mais usados para descrever o processo eletro-osmótico - Mahmoud et al. (2010), Asadi et al. (2013). A teoria assume que o raio dos poros é relativamente extenso em comparação com a espessura da dupla camada difusa e os íons estão concentrados perto da interface sólido-fluido, como é mostrado na Figura 18.

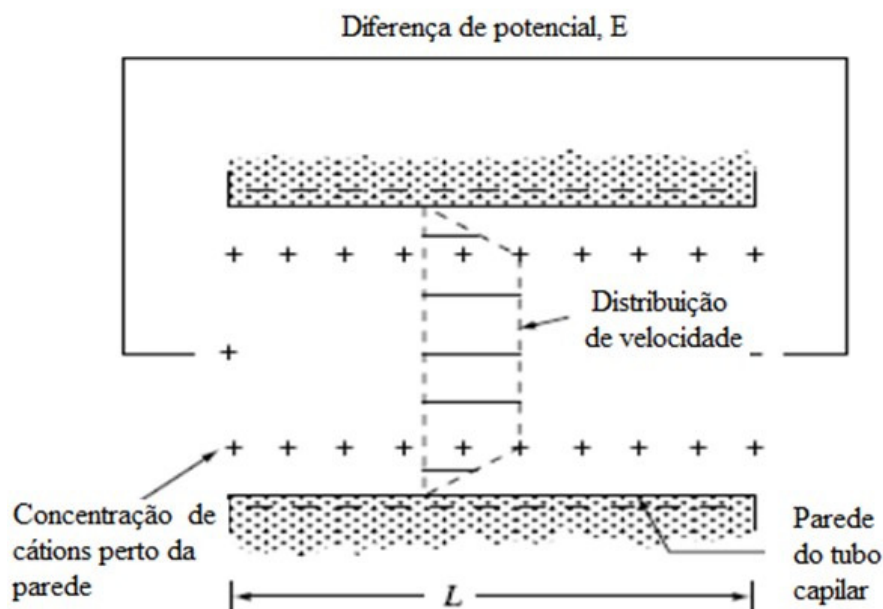


Figura 18 – Teoria da eletro-osmose de Helmholtz-Smoluchowski
Fonte: Asadi et al. (2013).

Baseado na teoria de Helmholtz-Smoluchowski, o potencial zeta (ζ) e a distribuição das cargas no fluido adjacente à superfície do solo desempenham um papel muito importante no fluxo eletro-osmótico - Asadi et al. (2013). ζ é o potencial elétrico desenvolvido na interface sólido-líquida em resposta ao movimento das partículas no fluido, e atua na junção entre

as partes fixa e móvel da dupla camada. O valor de ζ é menor que o potencial de superfície da partícula e mostra o valor no plano deslizante, que está localizado a uma distância desconhecida da superfície da partícula - (Hunter 1981). A magnitude e o sinal do potencial zeta (ζ) depende da química interfacial entre a fase líquida e sólida. Mas também é influenciada pela capacidade de troca dos íons, tamanho do raio dos íons e a espessura da dupla camada - Asadi et al. (2013).

A velocidade do fluxo eletro-osmótico na teoria de Helmholtz-Smoluchowski é controlada pelo coeficiente de permeabilidade eletro-osmótico do solo K_e , que é a medida do fluxo do fluido por unidade de área do solo e por unidade de gradiente elétrico. O valor de K_e é uma função do potencial zeta (ζ), a viscosidade do fluido nos poros (V_t), a porosidade do solo (n), e a permissibilidade elétrica do solo (ϵ). O coeficiente de permeabilidade eletro-osmótico é dado pela equação 14.

$$Q = \frac{\epsilon \cdot \zeta}{V_t} \cdot n \cdot \frac{E}{L} A \quad \text{Equação 14}$$

Onde Q é a velocidade do fluxo, A é área da seção transversal perpendicular ao fluxo, L é o comprimento dos poros e E intensidade do campo elétrico. A condutividade hidráulica, K_h , é afetada significativamente pelo tamanho dos poros e a distribuição deles no meio, mas K_e baseado na teoria de Helmholtz-Smoluchowski depende principalmente do potencial zeta (ζ) e da porosidade do solo (n).

O potencial zeta é uma propriedade importante no processo eletrocinético. Vários estudos foram realizados para determinar o seu valor em diferentes argilominerais na presença de diferentes tipos de fluidos - Dongqing Li (2004), Shaw (1992), Ahmad et al. (2006), Barclay e Harrington (1972). Os resultados confirmaram que a concentração do eletrólito, o tipo de eletrólito, a carga dos íons e o pH são fatores importantes que afetam o valor do potencial zeta - Kuo e Liu (2008). O valor de K_e , se não houver alteração na concentração dos íons ou do pH do fluido nos poros, é constante durante o processo.

A expressão mais elementar para ζ da equação de Smoluchowski dá uma relação direta entre o potencial zeta e a mobilidade eletroforética - Erzin e Yukselen (2009), que é dado na equação 15.

$$\zeta = 4\pi V_t \frac{EM}{D_t} \quad \text{Equação 15}$$

Onde **EM** é a mobilidade eletroforética que é a razão da velocidade de íon em relação à força do campo elétrico, na temperatura atual e **D_t** é constante dielétrica do meio - Asadi et al.(2013). O potencial zeta da argila é geralmente negativo, mas a magnitude e o sinal do potencial dependem da química interfacial das fases sólida e líquida. Um potencial zeta negativo gera um fluxo eletro-osmótico que ocorre do anodo para o cátodo, enquanto potencial zeta positivo gera fluxo eletro-osmose que ocorre do cátodo para anodo - Gerald et al. (1994).

2.3.3.2 Teoria de Schmid

O modelo de Schmid é empregado para descrever o fluxo eletro-osmótico para materiais porosos finos onde a teoria de Helmholtz-Smoluchowski não é aplicável - James Mitchell et al. (1967). Ele se baseia na simplificação da distribuição dos íons na dupla camada.

Nesta teoria assume-se que os canais formados pelos poros entre as partículas de argila são de um diâmetro pequeno e o excesso dos cátions estão uniformemente distribuídos através da área da seção transversal dos poros, como é mostrado na Figura 19.

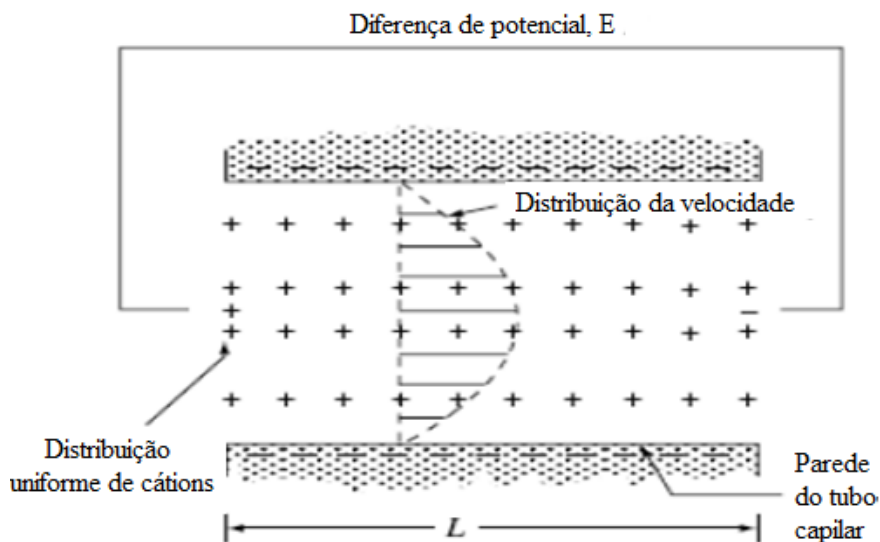


Figura 19 – Teoria de fluxo eletro-osmótico de Schmid
Fonte: Asadi et al. (2013)

Assim, o potencial elétrico aplicado atua em todos os íons de carga oposta, em vez de apenas aqueles ligados à dupla camada, como proposto na teoria de Helmholtz-Smoluchowski - Asadi et al. (2013). A equação básica derivada por Schmid é apresentada na equação 16.

$$Q = n \frac{r^2 \cdot A_0 \cdot F}{8V_t} \frac{E}{L} A \quad \text{Equação 16}$$

Onde **Q** é velocidade do fluxo eletro-osmótico, **F** é constante de Faraday (9.65×10^4 C), **r** é raio do poro, **A₀** é densidade de carga volumétrica, **L** é o comprimento, **V_t** é viscosidade, **n** é porosidade, **A** é área da seção perpendicular ao fluxo de água e **E** é intensidade de campo elétrico.

No entanto, a equação de fluxo eletro-osmótico mais utilizado foi proposta por Casagrande - Estabragh et al. (2014), em que a quantidade de água que sai do solo durante o processo foi definida pela equação 17.

$$Q_e = K_e \cdot E \cdot A \quad \text{Equação 17}$$

Onde **Q_e** é a velocidade de fluxo eletro-osmótico, **A** é a área transversal à direção do fluxo, **E** é a intensidade do campo elétrico e **K_e** é definida como a permeabilidade eletro-osmótico.

2.3.4 Eletroforese

A eletroforese é definida como o transporte de partículas ou colóides carregados sob a influência de um campo elétrico. Muitos contaminantes ligados a partículas móveis podem ser transportados dessa maneira -

Virkutyte et al. (2002), como é mostrado na Figura 20.

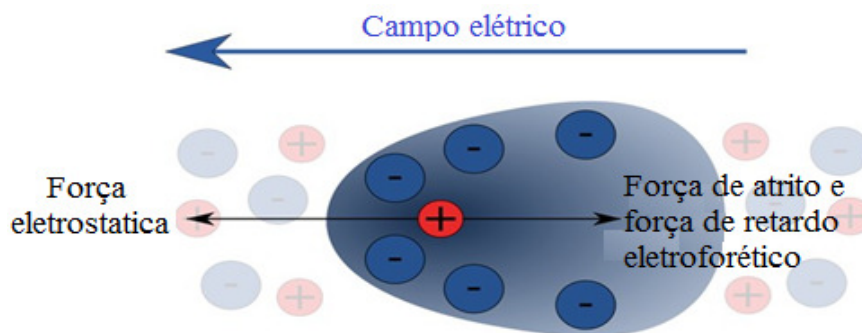


Figura 20 – Esquema do fluxo eletroforese

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

O fenômeno de eletroforese ocorre quando o solo é carregado com uma corrente de baixa tensão, para garantir que não ocorra a polarização do solo. A mobilidade das partículas é uma função do potencial zeta na superfície das partículas. De fato, a quantidade e a variedade das cargas elétricas na superfície da partícula controla a maior parte de seu comportamento em soluções aquosas - Gillen (2006). O processo pode ser melhorado por meio do uso de surfactantes ou reagentes, tais como dispersantes que possam aumentar as taxas de migração das partículas carregadas na direção dos eletrodos, onde a carga negativa move-se para o eletrodo positivo devido à atração eletrostática do eletrodo - James Mitchell et al. (1967).

A velocidade de eletroforese de uma partícula é descrita pela equação 18 de Helmholtz e Smoluchowski.

$$V = \frac{\epsilon \cdot E \cdot \zeta}{\mu} \quad \text{Equação 18}$$

Onde **V** é a velocidade da partícula, **E** é a intensidade do campo elétrico, **ε** é a permissibilidade dielétrica do meio, **μ** é a viscosidade do fluido e **ζ** é o potencial zeta na superfície da partícula. De forma semelhante à interfase sólido-líquido da eletro-osmose, os íons aquosos se acumulam na superfície das partículas em suspensão para satisfazer a eletroneutralidade. Então, o potencial zeta varia com a força iônica e o pH da solução - Hunter (2002). A mobilidade eletroforética (μ_e) de uma partícula pode ser definida como a equação 19.

$$\mu_e = \frac{\epsilon \cdot \zeta}{\mu} \quad \text{Equação 19}$$

A relação entre cada uma das variáveis é semelhante à utilizada para descrever o fluxo de eletro-osmose. A relação entre o potencial zeta e a mobilidade é claramente visível. Além do transporte eletrocinético, a mobilidade de coloides e partículas em um meio poroso também depende da floculação, sedimentação, deposição e sorção/dessorção de partículas no solo - Wang et al. (2007). As partículas com alta densidade de carga superficial exibem frequentemente uma repulsão eletrostática suficiente para permanecerem suspensas em solução. Por outro lado, a carga

superficial reduzida pode, muitas vezes, gerar floculação e sedimentação - Gillen (2006).

A eletroforese pode ser aplicada a vários tipos de partículas, incluindo argila. Em um sistema argila-água sob um dado campo elétrico, as partículas de argila carregadas negativamente migram para o anodo. A eletroforese pode então ser eficiente para a descontaminação dos solos, quando os surfactantes são introduzidos para formar micelas de partículas carregadas com compostos poluentes ou quando as partículas carregadas adsorvem os compostos poluentes - Paillat et al. (2000)

2.3.5 Adensamento eletro-osmótico

O adensamento eletro-osmótico pode ser utilizado como uma técnica para o melhoramento de solos moles. Através da aplicação de campos elétricos externos à massa de solo, a água dos poros pode ser movida do anodo para o cátodo juntamente com a migração dos cátions, levando ao adensamento do solo. Desde que Casagrande (1949) aplicou pela primeira vez a técnica do adensamento eletro-osmótico, esta técnica tem sido usada frequentemente na estabilização de taludes, melhoramento de solos moles, secagem de rejeitos, e tratamento de lodos - Wu et al. (2016). Muitos métodos foram propostos para melhorar sua eficiência, tais como corrente intermitente, inversão de eletrodos e principalmente a combinação com técnicas tradicionais como sobrecarga e pré-carregamento a vácuo. - Lo et al. (2000), Zhuang e Wang (2007).

Com base nos resultados experimentais, muitos modelos analíticos foram desenvolvidos para analisar o comportamento do solo submetido ao adensamento eletro-osmótico acoplado com outras técnicas. Esrig (1968) acoplou o fluxo hidráulico e eletro-osmótico e obteve as soluções para a poropressão sob diferentes condições de contorno - Esrig (1968).

Wan e Mitchell (1976) investigaram o efeito da sobrecarga de pré-carregamento durante o processo de adensamento eletro-osmótico, sendo um trabalho pioneiro que serviu de base para soluções de adensamento eletro-osmótico considerando condições, mas complexas - Wan e Mitchell (1976).

Hu (2010), Li (2010), e Xu (2011) estudaram a combinação da técnica de adensamento eletro-osmótico com pré-carregamento a vácuo. As variações não lineares da compressibilidade do solo e da condutividade hidráulica são geralmente descritas nas equações 20 e 21:

$$e = e_0 - C_c \cdot \log(\sigma' / \sigma_p) \quad \text{Equação 20}$$

$$e = e_0 - M \cdot \log(k_h / k_{h0}) \quad \text{Equação 21}$$

Onde e e e_0 são o índice de vazios e índice de vazios inicial, respectivamente. σ e σ_0 são a tensão efetiva e a tensão efetiva inicial, respectivamente. C_c é índice de compressão. k_h e k_{h0} são a condutividade hidráulica e a condutividade hidráulica correspondente a e_0 . M é o fator que reflete a mudança na condutividade hidráulica que resultou da mudança do índice de vazios.

O fluxo de água do anodo para o cátodo muda o solo de um estado saturado para um estado não saturado durante o processo de eletro-osmose, levando à variação no grau de saturação e uma variação não linear nas propriedades do solo, tais como a condutividade hidráulica e condutividade eletro-osmótica - Yuan e Hicks (2008). Tais variações afetam o desenvolvimento da poropressão e a drenagem durante o processo de eletro-osmose levando a obter soluções com a suposição de que o solo está totalmente saturado.

A condutividade eletro-osmótica (ke) é definida como a velocidade do fluxo de água sob gradiente elétrico, muitas teorias têm sido propostas para a predição quantitativa do ke . Baseada no suposto que o raio do poro capilar é grande em comparação com a espessura da dupla camada que circunda as partículas de argila, a teoria propõe que o ke , é proporcional à porosidade do solo (n), como é mostrado na equação 22.

$$Ke = C \frac{e}{1 + e} \quad \text{Equação 22}$$

A equação 22 pode ser transformada para a mesma forma que a condutividade hidráulica - DENG et al. (2011).

$$e = e_0 - N \cdot \log(k_e / k_{e0}) \quad \text{Equação 23}$$

Onde k_{e0} é a condutividade eletro-osmótica inicial correspondente a e_0 , e N é o fator que descreve as mudanças na condutividade eletro-osmótica causada pelas mudanças nos índices de vazios - Wu et al. (2016), Wang et al. (2019).

A Figura 21, amostra um diagrama esquemático para o adensamento eletro-osmótico com o acoplamento de uma sobrecarga de pré-carregamento p_0 . O anodo na parte inferior do modelo é impermeável, e água dos poros é permitido drenar para fora pelo cátodo na parte superior do modelo.

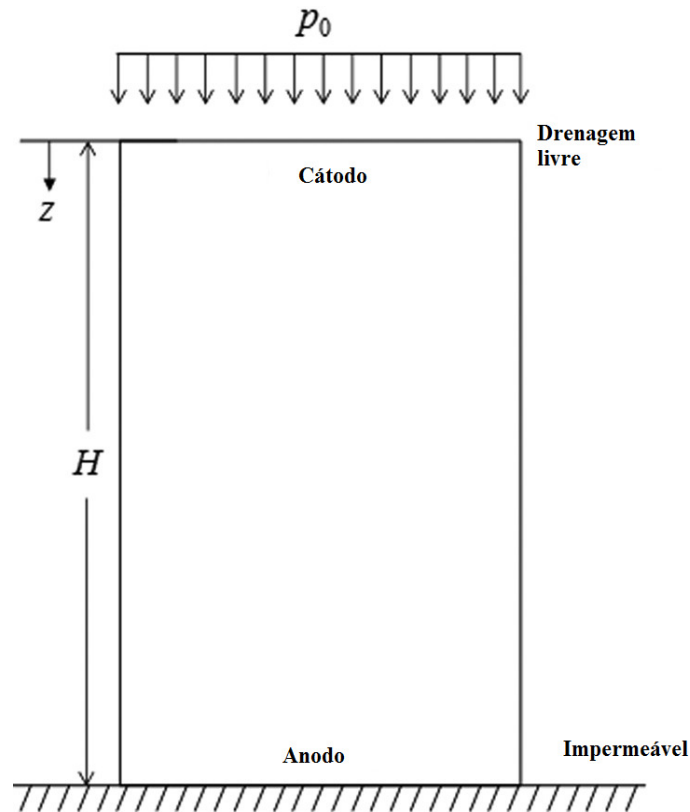


Figura 21 – Diagrama do modelo para acoplamento do adensamento eletro-osmótico com as técnicas tradicionais.
Fonte: Wu et al. (2016)

Com os pressupostos desenvolvidos e considerando as variações não lineares dos parâmetros, pode-se escrever a equação 24, como a equação governante para o adensamento eletro-osmótico.

$$\frac{\partial q}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{k_h}{\gamma_w} \cdot \frac{\partial u}{\partial z} + k_e \cdot \frac{\partial V}{\partial z} \right) = mv \cdot \frac{\partial u}{\partial t} \quad \text{Equação 24}$$

Onde q representa o fluxo de água nos poros, u é excesso de poropressão, V é tensão aplicada, e mv , coeficiente de compressibilidade volumétrica. No final do processo de adensamento eletro-osmótico, o fluxo de água do anodo para o cátodo causado pela eletro-osmose é exatamente equilibrado pelo fluxo causado pelo gradiente hidráulico do cátodo para o anodo. Portanto, a distribuição do excesso de poropressão torna-se estável e pode ser expressado pela equação 25.

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{k_h}{\gamma_w} \cdot \frac{\partial u_{ult}}{\partial z} + k_e \cdot \frac{\partial V}{z} \right) = 0 \quad \text{Equação 25}$$

Onde u_{ult} denota o excesso de poropressão no final do processo de adensamento eletro-osmótico. Considerando a condição de contorno que o fluxo de água nos poros (q) é zero, pode-se obter a equação 26.

$$\frac{k_h}{\gamma_w} \cdot \frac{\partial u_{ult}}{\partial z} + k_e \cdot \frac{\partial V}{\partial Z} = 0 \quad \text{Equação 26}$$

Simplificando ainda mais a equação 26 e fazendo as substituições $w_{ult} = u_{ult}/p_0$ e $Z = z/H$, obtém-se a equação 27.

$$\frac{\partial W_{ult}}{\partial Z} + \frac{k_e \cdot \gamma_w}{k_h \cdot p_0} \cdot \frac{\partial V}{\partial Z} = 0 \quad \text{Equação 27}$$

Quando os valores de N e M se aproximam do infinito, a condutividade hidráulica e a condutividade eletro-osmótica mantêm-se constante durante o processo de adensamento. Quando N é igual a M , a razão entre k_h e k_e é constante, indicando que o efeito da diminuição k_h pelo desenvolvimento do excesso de poropressão é balanceado pelo efeito da diminuição do k_e . Em ambos os casos, o excesso de poropressão é expressado pela equação 28 - Wu et al. (2016), Esrig (1968).

$$u_{ult} = \frac{-k_{e0} \cdot \gamma_w}{k_{ho}} \cdot E \cdot z \quad \text{Equação 28}$$

Onde E é intensidade do campo elétrico e z é a profundidade do modelo. No entanto, a velocidade do fluxo de água do pré-carregamento a vácuo combinado com a eletro-osmose é acoplado de acordo com as equações 29 e 30 para o anodo e cátodo, respectivamente.

$$\text{Anodo: } v = k_h i_h - k_e i_e \quad \text{Equação 29}$$

$$\text{Catodo: } v = k_h i_h + k_e i_e \quad \text{Equação 30}$$

Onde v é a velocidade do fluxo de água nos poros, k_h e k_e representam a condutividade hidráulica e a condutividade eletro-osmótica, respectivamente. Também i_h e i_e são o gradiente hidráulico e o gradiente elétrico, respectivamente. O gradiente elétrico (i_e) pode ser calculado de acordo com a equação 31.

$$i_e = \text{grand}(\varphi) = \frac{U_0}{2B} \quad \text{Equação 31}$$

Onde $2B$ representa o espaço entre os eletrodos, e U_0 a tensão efetiva - Shen et al. (2017).

2.3.6 Influência do pH

A aplicação direta da corrente elétrica através dos eletrodos causa reações de eletrólise. Oxidação da água no anodo gera uma frente ácida e a redução no cátodo gera uma frente básica - Asadi et al. (2013). Devido a essas reações, o pH no anodo poderá diminuir abaixo de 2,0 e no cátodo poderá aumentar acima de 12,0. Isto dependerá da intensidade da corrente aplicada ao solo. A frente ácida gerada no anodo irá avançar através do solo em direção ao cátodo devido à migração de íons e ao fenômeno de eletro-osmose. A frente básica gerada no cátodo inicialmente irá avançar na direção do anodo devido à difusão e à migração iônica.

O avanço da frente básica é mais lento do que o avanço da frente ácida devido ao contrafluxo eletro-osmótico, e face à mobilidade iônica de H^+ ser superior à de OH^- - Mahmoud et al. (2010). A migração de íons H^+ e OH^- causa a variação do valor do pH no solo. Os íons H^+ são aproximadamente duas vezes mais móveis que os íons OH^- , de modo que os íons H^+ dominam o sistema. Por isso a frente ácida se move através do solo até encontrar a frente dos íons OH^- (hidroxilas) em uma área próxima ao cátodo, onde pode ocorrer uma recombinação dos íons gerando a molécula da água - Cameselle et al. (2013).

As reações geoquímicas incluindo precipitação, dissolução, sorção e complexação são altamente dependentes das condições de pH - Alshawabkeh et al. (2004). Assim, o solo é dividido em zonas, uma de pH alto próxima ao cátodo e outra zona de pH baixo ao lado do anodo. Os valores reais do pH do solo dependerão da extensão do transporte de íons H^+ e OH^- e das características geoquímicas do solo. As implicações dessas reações de eletrólise são enormes no processo de eletrocinese, uma vez que as mudanças de pH no solo afetam a migração dos íons e a evolução do fluxo eletro-osmótico, que é decisiva no processo de eletrocinese e sua eficiência - Virkutyte et al. (2002).

2.3.7 Eletrólise

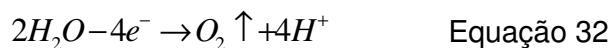
Os mecanismos de transporte como advecção eletro-osmótica, difusão devido aos gradientes de concentração e migração iônica sob gradientes elétricos, são considerados como os mais importantes nos processos de eletrocinese.

No entanto, os comportamentos eletroquímicos do sistema, assim como o tipo de material utilizado nos eletrodos, também são importantes no processo. Durante o processo os fenômenos químicos como eletrólise, oxidação, redução, variação do pH ao longo da amostra são documentados e eles afetam de maneira considerável a eficiência do processo - Alshawabkeh et al. (1999).

Além da movimentação de moléculas da água e dos íons dissolvidos quando um campo elétrico é aplicado entre os eletrodos metálicos inseridos no solo, outros efeitos presentes são dessecação por geração de calor nos eletrodos, decomposição de minerais, precipitação de sais - Mitchell e Soga (2005).

A aplicação de um campo elétrico num meio poroso saturado com água através de eletrodos metálicos produz oxidação no anodo e redução no cátodo - Jeyakanthan et al. (2010).

Durante o processo de eletrocinese, o gás oxigênio é gerado no anodo e o gás hidrogênio é gerado no cátodo por hidrólise - Mitchell e Soga (2005), como é mostrado nas equações 32 e 33.



A oxidação da água gera uma frente ácida, enquanto a redução no anodo produz uma frente básica como foi descrito anteriormente - Jeyakanthan et al. (2011). O cloreto também pode ser gerado num ambiente salino. Alguns íons H^+ da argila podem ser trocados, pois o hidrogênio das argilas é geralmente instável, e isto cria uma alta acidez que causa uma rápida deterioração do anodo, como é mostrado na Figura 22.

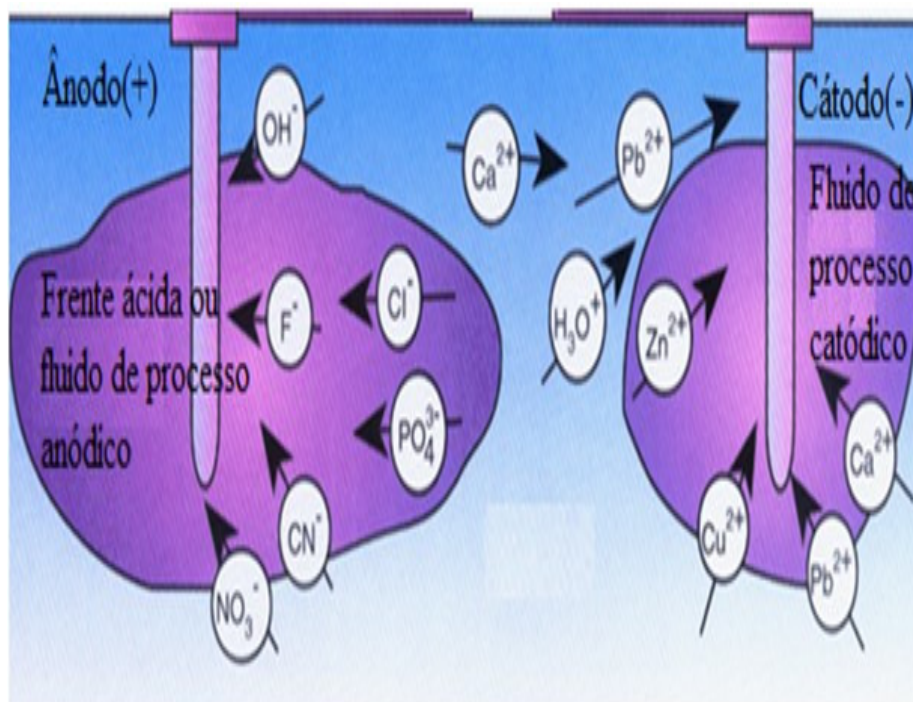


Figura 22 – Ilustração dos processos físico-químicos no solo sob um campo elétrico

Fonte: Acar et al. (1993).

A argila rapidamente irá alterar a estrutura do material do eletrodo no anodo e, em geral, há um aumento da resistência do solo na proximidade do anodo.

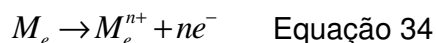
A geração de gás no anodo produz calor, gerando dessecação, que poderá gerar um aumento na resistência do solo, provocando a perda da eficiência do processo - Mitchell e Soga (2005).

Assim sendo, a seleção dos eletrodos é de vital importância nos processos de eletrocinese e será o tema do capítulo seguinte.

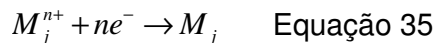
3 ELETRODOS

As reações químicas, a capacidade de resistência ao calor e o custo são as principais considerações a se levar em conta quando da seleção do tipo de material para a fabricação dos eletrodos.

Os eletrodos utilizados convencionalmente nos processos de eletrocinese são feitos de carbono, platina, titânio, aço, alumínio ou cobre - Cuevas et al. (2016), Hung et al. (2018), Mattarozzi et al. (2013), Su et al. (2017), Li et al. (2009). Quando se utilizam ligas metálicas, a hidrólise gera reações químicas que produzem gases nos eletrodos. No anodo dá-se a oxidação que produz perda do material da matriz do eletrodo pela oxidação, como é mostrado na equação 34.



Por outro lado, no cátodo são geradas as reações de redução que depositam material em forma de óxido sobre a superfície dos eletrodos, gerando uma redução na condutividade elétrica do eletrodo. A equação 35 mostra o processo de redução química.



Em geral, os eletrodos metálicos sofrem corrosão de uma forma muito rápida, que afeta a eficiência do processo - Estabragh et al. (2014). Recentemente, muitos pesquisadores buscaram incorporar novos materiais como o grafite e alguns compostos poliméricos a fim de fornecer novas características às ligas metálicas convencionais - Lockhart (1983).

Hu et al. 2016 realizaram teste de eletro-osmose em caulinita utilizando eletrodos de cobre e carbono. Os resultados indicaram uma maior eficiência nos eletrodos de cobre em comparação com os de carbono na caulinita de cobre, enquanto que nenhuma variação foi encontrada para a caulinita de sódio - Hu et al. (2013).

Mohamed Elhassan e Shang (2001) compararam a perda de tensão de eletrodos de cobre e carbono durante os testes de eletro-osmose realizados em um sedimento marinho recuperado do fundo do mar. Os resultados indicaram que a perda de tensão foi menor para o eletrodo de cobre do que o carbono.

Mohamad et al. (2011) concluíram que, a partir do resultado da descarga cumulativa de água, os eletrodos de cobre, ferro e alumínio tiveram quase o mesmo efeito durante os testes de consolidação eletro-osmótica na argila Kahang.

Tao et al. (2013) relataram que o desempenho do eletrodo de ferro era melhor do que o eletrodo de cobre durante as experiências de eletro-osmose na argila em Zhejiang, China.

Dos estudos reportados na literatura, não há uma conclusão consistente sobre qual eletrodo pode alcançar a melhor eficiência de drenagem. As experiências em diferentes tipos de solo podem levar a conclusões diferentes ou mesmo contraditórias. A mineralogia e o teor de argila têm uma influência considerável no comportamento do solo durante a consolidação eletro-osmótica - Hu et al. (2013). A grande parte dos experimentos existentes foram conduzidos empregando-se o caulinita ou solo argiloso local, enquanto estudos empregando solos argilosos contendo argilominerais 2:1 raramente foram relatados - Duman e Tunç (2009), Mosavat (2014), Barany et al. (2010), Hu et al. (2013).

Este capítulo descreverá os vários materiais que poderão ser empregados na confecção de novos eletrodos resistentes à corrosão.

3.1 Materiais Compósitos e Nanomateriais

No início do século XIX foi encontrada a evidência de que a matéria é composta por entidades discretas chamadas átomos. Em 1960, FEYNMAN (1960) discutiu as vantagens que os nanomateriais fornecem em seu artigo “Há muito espaço no fundo”, que levou a uma maior quantidade de pesquisas com o desejo de entender e controlar a estrutura dos nanomateriais. A definição de nanomateriais é qualquer material com uma dimensão menor que cem nanômetros - Dercz et al. (2009). As maiores investigações destes materiais têm sido estimuladas por suas aplicações tecnológicas nas mais diversas áreas da indústria - Sabourimanesh et al. (2015), Meshkani e Rezaei (2010). As propriedades úteis dos nanomateriais não estão só limitadas ao seu comportamento estrutural, químico ou mecânico. Devido a seu pequeno tamanho, os nanomateriais exibem propriedades muito diferentes que seus materiais de tamanho

macroscópico; assim, estas propriedades podem ser obtidas na síntese ou na etapa de processamento.

Os nanomateriais derivados de metais são de grande importância tecnológica devido ao fato de suas propriedades dependerem de seu tamanho de grão - Chemica et al. (2011). Os óxidos condutores, por exemplo, são utilizados na fabricação de eletrodos para painéis de tela plana, sensores e células solares.

Os materiais compósitos podem ser definidos como uma mistura não solúvel de dois ou mais constituintes, formando apenas duas fases - Guozhong e Ying (2011), Stru"mpler e Glatz-Reichenbach (1999): a fase contínua chamada de matriz que envolve a outra fase, denominada fase dispersa. As propriedades são obtidas por meio da quantidade, estrutura e das propriedades individuais de cada constituinte - Guozhong e Ying (2011).

O principal objetivo de produzir compósitos é combinar materiais para produzir um único material com propriedades superiores às de seus componentes em forma separada. A combinação dos constituintes depende da aplicação que o compósito vai ter e de fatores importantes como a corrosão, a resistência mecânica, e as condutividades térmica e elétrica, como também do custo que envolve a produção do material compósito.

O'Brien (2011) et al. estudaram as propriedades físicas e elétricas de óxido de zinco dopado com alumínio, reportando valores de resistividade na faixa de 1.4 a 4.3 M Ω dependendo da percentagem de dopante utilizado - O'Brien et al. (2011).

Kaviyarasu e Devarajan (2011) estudaram o óxido de magnésio para o desenvolvimento de semicondutores do tipo II e VI que são utilizados na microeletrônica e optoeletrônica. Os autores concluíram que o óxido de magnésio apresenta uma *band gap* de 7,8 eV classificando-os como material isolante, mas quando são dopados com elementos ativos como o cobre, ouro, ferro, a *band gap* é reduzida a valores na faixa de 1 eV até 3 eV, tornando-se um compósito condutor, apresentando condutividades elétricas de aproximadamente 49 S/mm² conforme reportado pelos autores - Kaviyarasu et al. (2011), Alvarado et al. (2000), Meshkani e Rezaei (2009).

3.2 *Polímeros Condutores*

O termo polímero representa um grande número de substâncias, algumas de ocorrência natural e outras sintéticas - Faez et al. (2000), Wang et al. (2017). A ideia de associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros ocorreu no século passado, pela incorporação de cargas condutoras a estes, produzindo os chamados polímeros condutores extrínsecos (a carga condutora é adicionada) - Jabur (2018). Quando uma fase condutora é dispersa em quantidade suficiente numa resina polimérica, um compósito condutor extrínseco é formado.

Nos últimos anos tem-se intensificado o estudo de outro tipo de materiais condutores: os chamados polímeros condutores intrínsecos. Estes polímeros conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras - Faez et al. (2000).

Os polímeros condutores não só têm as propriedades condutoras dos metais, mas também as propriedades dos polímeros orgânicos, incluindo peso leve, flexibilidade, resistência à corrosão e boa resistência mecânica - Parel et al. (2018), Ramos et al. (2016).

Os polímeros condutores intrínsecos também são chamados de metais sintéticos, por possuírem propriedades elétricas magnéticas e ópticas de metais e semicondutores. Os polímeros condutores intrínsecos são formados por cadeias contendo duplas ligações de carbono conjugadas como é mostrado na Figura 23. A presença das ligações conjugadas na cadeia permitem o fluxo de elétrons em condições específicas - Pang et al. (2014).

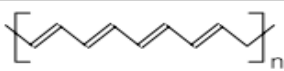
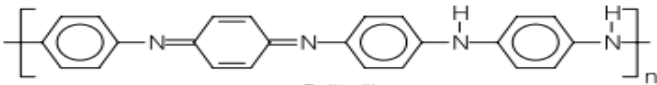
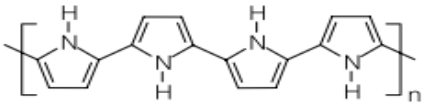
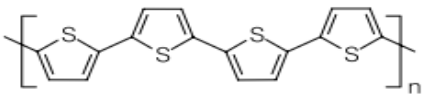
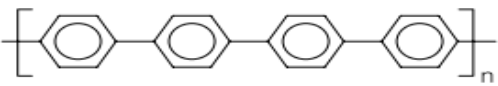
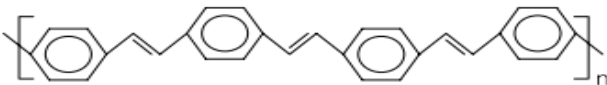
Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Figura 23 – Principais polímeros intrinsecamente condutores e suas estruturas

Fonte: Faez et al. (2000)

Os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico. A oxidação e redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de cargas, que são agentes doadores ou aceitadores de elétrons, convertendo o polímero de isolante em condutor ou semicondutor - Levin et al. (2013), como é mostrado na Figura 24. Esses agentes são chamados de dopantes e são adicionados na síntese do composto polimérico. A condutividade é alcançada pela capacidade deles de receber ou doar elétrons, proporcionando um fluxo de elétrons e assim gerar portadores de corrente elétrica - Faez et al. (2000).

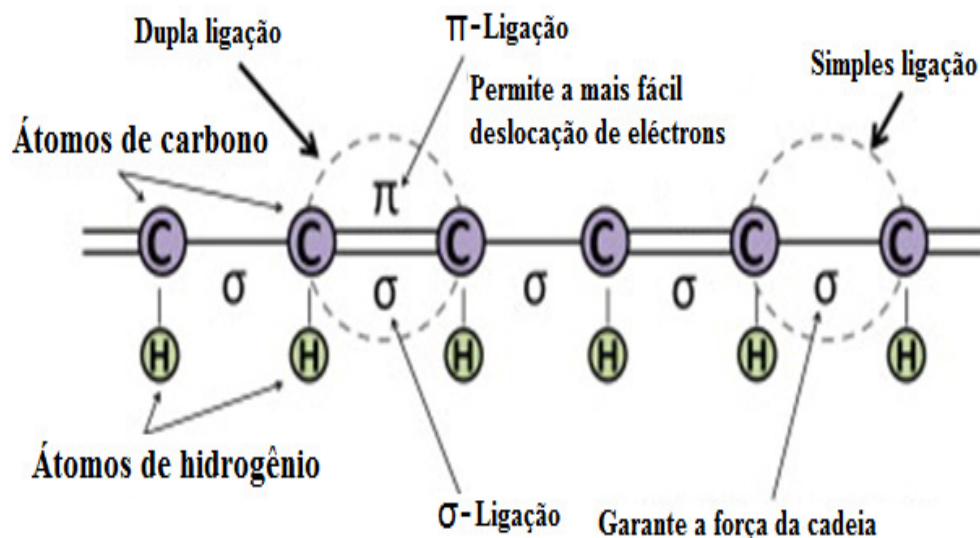


Figura 24 – Esquema da rede do composto polimérico condutor mostrando o deslocamento do enlace π na cadeia do polímero que gera o fluxo de elétrons.

Nas pesquisas atuais, os polímeros condutores têm sido amplamente empregados no desenvolvimento de sensores e materiais condutores. Polímeros como polipirrol, poliacetileno e polianilina tornam-se muito interessantes - Maia et al. (2000). Eles contêm um sistema conjugado de ligações simples e duplas alternando ao longo da cadeia polimérica. Essa estrutura é responsável por suas propriedades elétricas incomuns, como alta condutividade elétrica, transições óticas e sua alta afinidade eletrônica - Dhand et al. (2011), Stru"mpler e Glatz-Reichenbach (1999).

Entre os polímeros condutores mais reconhecidos, temos a Polianilina (PANI) que é um sistema de polímeros condutores flexíveis. Recentemente a PANI ganhou popularidade devido a sua alta condutividade, boa estabilidade eletroquímica e baixo custo. A PANI possui uma grande gama de aplicações práticas em capacitores, na prevenção de corrosão e em biossensores - Lai et al. (2016).

A PANI é um condutor de tipo-p, em que os portadores de carga majoritariamente são as ligações do tipo π que podem ser deslocadas ao longo da cadeia do polímero, os quais são os responsáveis por suas propriedades condutoras.

A polianilina tem uma estrutura semicristalina heterogênea, com uma região cristalina dispersa numa região amorfa, semelhante a uma ilha

quase metálica cercada por uma zona amorfa não metálica - Kulikov et al. (2002), como é mostrado na Figura 25. Quando a polianilina é dopada com um ácido, gera-se uma forte interação entre os elétrons e os átomos do material polimérico, e os átomos movem-se de suas posições de equilíbrio para efetivamente filtrar a carga dos elétrons que se movem na nuvem. Isso reduz a mobilidade dos elétrons e aumenta a interação com outros átomos da cadeia polimérica.

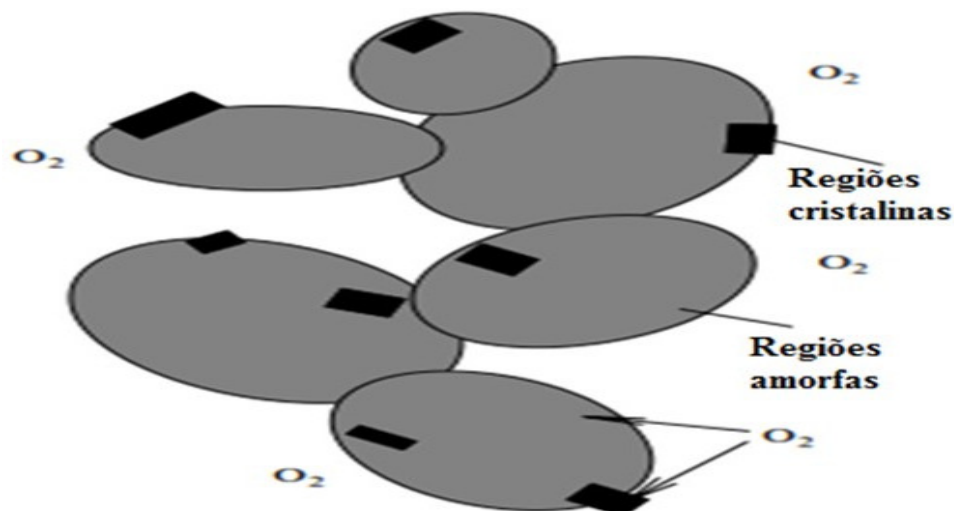


Figura 25 – Estrutura da Polianilina.
Fonte: Kulikov et al. (2002)

A síntese da Polianilina pode ser realizada por síntese química ou eletroquímica. A química é a mais utilizada por possibilitar a fácil produção do material. Este método possibilita a obtenção de um polímero com alta massa molecular e elevada pureza, que pode ser obtido diretamente - Mirmohseni e Oladegaragoze (2000).

A Polianilina é sintetizada por meio da oxidação química da anilina em meio ácido. Utiliza-se ácido clorídrico ou sulfúrico com persulfato de amônio como oxidante.

A dopagem química da polianilina é feita a partir do tratamento da base de esmeraldina (Pani-BE), que é um material isolante de coloração azul escura, em um meio ácido, formando-se um sal polimérico de coloração verde escura chamado de sal de esmeraldina, que é material condutor. O estado oxidado da esmeraldina é a forma na qual a polianilina alcança os maiores valores de condutividade - Chiang e MacDiarmid

(1986), Ravindrakumar (2014.). A Polianilina condutora pode ser misturada com outros polímeros para produzir polímeros condutores - Ibrahim (2017), Riaz e Ashraf (2013). É evidente que a condutividade dos polímeros aumenta à medida que o peso do material dopante aumenta, como é mostrado na Figura 26.

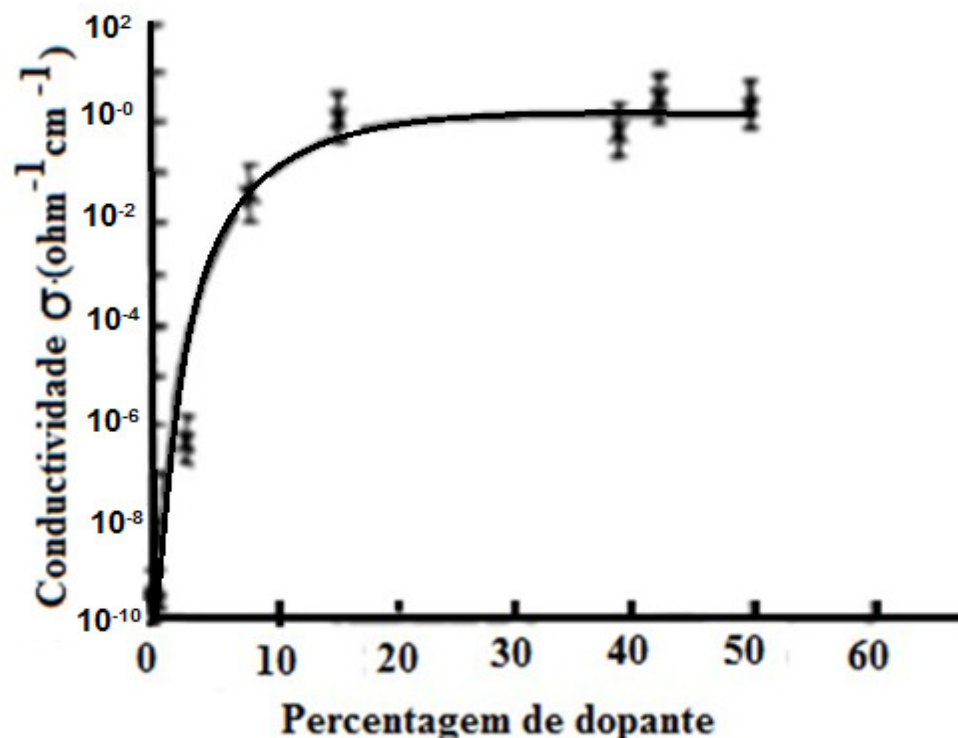


Figura 26 – Relação entre o percentual de dopagem da polianilina e sua condutividade.

Fonte: Chiang e MacDiarmid (1986)

Os compósitos poliméricos eletricamente condutivos, que consistem em cargas condutivas dispersas numa matriz polimérica com base em um único polímero ou mistura multifásica, atraíram atenção devido a sua facilidade de processamento, boas propriedades elétricas e baixo custo em comparação com os polímeros condutores intrínsecos - Maia et al. (2000).

Entre os métodos convencionais de fabricação, tem-se a mistura por fusão e a polimerização. A mistura por fusão, como a extrusão por parafuso sem fim, mistura interna e moldagem por injeção, são as abordagens mais usadas para a produção dos polímeros condutores - Zhai et al. (2018), Ali et al. (2018). No entanto, os polímeros condutores produzidos pela mistura por fusão têm geralmente valores relativamente elevados com respeito à

massa das partículas condutoras como metais e polímeros condutores, que chegam de 10% até 20 % em massa - Pang et al. (2014).

O mecanismo para a formação de uma rede condutora depende da matriz polimérica com microestruturas que são preenchidas com materiais condutores num volume restrito, aumentando substancialmente a densidade das vias condutivas e estabelecendo uma rede de condução - Zhai et al. (2018).

Três abordagens foram desenvolvidas para produção dos polímeros condutores, como é mostrado na Figura 27. A primeira envolve a compressão de uma mistura de grânulos poliméricos decorados com cargas condutivas via mistura seca ou em solução para construir as redes condutoras - Pang et al. (2014). Nesta abordagem prima-se pela redução acentuada na resistência elétrica que ocorre apenas quando a composição das esferas metálicas é suficientemente alta para fornecer cadeias de contato infinitamente longas. Foi demonstrado que a composição crítica do metal poderia ser reduzida de 35% para 6% pela segregação das partículas metálicas - Zhai et al. (2018), Pang et al. (2014). A segregação foi efetuada pela mistura de partículas grandes de polímero com partículas menores de níquel ou cobre, seguida de compactação sob condições que minimizaram a penetração das partículas poliméricas individuais, limitando seu fluxo - Malliaris e Turner (1971), Science (1973).

A segunda metodologia envolve a dispersão de enchimentos condutores dentro do látex polimérico, onde os enchimentos condutores são retidos dentro do espaço intersticial entre as partículas de látex enquanto liofiliza a emulsão de polímero - Malliaris e Turner (1971), como é mostrado na Figura 27b.

A terceira estratégia depende da distribuição seletiva de cargas condutivas nas interfaces da mistura dos polímeros invisíveis por meio da mistura por fusão, como é mostrado na Figura 27c. Devido à simplicidade da mistura por fusão, este método é a primeira escolha durante a produção dos compósitos poliméricos.

No entanto, formar uma rede condutora estável nas interfaces de misturas de polímeros é muito mais difícil do que outras tecnologias, porque

este método engloba muitos fatores como: coeficientes termodinâmicos, parâmetros cinéticos, tempo de mistura e resistência ao cisalhamento.

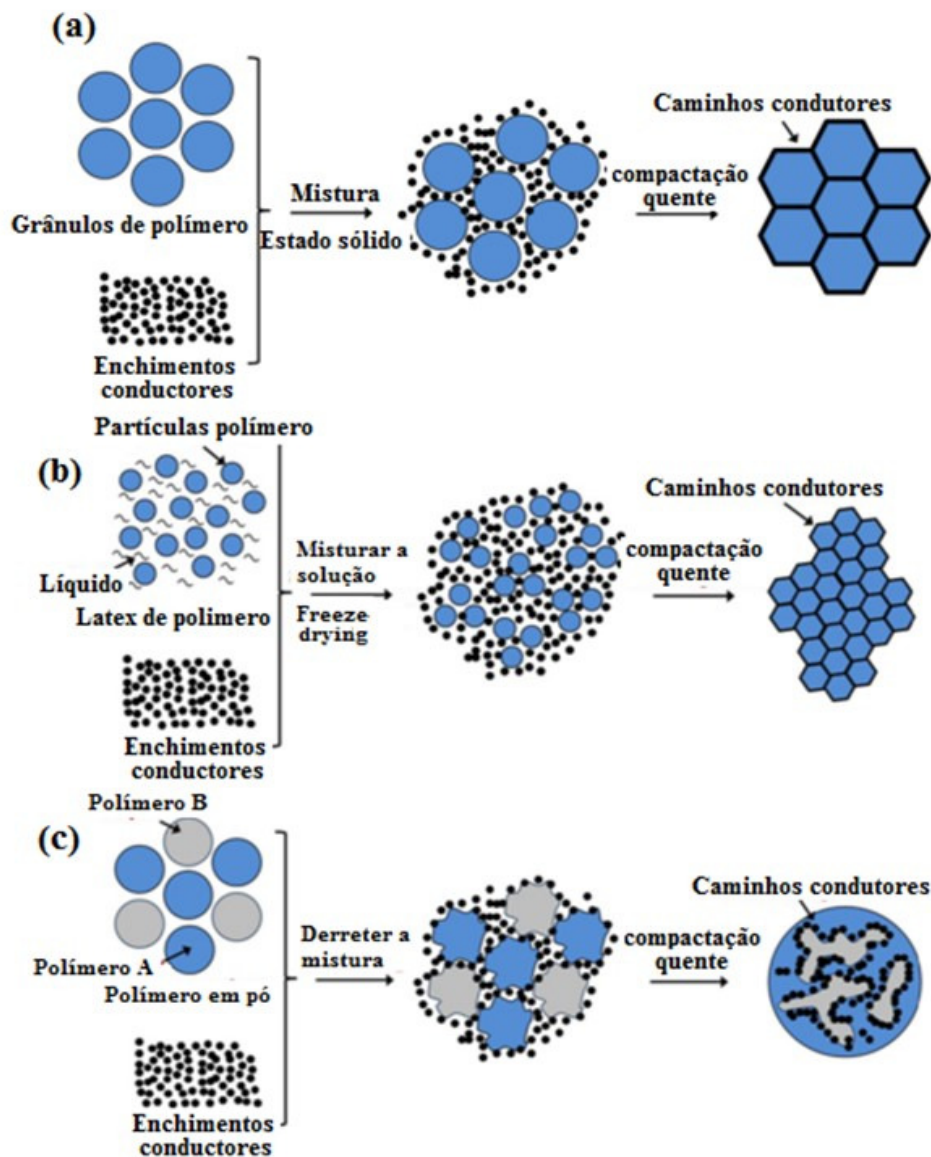


Figura 27 – Esquema para a fabricação dos compósitos poliméricos com diferentes abordagens: (a) mistura a seco ou com solvente, (b) tecnologia látex e (c) mistura por fusão.

Fonte: Pang et al. (2014)

Nos últimos anos foram utilizadas cargas condutoras em escala nanométrica como grafite, grafeno e nanotubos de carbono em uma matriz de polímero, sendo uma maneira muito eficiente de preparar polímeros condutores - Pang et al. (2014), Ali et al. (2018), Karl (1999), Malliaris e Turner (1971). Existem pelo menos dois tipos de mecanismos condutivos

quando são utilizadas nanopartículas condutoras, o efeito túnel e a formação da rede condutora, ambas dependem do conteúdo das nanopartículas. Quando as nanopartículas, formam uma estrutura de rede condutora na matriz por meio de um processo de auto-organização, a via condutora é alcançada em todo o material, diminuindo rapidamente sua resistividade elétrica. Nesta condição, o conteúdo das nanopartículas determina o seu chamado limiar de percolação, com o objetivo diminuir o valor do limiar de percolação tanto quanto possível, sendo um fator importante na preparação dos polímeros condutores.

Foi provado que a adição de nanopartículas condutoras a uma mistura de polímero imiscível é uma maneira eficiente de diminuir o limiar de percolação das nanopartículas, uma vez que as nanopartículas são seletivamente distribuídas numa fase da mistura de polímeros imiscíveis, onde eles formam uma estrutura de rede condutora - Chen et al. (2012).

Pötschke et al. (2003), por exemplo, introduziram nanotubos de carbono (CNTs) em poliestireno para preparar nanocompósitos condutivos. O limiar de percolação dos CNTs foi menor que 1% em peso, em comparação com a distribuição seletiva de nanocargas em uma fase de uma mistura de polímeros imiscíveis. A distribuição seletiva de nanoenchimentos na interface é proposta como o cenário ideal para alcançar a menor concentração de percolação elétrica - Kelnar et al. (2017), Aqel et al. (2012), como é mostrado na Figura 28.

Para CNTs e grafeno, a distribuição seletiva na interface de misturas de polímeros imiscíveis é muito difícil de se obter. No entanto, sob o ponto de vista estrutural, os CNTs têm maior potencial na redução da resistência elétrica da mistura polimérica, pelo fato de permitir a formação de uma rede percolada com menor conteúdo em relação aos outros - Chen et al. (2012).

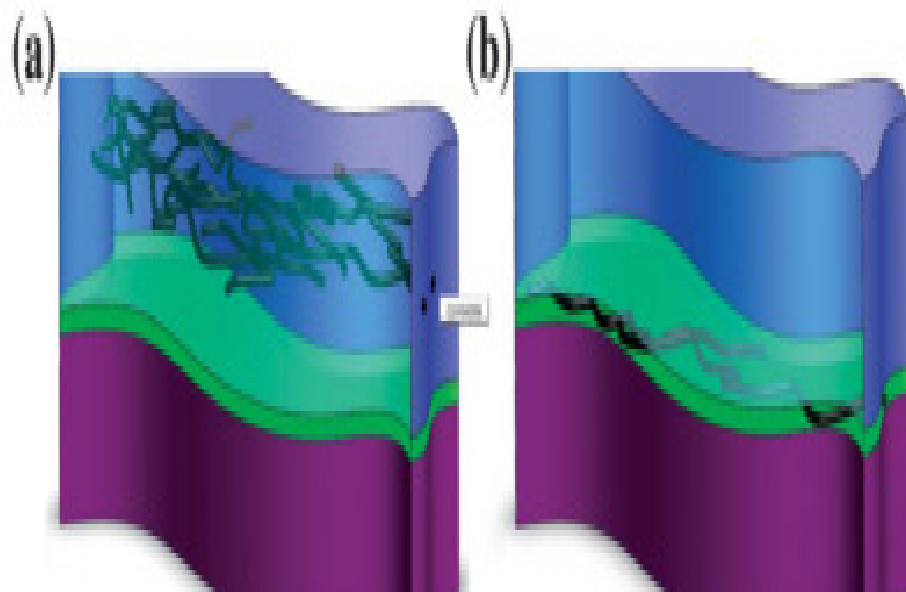


Figura 28 – Representação esquemática mostrando os dois tipos de distribuição seletiva de CNTs em mistura de polímeros imiscíveis. a) os CNTs distribuem-se seletivamente numa fase e b) os CNTs distribuem-se seletivamente na interface entre as duas fases.

Fonte: Chen et al. (2012)

3.3 Eletrodos Utilizados em Eletrocinese

As aplicações geotécnicas concentraram-se em utilizar eletrodos metálicos. Bjerrum (1967), por exemplo, utilizou eletrodos metálicos operando a 50V DC para drenar argila mole marinha e reportou corrosão elevada no anodo - Fourie et al. (2007). Na eletro-osmose a seleção do material, a forma e o arranjo de distribuição espacial é de grande influência na eficiência do processos - Ho (1990). As considerações de projeto incluem manter um alto grau de saturação para garantir uma baixa resistência do solo e analisar o efeito de propagação de frente ácido/ base através do solo - Azhar et al. (2017).

A eletro-osmose gera gases. No anodo será encontrado o gás oxigênio que reage com eletrodo, que, se for metálico, causará a oxidação do mesmo. As reações de corrosão são descritas nas equações 34 e 35. A oxidação dos eletrodos metálicos é uma das causas da redução da eficiência da passagem elétrica - Alaydi (2016).

Pelas razões acima mencionadas, é necessário desenvolver novos materiais resistentes à corrosão e economicamente viáveis. Fourie et al.

(2007) desenvolveram um eletrodo geossintético de grafite de carbono, que consiste em um núcleo de geonet eletricamente condutor, fabricado usando o método de contrarotação de matrizes, utilizando uma matriz externa estacionária. O geonet foi extrudido a partir de um compósito condutor formulado com base em negro de fumo condutor dispersa numa resina de polietileno modificada de alta densidade. O eletrodo é mostrado na Figura 29. Foram realizados testes comparativos, em que eles funcionaram tão bem quanto os eletrodos de cobre e observou-se que não apresentaram deterioração ou perda de massa com o tempo.



Figura 29 – Novo geossintético eletrocinético (EKG) Fourie et al. (2007)

Fonte: Fourie et al. (2007)

Bourgès-Gastaud et al. (2014) desenvolveram um geocompósito eletrocinético simples, especificamente baseado num geocompósito de tubo para drenagem. O núcleo de drenagem foi feito de um tubo perfurado regularmente espaçado, que proporciona uma alta capacidade de fluxo. O elemento condutivo foram fios de cobre revestido com estanho que envolvem o tubo, como é mostrado na Figura 30.

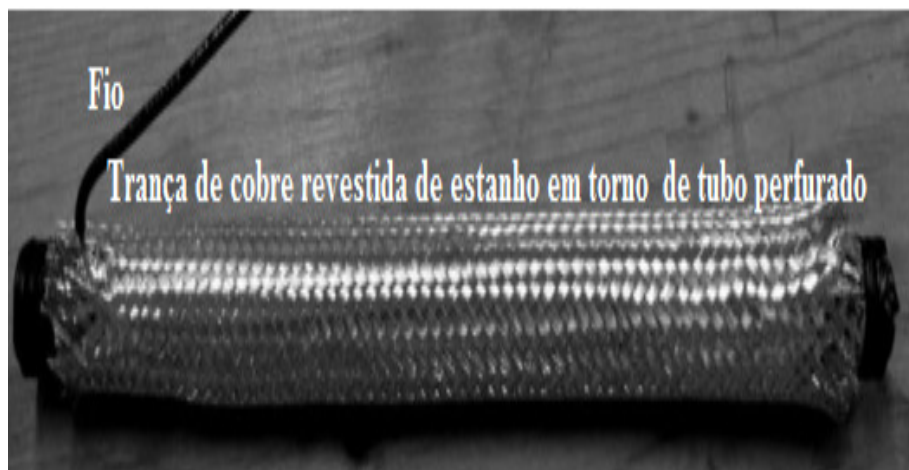


Figura 30 – Vista do condutor do geocompósito eletrocinético
Fonte: Bourghès-Gastaud et al. (2014).

Hu et al. (2016), Hu et al. (2013), Wu et al. (2016) realizaram um programa experimental a fim de comparar a eficiência de diversos tipos de eletrodo. O solo testado foi uma bentonita sódica de Zhangjiakou, província de Hebei na China. A bentonita sódica apresentou um índice de plasticidade de até 124% e uma taxa de dilatação livre muito alto de 540%, indicando características de inchamento e retração. O valor da superfície específica do solo é 33,89 m²/g, e sua capacidade de troca de cátions é 40.03 meq/100g, que implica que contém uma grande quantidade de minerais argilosos. Nos experimentos, eletrodos de cobre, ferro, grafite e aço inoxidável foram utilizados. Os autores observaram que a taxa de drenagem foi semelhante no início para os diferentes eletrodos, porém verificou-se uma maior eficiência nos experimentos que empregaram eletrodos de cobre, seguidos de eletrodos de ferro e de grafite. Os eletrodos de aço inoxidável apresentaram o pior rendimento, como mostra a Figura 31

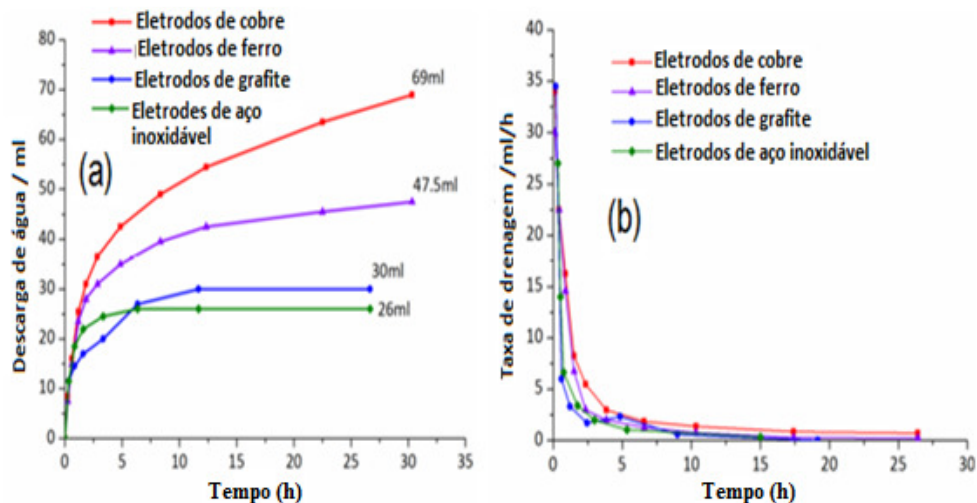


Figura 31 – (a) descarga de água dos ensaios, (b) taxa de drenagem dos ensaios
Fonte: Wu et al. (2016).

A Figura 32 demonstra que a drenagem eletro-osmótica é função do valor da corrente elétrica que permeia através da amostra. Verifica-se que os eletrodos mais eficientes são os que conduzem valores de corrente mais elevados.

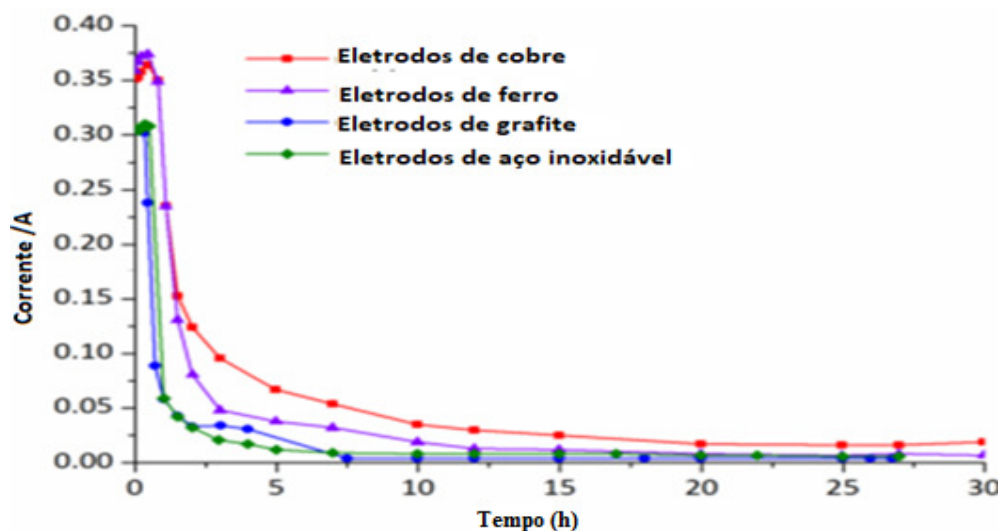


Figura 32 – Corrente nos quatro ensaios
Fonte: Wu et al. (2016).

Kongahge et al. (2016) desenvolveram compostos têxteis eletricamente condutores, usando um método simples de revestimento por imersão (vide Figura 33). O poliéster não tecido foi revestido com óxido de

grafeno cristalino com subsequente redução química que apresentou uma resistência elétrica de 330Ω .

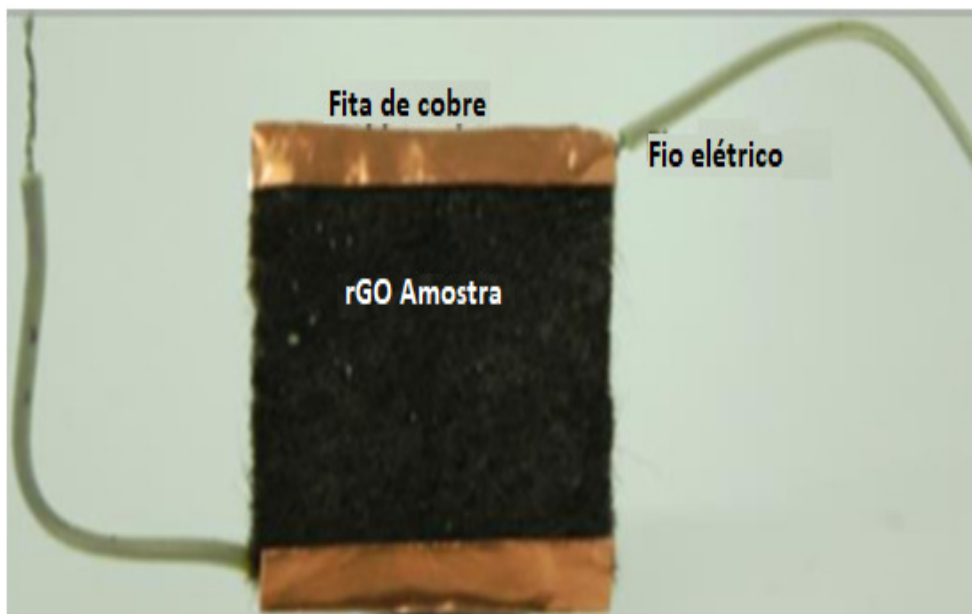


Figura 33 – Imagem da compósito condutor conectado com fios elétricos isolados para caracterização de propriedade elétricas.
Fonte: Kongahge et al. (2016).

Daoush et al. (2009) desenvolveram um compósito de nanotubos de carbono (CNTs) multicamadas e cobre, com diferentes frações em volume de CNTs, preparados por deposição de cobre eletrolítico na superfície dos CNTs. A condutividade elétrica, dureza e a resistência à tração do compósito foram avaliados.

Os autores observaram que a condutividade elétrica diminuiu aumentando a fração em volume de CNTs na matriz de cobre. O mesmo comportamento não foi observado para a dureza, que teve o seu valor aumentado com o acréscimo da fração em volume de CNTs na matriz de cobre.

A Figura 34(a) mostra os valores de condutividade elétrica de acordo com o padrão (referência) (IACS%), que foram diminuídos pelo aumento da fração de volume de CNTs. A Figura 34(b) mostra as curvas tensão-deformação obtidas a partir dos testes de tração de CNTs-Cu, assim, como o cobre puro.

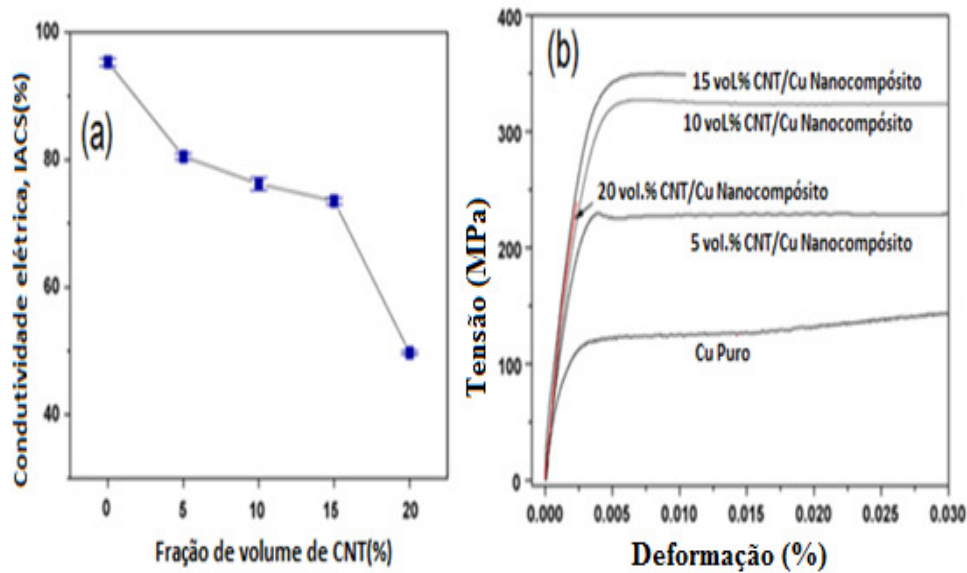


Figura 34 – Nanocompósito de CNTs/Cu sintetizado: (a) Condutividade elétrica, (b) curvas tensão-deformação obtidos por ensaios de tração.
Fonte: Daoush et al. (2009).

A eficiência de transporte eletro-osmótica (K_i) reflete a variação da corrente com o fluxo num intervalo de tempo, a qual é expressada pela equação 36.

$$K_i = \frac{I}{\Delta V / \Delta t} \quad \text{Equação 36}$$

Onde I é a corrente aplicada em (A), ΔV é o volume drenado (cm^3), Δt é o intervalo de tempo em que foram registradas as leituras de volume drenado em (s). Este parâmetro é inversamente proporcional à eficiência do processo. Ele correlaciona o volume drenado por unidade de tempo com a corrente requerida para gerar o fluxo. Portanto, quanto maior for a eficiência eletro-osmótica, o processo será menos eficiente.

4 APLICAÇÕES DA ELETROCINESE EM GEOTECNIA

O tratamento de solos moles com alto teor de umidade e baixa condutividade hidráulica é um dos principais problemas para os engenheiros geotécnicos.

Zhang e Hu (2019) estudaram o adensamento eletro-osmótico e pré-carregamento a vácuo para melhoramento de solos moles. Realizaram teste de laboratório em caulinita para investigar a eficiência do adensamento eletro-osmótico combinada com pré-carregamento a vácuo usando geossintéticos eletrocinéticos. O princípio do adensamento eletro-osmótico é que a água é levada para o cátodo e removida do sistema, mas no pré-carregamento a vácuo, a água é levada do solo para os drenos verticais por diferença de pressão e, logo, drenado do sistema. A mistura dos princípios resulta no aumento da tensão efetiva do solo acelerando assim o processo de adensamento do solo - Zhang e Hu (2019).

A célula utilizada para os testes tinha dimensões internas de 400mm de comprimento, 300mm de largura e 400mm de altura, como é mostrado na Figura 35.

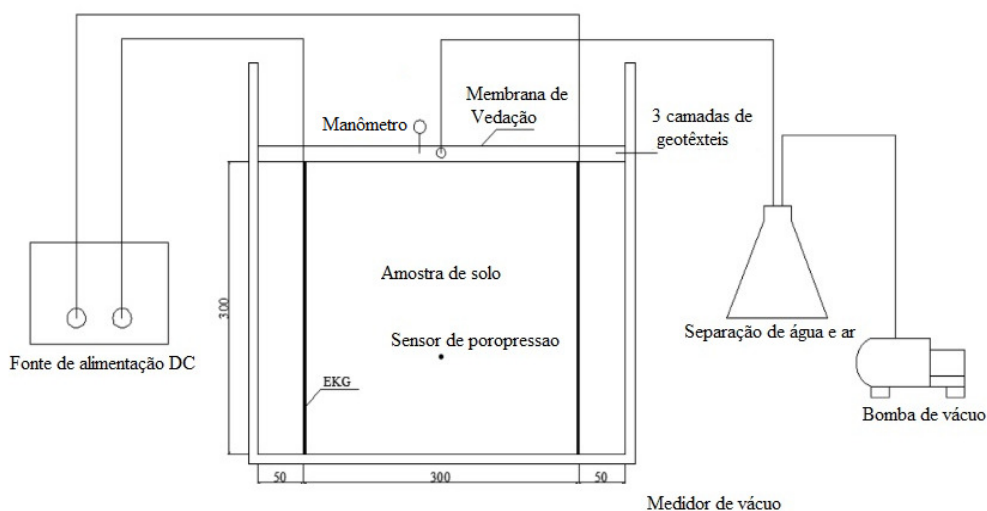


Figura 35 – Configuração da célula para os testes de adensamento eletro-osmótico combinada com precarregamento ao vácuo.

Fonte: Zhang e Hu (2019)

A variação do poropressão em função do tempo nas camadas inferiores (profundidade 200mm) são reportados na Figura 36.

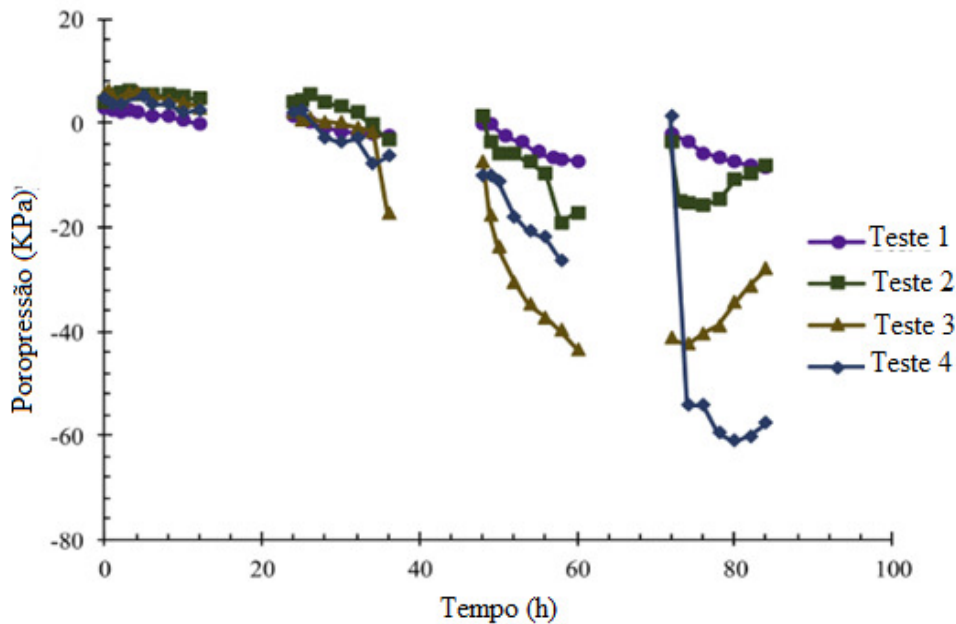


Figura 36 – Variação da poropressão em função do tempo.
Fonte: Zhang e Hu (2019)

Na parte inicial do experimento, a poropressão foi semelhante em cada teste. No entanto, o método combinado (teste 3 e teste 4) induziu poropressões muito mais negativas após 48 horas, consequentemente a poropressão não pode ser transferida eficientemente na caulinita, o que diminuiu a eficiência de remoção da água. Entretanto, o adensamento eletro-osmótico profundo foi eficaz e induziu maior poropressão negativa do que no teste 1 e teste 2.

No método combinado, o efeito da eletro-osmose foi impedido no início para evitar problemas causados pela alta corrente inicial. Sob o campo elétrico aplicado, a água dos poros flui do anodo para o cátodo, enquanto a água dos poros flui para os geossintéticos eletrocinéticos ou drenos verticais pelo efeito da pressão do vácuo. No método combinado, a pressão de vácuo aumenta o fluxo de água perto do cátodo. No entanto, a pressão de vácuo e a eletro-osmose levaram o fluxo de água na direção oposta ao anodo. Devido a este fenômeno no anodo, o volume drenado no método combinado não foi a somatória dos dois processos. Além disso, como o teor de umidade e a condutividade hidráulica perto do anodo diminuíram rapidamente durante o tratamento, o efeito do precarregamento a vácuo foi enfraquecido. O efeito da eletro-osmose gradualmente foi

assumindo o papel principal no método combinado com o decorrer do ensaio. A taxa de drenagem de precarregamento a vácuo no início foi alta, de modo que é desnecessário aplicar o campo elétrico para acelerar o adensamento no início. Então, é adequado iniciar o processo de adensamento eletro-osmótico quando a taxa de drenagem causada por precarregamento a vácuo e adensamento eletro-osmótico sejam semelhantes - Zhang e Hu (2019).

Lamont et al. (2016) estudaram a aplicação dos geossintéticos eletrocinéticos (EKG) na estabilização de taludes. A estabilização de taludes utilizando geossintéticos eletrocinéticos (EKG) é um método de tratamento multicomponente. O tratamento é iniciado pela instalação de um conjunto de eletrodos utilizando geossintéticos eletrocinéticos EKG's, como é mostrado na Figura 37.

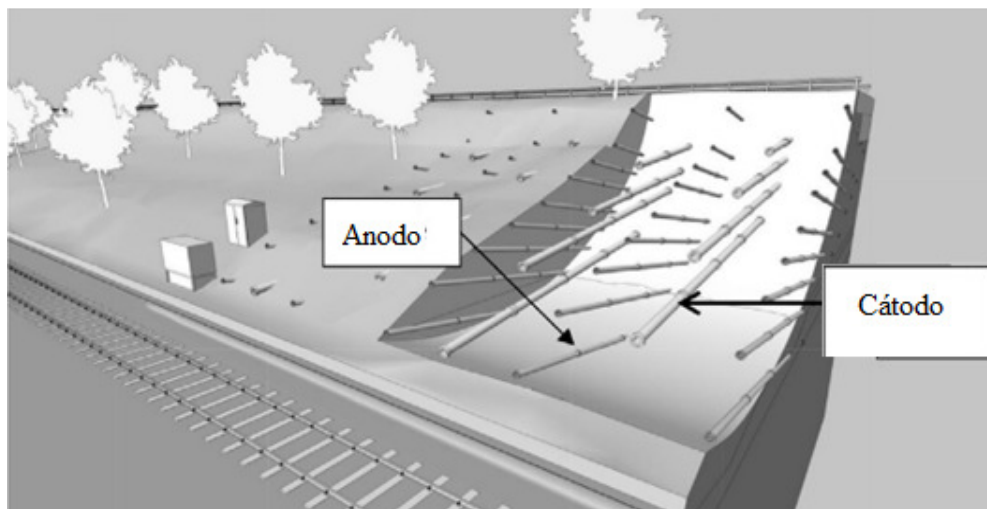


Figura 37 – Estabilização eletrocinética de taludes com anodo, cátodo e drenos.

Fonte: Lamont et al. (2016)

Os EKG correspondentes aos anodos são formados por elementos metálicos porosos através dos quais o fluido pode ser introduzido. Os cátodos geossintéticos contêm elementos de filtração para evitar o bloqueio, eles estão contidos dentro da malha condutora. Uma vez instalados, os anodos e cátodos são conectados a uma fonte de energia (DC) controlada por computador para os períodos de tratamento eletrocinético - Lamont-Black et al. (2016)

A estabilização de taludes utilizando EKG permitiu a conclusão do projeto de estabilização dentro do prazo e sem a necessidade de fechamento de estradas. Além disso, a vegetação que cobre a encosta, incluindo todas as árvores, foram mantidas, como é mostrado na Figura 38.

O uso de EKG's (a eliminação da necessidade de qualquer remoção de resíduos, e ao reduzir a movimentação de veículos de construção) proporcionou uma melhor qualidade do ar e um menor ruído.

O benefício econômico foi uma redução de até 29% no custo em comparação com a seção adjacente do mesmo aterro que tinha sido estabilizado um ano atrás utilizando técnicas convencionais. Segundo os autores, o processo proporcionou uma redução de 48% na quantidade de dióxido de carbono - Lamont-Black et al. (2016).



Figura 38 – Imagens mostrando: (a) equipamento usado para instalação eletrodos EKG, (b) aterro verde pós-estabilização eletrocinética.

Fonte: Lamont et al. (2016)

Zhuang et al. (2014) estudaram o adensamento de lodos utilizando um diferente tipo de geossintético eletrocinético. Segundo os autores, o EKG pode atuar como eletrodos e canais de drenagem no adensamento eletro-osmótico. O material EKG utilizados são apresentados na Figura 39, eles são similares aos drenos verticais pré-fabricados (PVD), com a exceção de que são feitos de polímeros condutores com uma condutividade de $10^3 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. O EKG é de 100 mm de largura e 0.8 mm de espessura. Cada ranhura nos dois lados do EKG é de 30mm de largura ligados por teias finas de 0.8 mm de espessura, como é mostrado na Figura 39.



Figura 39 – EKG utilizado nos ensaios de adensamento, produto patenteado em 2012.

Fonte: Zhuang et al. (2014)

Os autores verificaram que em várias aplicações é possível aumentar a capacidade de carga do lodo seco em 70KPa. Os resultados mostraram que foram necessários apenas 36 dias para reduzir a teor de umidade de 62% para 36%, o que levaria 3 anos para que o adensamento por pré-carregamento atingisse o mesmo efeito para esse caso específico - Zhuang et al. (2014).

O consumo médio de energia para o processo de adensamento eletro-osmótico foi de 5,6 KW.h/m³, que é semelhante ao consumo de energia para o processo de adensamento ao vácuo. No entanto, o preço dos EKG é 10 vezes superior ao PVD. Portanto, o EKG só pode competir com o PVD em projetos de adensamento se o preço do EKG diminuir ou o efeito do adensamento melhorar ainda mais, de modo que o tratamento secundário do solo não seja necessário após o adensamento eletro-osmótico - Zhuang et al. (2014).

Lo et al. (2000) estudaram o processo de fortalecimento de um solo marinho pelo processo de eletrocinese. O estudo foi realizado em Yulchon na costa sudeste da península coreana. O projeto de recuperação foi realizado pelo instituto Hyundai de Tecnologias da Construção. O terreno recuperado seria utilizado para a construção de um porto. Segundo os autores, as técnicas convencionais como o pré-carregamento em combinação com drenos verticais pré-fabricados foram inviáveis pela falta de material de preenchimento disponível em jazidas próximas ao local e o

transporte de material adequado aumentaria sobremaneira os custos do projeto.

No estudo foi utilizada a eletrocinese em combinação com pré-carregamento e utilização de drenos verticais pré-fabricados para o fortalecimento do sedimento de Yulchon. No processo de eletrocinese foi utilizada corrente DC de forma intermitente e o diagrama esquemático do estudo em escala-piloto é mostrado na Figura 40.

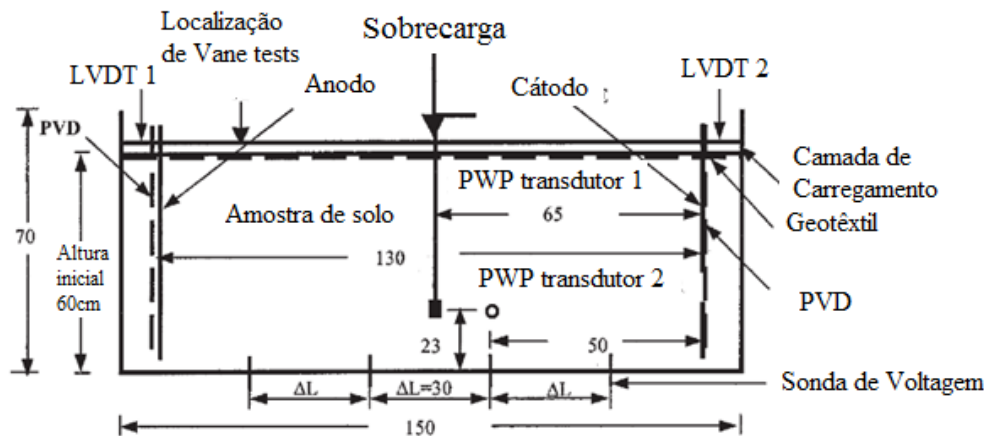


Figura 40 – Diagrama esquemático do tanque e condições de teste. Todas as unidades estão em cm.

Fonte: Lo et al. (2000)

As mudanças da poropressão registrada pelos transdutores PWP1 e 2, localizados no centro do tanque, como mostrado na Figura 40, durante o processo são apresentados na Figura 41.

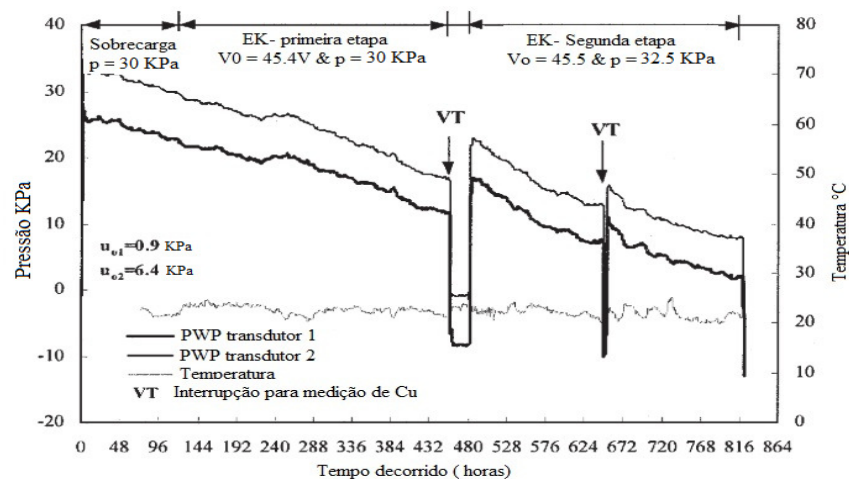


Figura 41 – Variação da poropressão vs tempo durante o decorrer do ensaio.

Fonte: Lo et al. (2000)

As leituras iniciais da poropressão antes do carregamento foram de 0,9 e 6,4 KPa para os transdutores PWP 1 e PWP 2, respectivamente, o que corresponde bem às profundidades dos transdutores PWP. A poropressão registrada imediatamente após o carregamento foram 28 e 35 KPa, correspondendo razoavelmente bem à pressão aplicada de 30 KPa. As mudanças na resistência ao cisalhamento não drenada com o tempo durante todo o período de teste é mostrada na Figura 42. A resistência ao cisalhamento inicial foi de 1 KPa. Durante o processo a resistência ao cisalhamento foi aumentando com o tempo em toda a profundidade devido aos efeitos combinados do adensamento mecânico e eletrocinético - Lo et al. (2000).

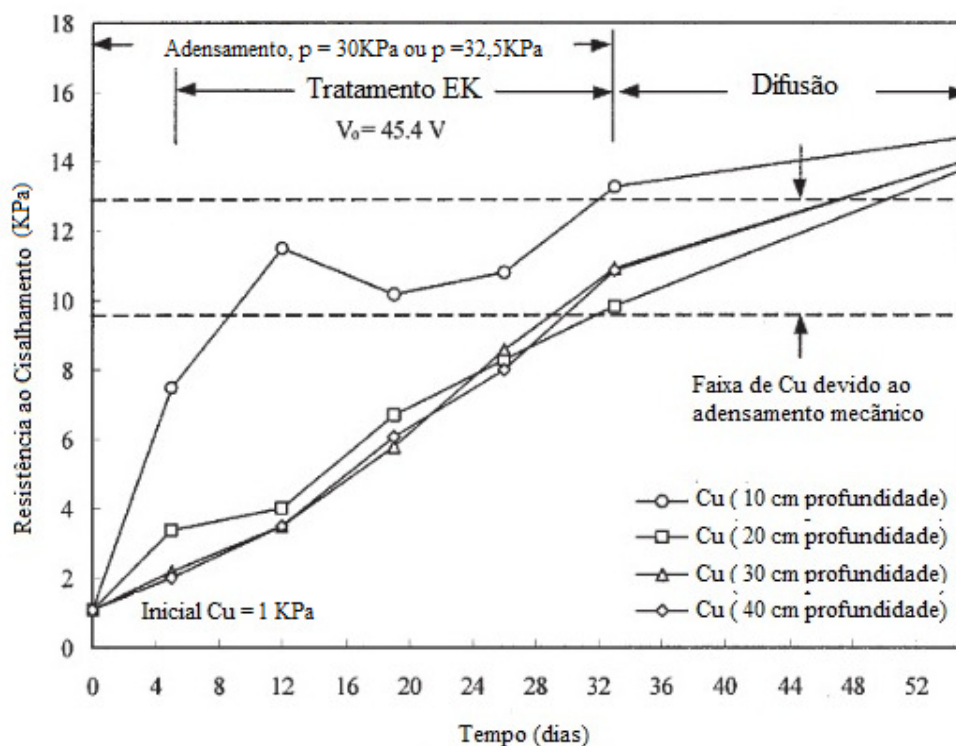


Figura 42 Alterações na resistência ao cisalhamento medidas durante o processo no local mostrado na Figura 40.

Fonte: Lo et al. (2000)

Teste de compressão não confinados foram realizados em amostras recuperadas das áreas do anodo, cátodo e centro. As curvas tensão-deformação desses testes são apresentadas na Figura 43.

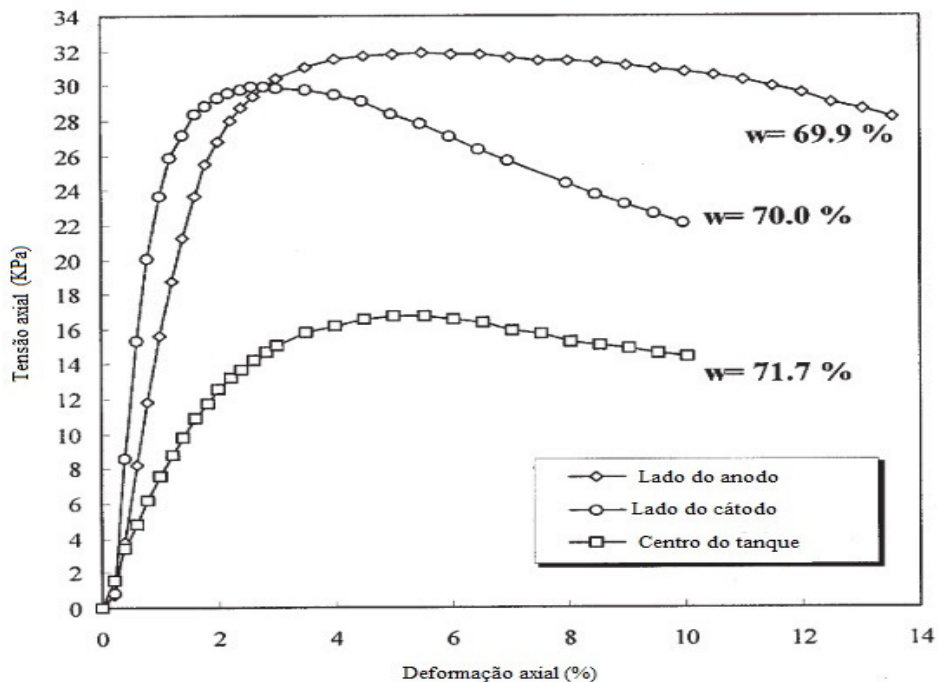


Figura 43 – Resultados de testes de compressão não confinados.
Fonte: Lo et al. (2000)

Não houve mudança na resistência não drenada no centro, porém os testes do centro foram usados como controle para representar o adensamento mecânico. Os autores indicaram que o maior aumento da resistência ocorreu nas proximidades dos eletrodos, indicando o aumento acima da resistência ao cisalhamento medida na amostra do centro.

Após o tratamento, a resistência ao cisalhamento não drenado do solo marinho de alta salinidade aumentou significativamente nas regiões de anodo e cátodo, que constituem 40% do volume do solo testado. Os testes de adensamento indicam que o tratamento eletrocinético aumentou a pressão de pré-adensamento do solo marinho. A taxa de sobre-adensamento desenvolvido estava na faixa de 1,4 a 3,3, nas zonas ao redor dos eletrodos. Em geral, conforme sugerem Lo et al. (2000), o tratamento eletrocinético do solo marinho combinado com o adensamento de pré-carregamento é um método efetivo para aumentar a resistência ao cisalhamento do solo, especialmente nas regiões próximas aos eletrodos.

Lamont-Black et al. (2012) realizaram um programa experimental em um aterro da época Vitoriana para avaliar o uso de geossintéticos eletrocinéticos na estabilização de um aterro ferroviário. A linha ferroviária

escolhida pertence à linha de ligação em South Greenford, no barro londrinense de Ealing, no Reino Unido. O aterro é uma estrutura de aproximadamente 9 m de altura com declives laterais de aproximadamente 22° , como é mostrado na Figura 44. A instalação de instrumentos de monitoramento, principalmente inclinômetros e piezômetros, indicou como instáveis várias seções da encosta, mostrando movimentos de mais de 6mm por mês - Glendinning et al. (2012).



Figura 44 – Condição geral do declive: (a) local antes da instalação dos eletrodos e a fonte de energia. (b) Infiltração na base da encosta.

Fonte: Glendinning et al. (2012)

A análise da estabilidade usando o método do equilíbrio-limite mostrou uma superfície de deslizamento circular crítico consistente com os dados do inclinômetro, e apresentou um fator de segurança de 1,05. Os níveis piezométricos foram determinados a partir das medições feitas em cada um dos eletrodos do cátodo individuais antes do tratamento ativo, como é mostrado na Figura 45.

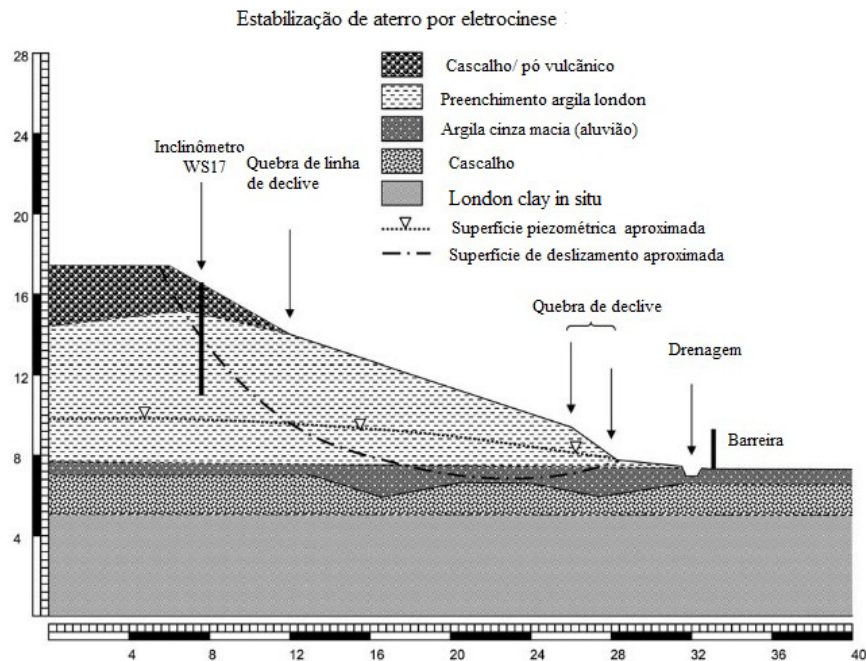


Figura 45 – Seção transversal do aterro. As barras de escala vertical e horizontal em metros.

Fonte: Glendinning et al. (2012)

O projeto de estabilização previa a utilização de grampos como ancoragem do material não identificada com risco de ruptura. Os autores empregaram os EKG's como grampos, o que resultou em um aumento em c' e Φ' . Segundo os autores, os valores medidos dos parâmetros de resistência após a eletrocinese foram superiores aos registrados na literatura, principalmente na zona do anodo. As mudanças foram relacionadas a uma série de fatores relacionados à troca de cátions, cimentação de novos minerais e efeitos de floculação no contorno, conforme sugerem Glendinning et al. (2012). Os testes de EKG para a estabilização de aterros no South Greenford foram considerados um sucesso pois levaram a melhoria significativa do fator de segurança calculados para a inclinação, tanto para curto como longo prazo - Glendinning et al. (2012).

Abdullah e Al-Abadi (2010) estudaram a eletrocinese como uma técnica para fornecer agentes estabilizadores ao solo. Os resultados da estabilização eletrocinética usando íons de Ca^{2+} e K^+ como agentes estabilizadores variam de acordo ao tipo dos íons estabilizantes.

Os ensaios eletrocinéticos foram realizados numa célula composta de três compartimentos: um compartimento anódico, um compartimento do solo e um compartimento catódico. O esquema da célula eletrocinética (EK) é mostrado na Figura 46.

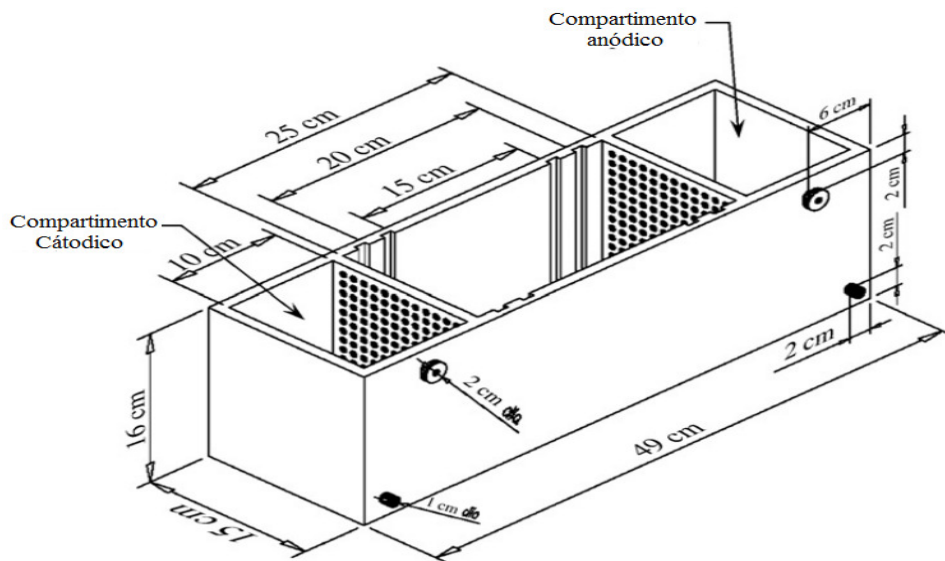


Figura 46 – Célula eletrocinética utilizado para a investigação.
Fonte: Abdullah e Al-Abadi (2010)

A célula pode ser ajustada para acomodar diferentes comprimentos de amostras de solo, basicamente para adequar as condições do teste, como é mostrado na Figura 47.

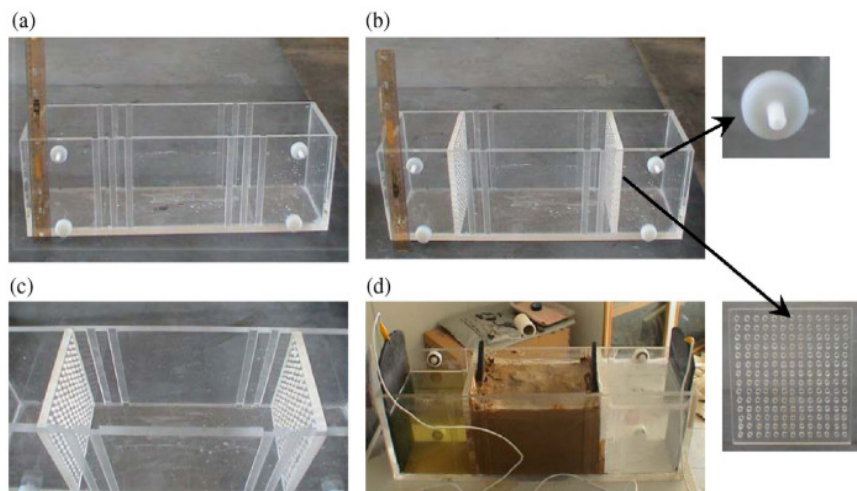


Figura 47 – Montagem dos ensaios. (a) a célula eletrocinética (EK) é capaz de manipular três tamanhos de amostras de solo. (b) e (c) paredes laterais da célula EK perfuradas e (d) execução de um ensaio eletrocinético.

Fonte: Abdullah e Al-Abadi (2010)

O índice de plasticidade do solo natural, que era de 40%, foi reduzido para 32 para o solo estabilizado com Ca^{2+} , e para apenas 8 para solos estabilizados com K^+ . O valor da expansão livre foi reduzido de 14% para o solo natural para 3,1% para solos tratados com Ca^{2+} , e para apenas 0,4% para solos tratados com K^+ , em condições similares de densidade seca e teor de umidade inicial. O ângulo de resistência ao cisalhamento passou de 24° do solo natural a $30,9^\circ$ para o solo tratado com Ca^{2+} , e a 36° para solos tratados com K^+ em condições similares, conforme ilustra a Figura 48

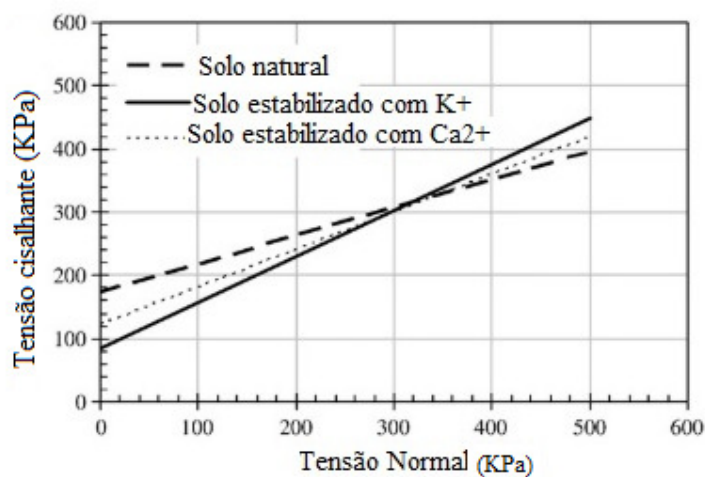


Figura 48 – Envoltórias de Mohr-Coulomb para o solo natural, o solo tratado com Ca^{2+} e o solo tratado com K^+ , obtidos do teste de cisalhamento direto.

Fonte: Abdullah e Al-Abadi (2010)

Os resultados do teste de cisalhamento direto mostram uma diminuição na coesão do solo estabilizado com CEK utilizando íons de potássio, como é esperado, devido à ligação fornecida pelos potássios, tornando as partículas do solo mais grosseiras em tamanho. Os autores concluíram que os processos eletrocinéticos podem ser efetivamente usados para o transporte de agentes estabilizadores catiônicos em solos, mesmo para solos com permeabilidade extremadamente baixa - Abdullah e Al-Abadi (2010).

Chien et al. (2010) estudaram o processo de melhoria de solos por meio de injeção de produtos químicos em um tratamento em que a polaridade era invertida. O processo foi realizado utilizando-se uma célula eletro-osmótica confeccionada com tubos de acrílico de 0,28 m de diâmetro

e 0,33 m de altura, delimitada por placas de acrílico superior e inferior, como é mostrado Figura 49.

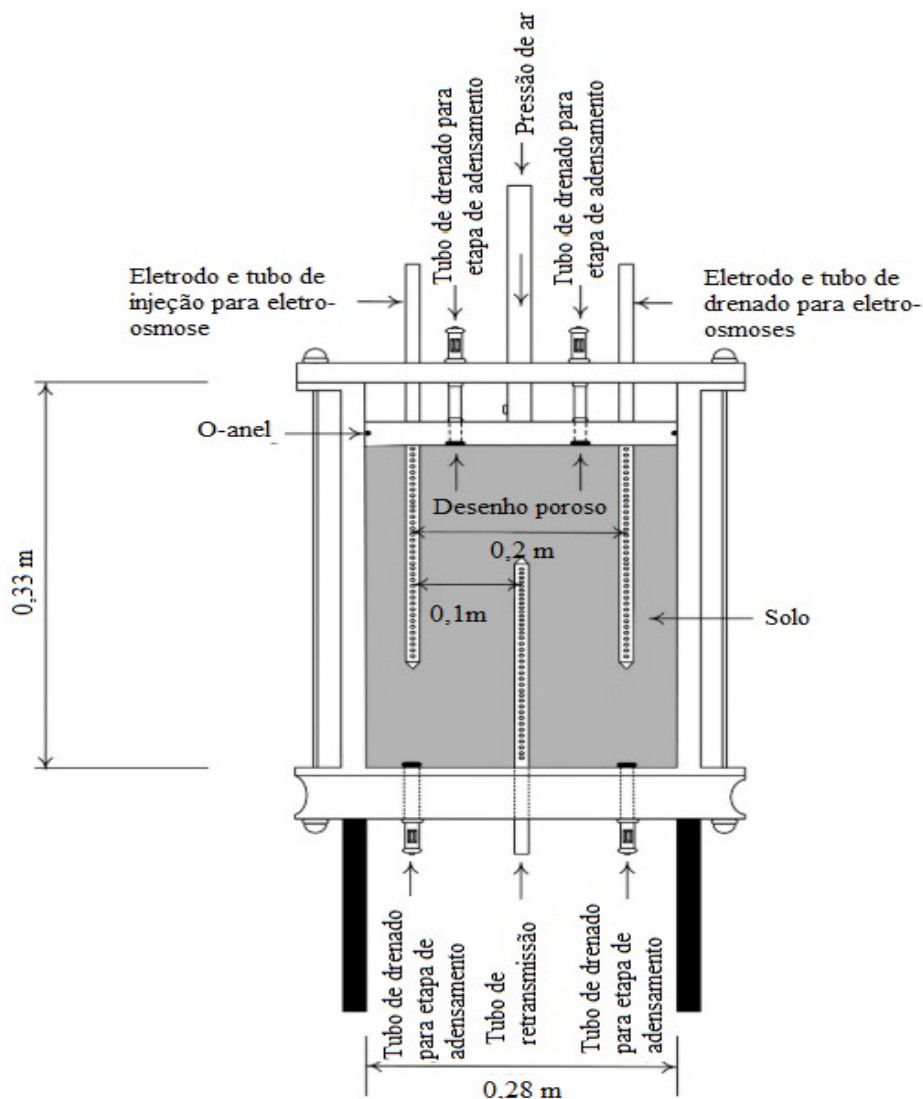


Figura 49 – Configuração esquemática de célula eletro-osmótica.
Fonte: Chien et al. (2010)

O solo usado neste estudo foi obtido de um local com uma profundidade de 3 a 4 m em Taipei. O pH, a capacidade de troca catiônica (CTC) e teor de fração argila foram determinados como sendo 4,9, 26,3 cmol/kg e 12%, respectivamente. Caulinita e illita são os argilominerais presentes na fração argila. O limite de liquidez e o limite de plasticidade são de 46,6% e 30%, respectivamente. Um total de oito teste de eletro-osmose com injeção de soluções químicas foram realizados. Os autores empregaram um tubo de revezamento, que atuava como catodo e como

anodo quando a polaridade era invertida - Chien et al. (2010), conforme mostra a Figura 50.

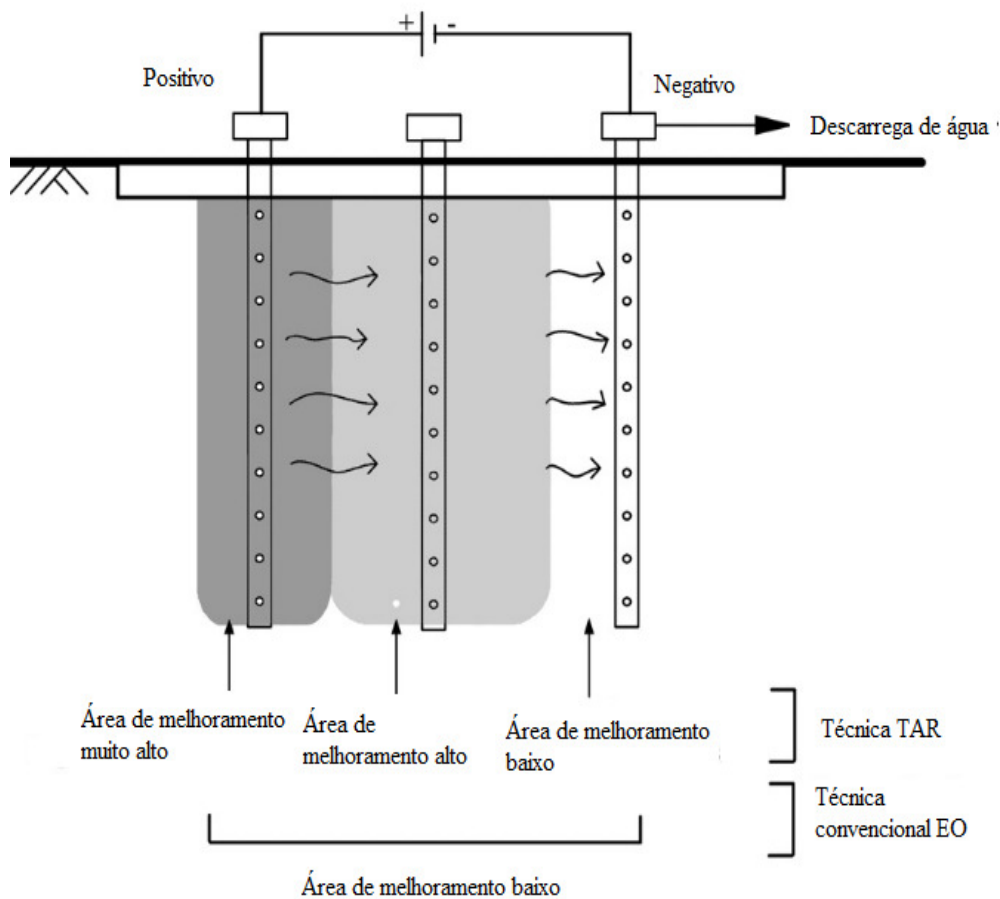


Figura 50 – Comparação entre o tratamento TAR e o tratamento convencional de eletro-osmose (EO).

Fonte: Chien et al. (2010)

A Figura 51 mostras fotos da amostra de solo após tratamento. O aumento na resistência média do mesmo, avaliada qualitativamente, por intermédio do ensaio *fall cone*, foi de 905%.

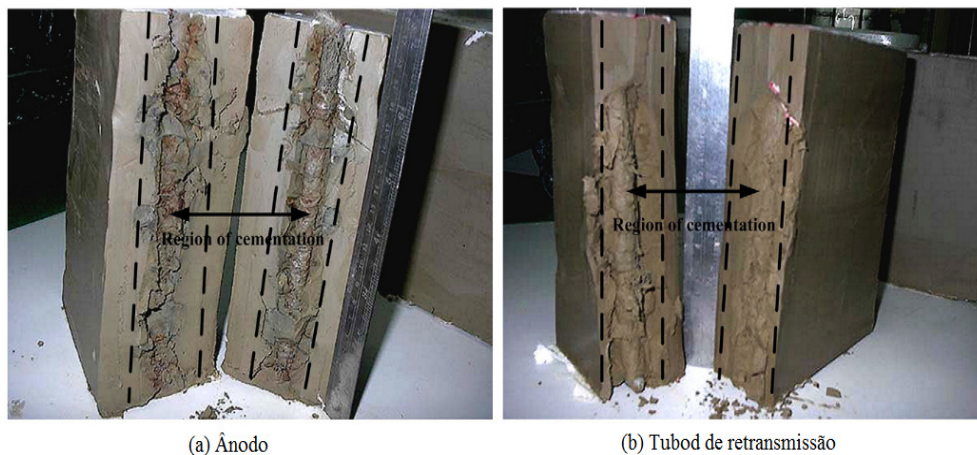


Figura 51 – Fotos das regiões cimentadas: (a) anodo e (b) tubo de revezamento.

Fonte: Chien et al. (2010)

Os autores verificaram que a utilização de um eletrodo de revezamento proporcionou uma maior eficiência no tratamento. Foi constatado ainda que o silicato de sódio é um melhor agente cimentante que o cloreto de cálcio.

Ou et al. (2018) desenvolveram um método para melhorar a resistência de solos argilosos. A célula para o tratamento químico eletro-osmótico (ECT), empregado neste estudo tinha dimensões internas de 350 x 150 x 250 mm. Dois pequenos compartimentos com dimensões internas de 20 x 150 x 170 mm foram utilizadas para injetar as soluções químicas na argila e drenar o fluido durante a eletro-osmose com pressão zero. O conteúdo de Ca^{2+} , valor de pH, teor de umidade, e resistência aferida pelo *CPT* foram medidos em cinco pontos da amostra de argila tratada, como é mostrado na Figura 52.

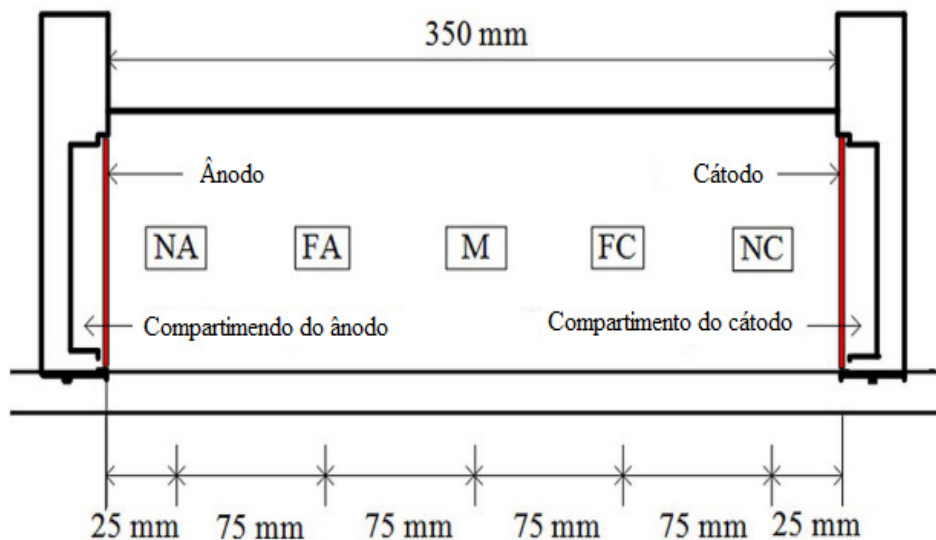


Figura 52 – Célula do tratamento químico eletro-osmótico e localização designada de: Próximo do anodo (NA), longe do anodo (FA), parte do meio (M), longe do cátodo (FC), próximo do cátodo (NC).

Fonte: Ou et al. (2018)

O material utilizado neste estudo foi a caulinita do estado de Geórgia nos Estados Unidos. No decorrer dos ensaios, os eletrodos foram conectados a um dispositivo de alimentação e um medidor de corrente que foi usado para medir a variação da corrente. As amostras foram preparadas aplicando uma tensão axial de 15KPa durante 1 dia e depois 30KPa durante 3 dias. Durante os testes de ECT, a tensão axial aplicada permaneceu constante em 30KPa.

As variações do teor de umidade indicam que o valor foi menor do que a condição inicial (51%) do NA (próximo do anodo), para NC (próximo do cátodo) depois do tratamento com 4MC48 (teste com injeção de solução 4 molares de CaCl_2 por 48 horas) e 4MC72 (teste com injeção de solução 4 molares de CaCl_2 por 72H), e a diminuição máxima (35-40%) ocorreu perto do NA (próximo do anodo). Além disso, o teor de umidade no 4MC48 e 4MC72 foi semelhante para área de FA (longo do anodo) para NC (perto do cátodo), como é mostrado na Figura 53.

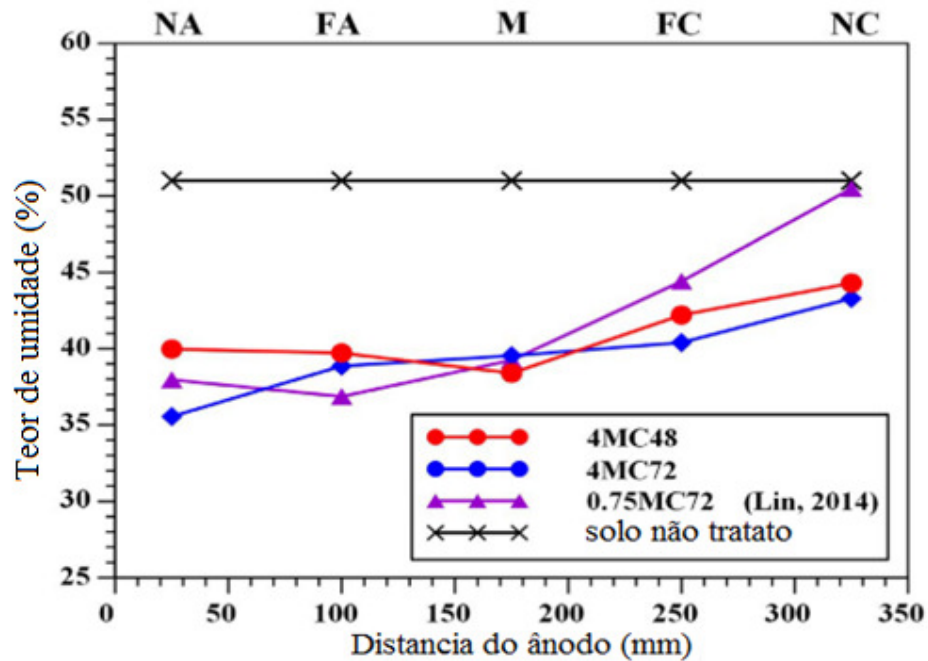


Figura 53 – Variação do conteúdo de água nos testes.
Fonte: Ou et al. (2018)

A Figura 54 mostra os resultados da resistência de ponta das amostras após o tratamento. Nas amostras em que o tratamento foi realizado com a adição de água deionizada, a resistência do cone aumentou de 0,6 para 1,0 MPa no NC, mas diminuiu ligeiramente para 0,15 MPa no FC.

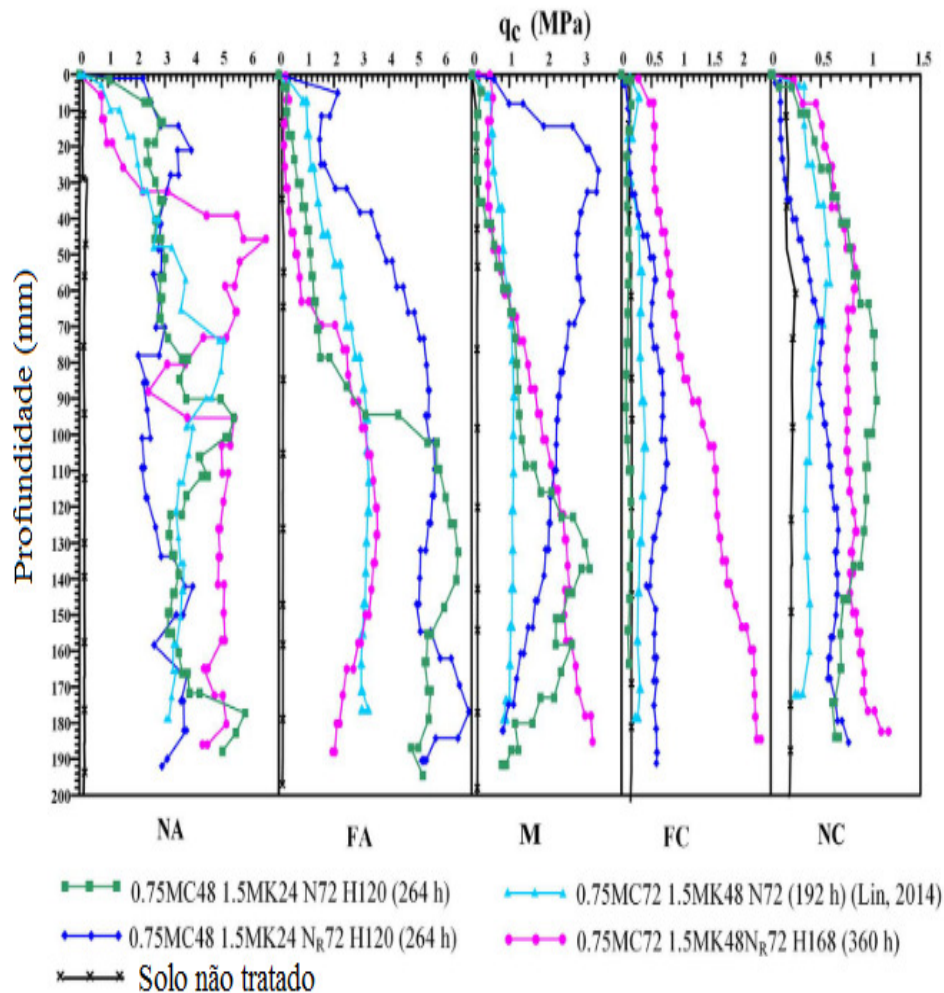


Figura 54 – Perfil da resistência CPT nos testes.

Fonte: Ou et al. (2018)

A eficiência do processo foi melhor nos ensaios realizados com a injeção de uma solução de CaCl_2 1,5 M por 72 horas, seguido por uma solução de KOH 1,5M por 48 horas, uma solução de silicato de sódio fresco por 72 horas e finalmente injetada água deionizada por 168 horas. A resistência do cone após o tratamento atingiu o intervalo de 1 a 5 MPa.

Jayasekera 2015 estudou os efeitos do processo eletrocinético nas características de resistência de um solo mole de origem aluvial (Solo S1) e de um solo basáltico (solo S2), oriundos da Província de Victoria na Austrália. Os solos foram coletados em uma profundidade de 0,3m e 1,2m, respectivamente.

A Tabela 1 apresenta as propriedades índices e de engenharia dos solos estudados em seu estado natural - Jayasekera (2015a), Jayasekera (2015b).

Tabela 1 – Propriedade físicas originais do solo S1 e S2.

Características	Solo S1	Solo S2
Classificação unificado do solo	ML	CH
Classificação textura	Limo silte	Argila pesada
Conteúdo de argila %	18 ± 6	41 ± 4
Conteúdo de água in situ % (base seca)	25 ± 5	52 ± 5
Massa específica in situ (kg/m^3)	1500 ± 23	1650 ± 37
Grão de saturação in situ (%)	-----	80 ± 5
Limite de liquidez (LL)	30 ± 3	72 ± 4
Limite de plasticidade (LL)	23 ± 2	34 ± 3
Índice de plasticidade (IP)	7 ± 2	38 ± 2
Resistência a compressão (kN/m^2)	38 ± 3	97 ± 3.5
Condutividade Hidráulica (cm/s)	$2,3 \times 10^{-6}$	$4,7 \times 10^{-7}$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O programa experimental de melhoria de solos foi conduzido no equipamento visto na Figura 55. Nos ensaios, a camada de solo possuía aproximadamente 12cm de espessura e os eletrodos de aço empregados possuíam 25 cm de diâmetro.

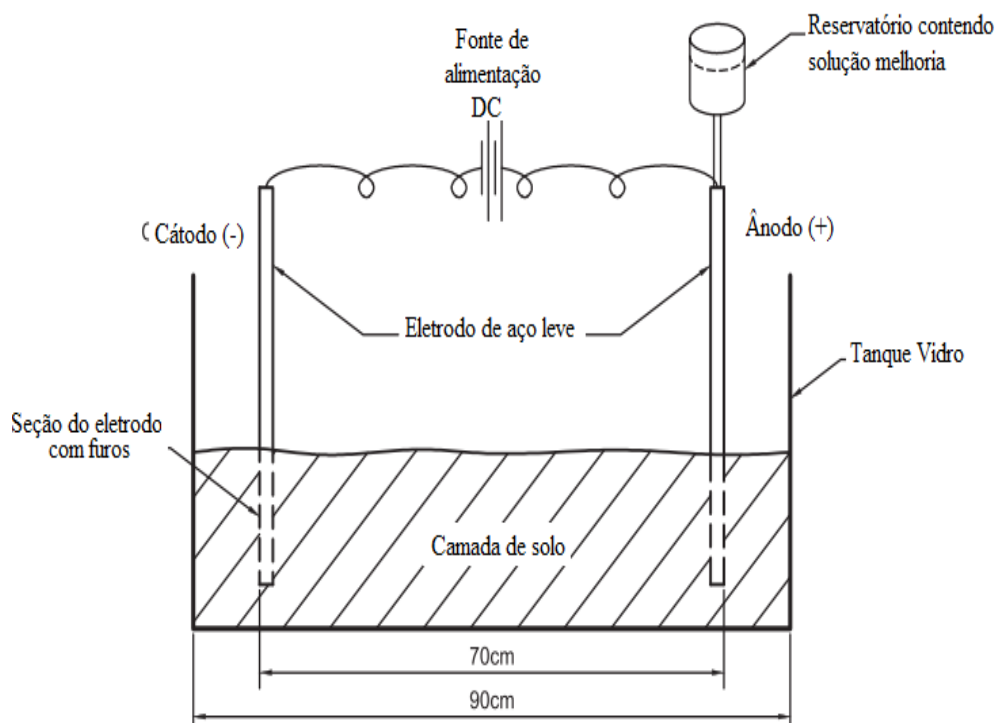


Figura 55 – Esquema do laboratório criado para o tratamento eletrocinético do solo.

Fonte: Jayasekera (2015a)

O autor verificou que houve um aumento significativo da resistência por meio da aplicação do campo elétrico. A Figura 56 mostra que a resistência em ambos os solos aumenta com a redução do teor de umidade proporcionada pela drenagem eletro-osmótica. No entanto, o autor não verificou uma relação direta do aumento da resistência com o acréscimo do gradiente de tensão.

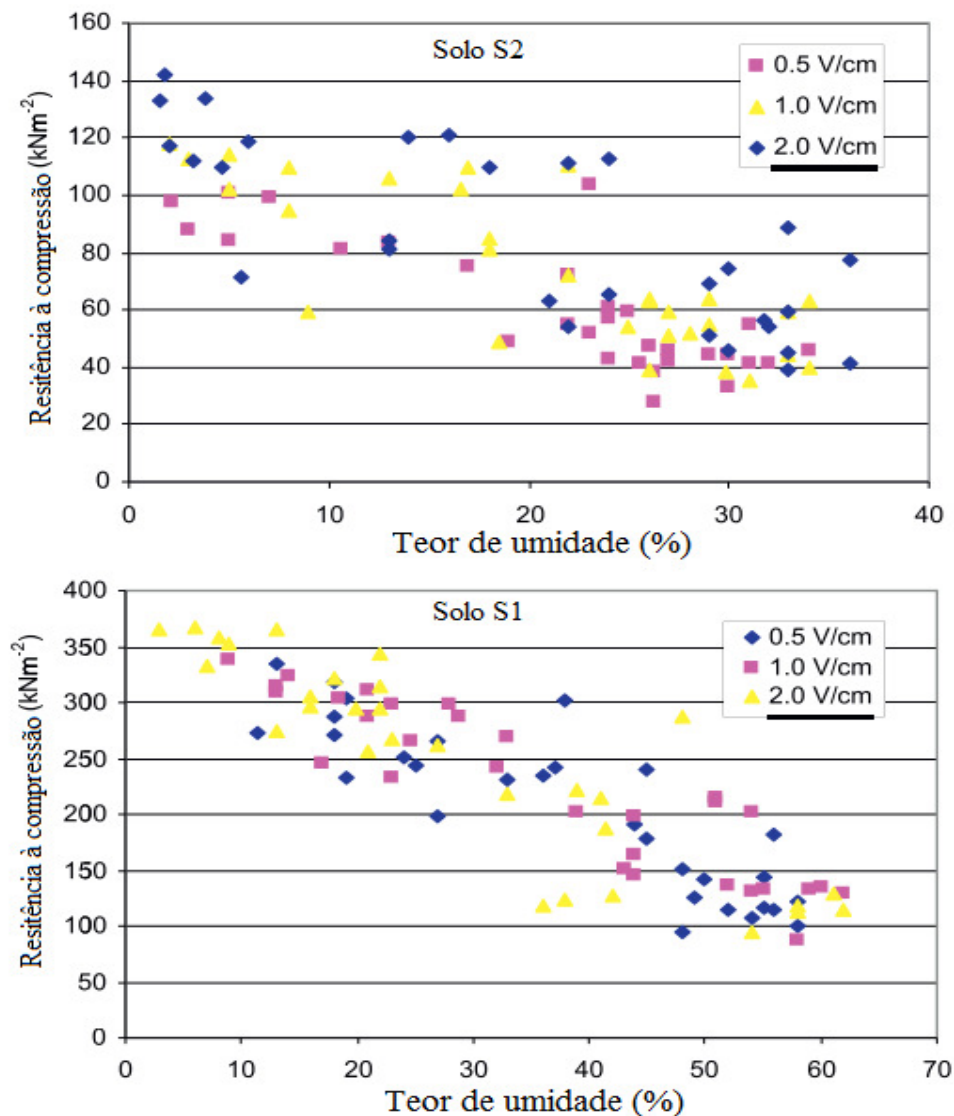


Figura 56 – Relação de resistência à compressão e teor de água para solo tratado com EK.

Fonte: Jayasekera (2015a)

Wu e Hu (2014) realizaram estudos de laboratório em amostras de bentonita sódica oriunda da Província de Hebei na China, utilizando eletrodos de cobre, ferro e grafite para investigar a mudança do arranjo estrutural e da composição química antes e após do processo de estabilização eletro-osmótica. As propriedades índices, físico-químicas e composição química da bentonita sódica são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades geotécnicas básicas e composição química da bentonita sódica.

Propriedades	Valor
Propriedades geoquímicas	
Gravidade específica (Gs)	2,625
Conteúdo de água inicial, w (%)	1,33
Limite de liquidez LL (%)	155
Limite de plasticidade LP (%)	31
Índice de plasticidade IP (%)	124
Área específica da superfície S (m ² /g)	33,89
Expansão livre (%)	540
Capacidade de troca de cátions, CEC (meq /100g sólido)	40,03
pH (após saturação com água deionizada)	9,4
Composição química (percentagem em peso)	
SiO ₂	68,2
Al ₂ O ₃	15,1
CaO	4,2
MgO	3,8
Fe ₂ O ₃	3,1
Na ₂ O	2,9
K ₂ O	1,6
SO ₃	0,4
TiO ₂	0,4
Cl	0,008

Fonte: Wu e Hu (2014)

A fim de avaliar o processo de melhoria eletrocinética, com diferentes tipos de eletrodos, os autores buscaram analisar a variação dos limites de Atterberg e a expansão livre do solo em amostras coletadas nas proximidades ao anodo. Os resultados do programa experimental estão dispostos Tabela 3.

Tabela 3 – Limite de Atterberg, índice de plasticidade e a taxa de expansão livre das amostras de argila bentonítica próxima ao anodo antes e depois da estabilização eletro-osmótica.

Tip o de eletrodo s	Propriedades geotécnicas do solo							
	Limite liquidez (%)		Limite plasticidade (%)		Índice plasticidade (%)		Taxa expansão livre	
	Ante s	Depoi s	Ante s	Depoi s	Ante s	Depoi s	Ante s	Depoi s
Cobre	155	108,8	31	59	124	49,8	540	110
Ferro	155	111,7	31	51,8	124	59,9	540	140
Grafite	155	144,3	31	44,9	124	99,4	540	340

Fonte: Fonte: Wu e Hu (2014)

Após a estabilização eletro-osmótica, o limite de liquidez diminuiu enquanto o limite de plasticidade do material aumentou, um indicativo da capacidade de absorção de água da bentonita foi reduzida. Os autores também verificaram que as maiores variações nas propriedades índices foram obtidas quando da utilização de eletrodos de cobre e ferro, respectivamente. Os autores não observaram grandes mudanças nas propriedades quando eletrodos de grafite foram empregados.

5 DESENVOLVIMENTOS DOS ELETRODOS DE POLÍMEROS

No decorrer da presente pesquisa, buscou-se desenvolver eletrodos poliméricos por meio de três procedimentos distintos.

O primeiro procedimento envolveu a sintetização de óxido de cobre em escala nanométrica. O óxido de cobre foi caracterizado para garantir sua pureza, e em seguida foi misturado com polímeros para obter os eletrodos.

O segundo procedimento envolveu a síntese do cobre puro em escala nanométrica. O procedimento foi realizado por meio da redução do óxido de cobre com carbono num ambiente fechado e submetido a altas temperaturas. O cobre puro nanométrico foi caracterizado e, em seguida, misturado com polímeros para obter os eletrodos.

O terceiro procedimento empregou ligas comerciais obtidas a partir de uma mistura de cobre e zinco. Os filamentos foram incorporados a uma matriz polimérica para a obtenção dos eletrodos.

Nos dois primeiros procedimentos empregou-se o processo Sol-Gel. Este processo tem possibilitado a produção de materiais de grande interesse, principalmente pela possibilidade de controlar o tamanho da partícula e superfície específica, que por outros métodos seriam difíceis ou impossíveis de obter - Sagadevan et al. (2017), Pierre e Bernard-lyon (1997), O'Brien et al. (2011). O processo tem possibilitado a fabricação de diversos produtos tais como fibras mono e multicamadas, membranas porosas e nanomateriais de alta pureza

O processo Sol-Gel envolve a produção de uma suspensão de um sólido, uma fase líquida chamada de Sol, seguido do processo de remoção do líquido. A palavra sol é empregada para definir uma dispersão estável de partículas coloidais em um fluido, enquanto o gel é o resultado estrutural rígido dessas partículas coloidais. Assim, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que ocorre com a alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão, como é mostrado na Figura 57.



Figura 57 – Processo Sol-Gel e seus produtos

Fonte: (<https://pt.slideshare.net/labcat/cap7preparacao-de-catalisadores7pdf-presentation>).

5.1 Reativos Utilizados

Os reagentes utilizados para a síntese dos óxidos e metais nanoestruturados para serem utilizados na fabricação de eletrodos poliméricos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Reagentes utilizados no desenvolvimento do material para os eletrodos.

Nome	Formula	Grão pureza
Nitrato de Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P.A
Álcool polivinílico (PVA)	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_X$	P.A
Hidróxido de amônio	NH_4OH	P.A
Ácido clorídrico	HCl	ACS reagente
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	P.A/ACS
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	P.A/ Anhydrous
Ácido dodecil benzeno sulfônico	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$	$\geq 95\%$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2016.

5.2 Desenvolvimento de materiais inovadores

A fabricação de eletrodos que tenham uma alta resistência aos processos corrosivos que são influenciados pelas características, tais como pH, salinidade, tipo de fluido e outros que os solos apresentam, geram o desafio para o desenvolvimento de materiais inovadores que apresentem características especiais que diminuam os impactos dos processos corrosivos que são gerados no processo eletrocinese durante a interação entre os eletrodos e o solo.

5.2.1 Síntese de Óxido de Cobre

Para sintetizar o óxido de cobre em escala nanométrica foram feitas três amostras com diferente porcentagem de cobre (i.e., 10%, 25% e 50%). A síntese foi realizada utilizando-se como precursor do óxido o nitrato de cobre e como a matriz de crescimento das partículas o álcool polivinílico (PVA).

As três amostras foram confeccionadas seguindo o mesmo procedimento. Na primeira etapa o PVA foi dissolvido em água destilada a temperatura constante de 100°C. A relação entre água e PVA foi de 1 mol para 12 moles respectivamente, e agitada constantemente para garantir a dissolução do PVA e a formação de uma solução viscosa transparente.

Após a formação da solução viscosa, foi adicionado o nitrato de cobre em relação de 1mol de nitrato para 4,257 moles de PVA sobre a solução em agitação constante para garantir uma boa dispersão das partículas. Logo após a dissolução do nitrato, foi adicionado 1mL de hidróxido de amônio e a mistura foi mantida nas mesmas condições por 24 horas, para garantir o crescimento das nanopartículas de óxido de cobre sobre a matriz da rede polimérica.

Após a formação do gel pela evaporação da água, a amostra foi calcinada a 700°C durante 2 horas, para eliminar a matriz polimérica e obter o óxido em pó. O óxido obtido na síntese foi caracterizado pelas técnicas de microscopia eletrônica de

Varredura (MEV), difração de raios-X (DR-X), para estudo de sua estrutura e pureza. A Figura 58 mostra a sequência da síntese do óxido de cobre nanométrico.

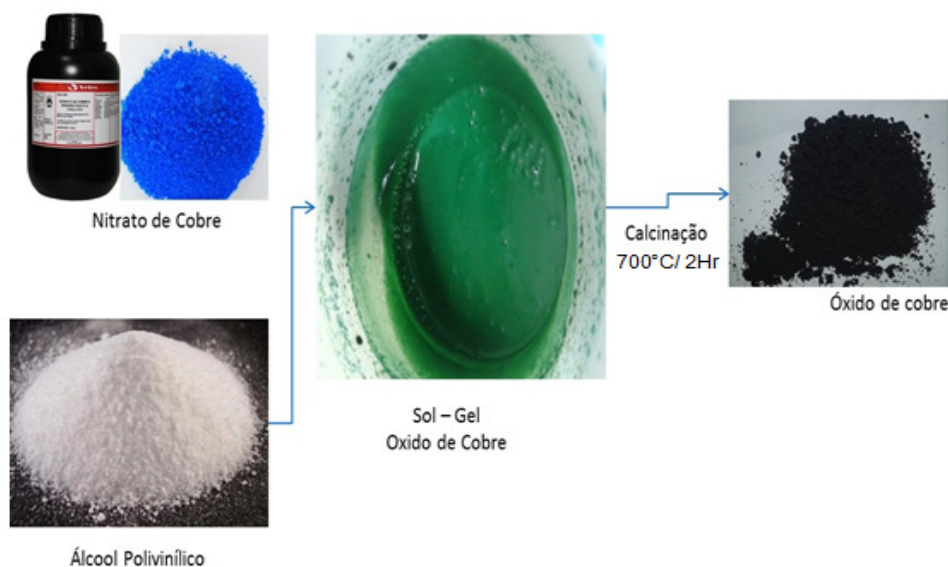


Figura 58 – Sequência da síntese de nanopartículas de óxido de cobre.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

5.2.2 Síntese de Cobre Nanométrico

Para síntese do cobre nanométrico, foi utilizada a mesma metodologia da produção do óxido de cobre em pó. Pelo tratamento térmico de redução foi obtido cobre puro nanométrico empregando-se a metodologia descrita a seguir.

O óxido de cobre, que é um pó de cor preta, foi desagregado num almofariz de ágata para desagregar partículas.

A amostra foi colocada num recipiente de aço aberto sobre uma camada de carbono triturado. No decorrer do processo, o conjunto esteve contido num recipiente maior de aço que foi fechado hermeticamente para garantir um ambiente sem oxigênio. Em seguida, o conjunto foi colocado no forno a 500°C, por 1 hora, para reduzir o óxido de cobre a cobre puro, utilizando-se como redutor o carbono.

Decorrido o intervalo de tempo, o recipiente foi retirado do forno e deixado resfriar à temperatura ambiente. Em seguida, o cobre puro, que é um pó de cor vermelho, visto na Figura 59, foi retirado e guardado num

recipiente hermético para ser caracterizado pelas técnicas de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e difração de raios-X (DR-X), para estudo de sua estrutura e pureza

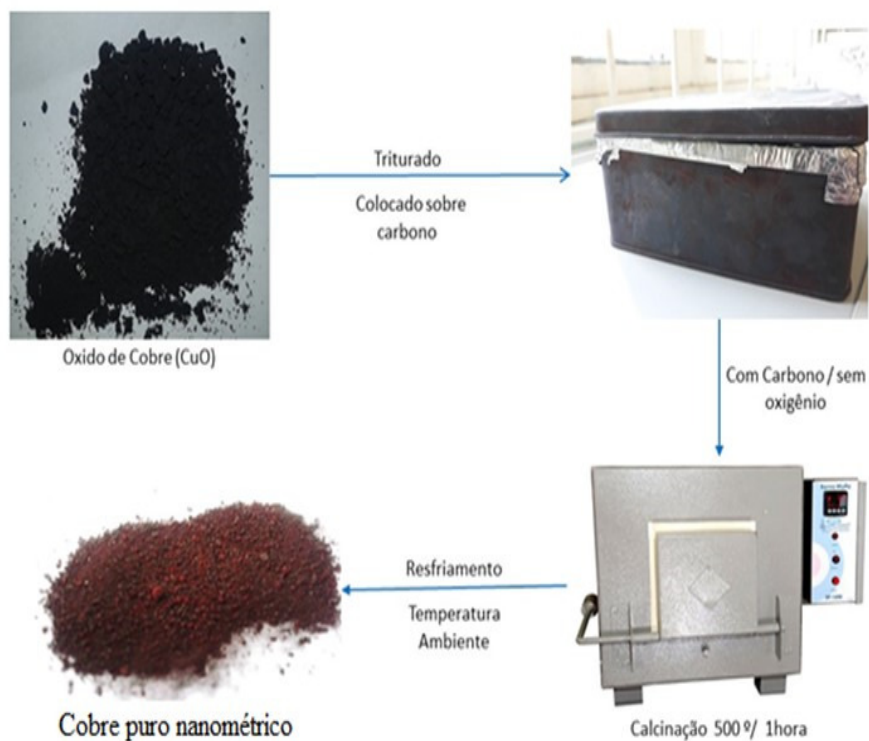


Figura 59 – Sequência da síntese de nanopartículas de cobre puro nanométrico.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

5.2.3 Síntese de polianilina

Para incrementar a condutividade do compósito foi proposto o emprego de um polímero condutor intrínseco como a polianilina

A síntese da polianilina foi realizada por intermédio de três procedimentos distintos: a síntese em emulsão, a polimerização *in situ* e a polimerização com ácido forte.

Na síntese por emulsão, foram adicionados 0,9 mL de anilina a um vaso de precipitados contendo 100mL de tolueno. No decorrer do processo, o sistema esteve num recipiente de gelo e sob agitação mecânica constante à temperatura de 0°C.

Em um segundo recipiente adicionaram-se 3,27mL do ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) com 25mL de tolueno e procedeu-se o processo de agitação até que se obtivesse uma boa mistura. Em seguida,

foi adicionada lentamente a solução sobre o primeiro sistema por um intervalo de 30 minutos. Finalmente, adicionou-se a solução aquosa oxidante, obtida pela mistura de 2,25g de persulfato de amônio e 10 mL de água deionizada. O sistema da reação foi mantido sob agitação constante a uma temperatura entre 0° e 5°C no decorrer de 8 horas. Decorrido este intervalo, a emulsão foi retirada do recipiente com gelo e adicionou-se metanol e procedeu-se nova agitação. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com metanol para eliminar o excesso de ácido dopante ou resíduos do agente oxidante. O composto obtido é de cor verde escura que foi secado a vácuo por 24 horas e posteriormente triturado e armazenado num recipiente fechado.

Na polimerização ácida foi utilizado o ácido clorídrico (HCl). O procedimento consistiu em adicionar 60 mL de HCl num vaso de precipitado contendo 6mL de anilina. O sistema foi colocado num recipiente de gelo sob agitação constante durante 30 minutos. Separadamente foram dissolvidos 18g de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) em 240 mL de HCl, e agitando-se constantemente a mistura para garantir a completa dissolução. Finalmente a solução foi adicionada lentamente ao sistema inicial e mantido sob agitação constante por um período de 6h, em que foi constatada a variação da coloração que inicialmente era vinho, depois roxo e finalmente um azul, iniciando-se a formação de um precipitado de cor escura. A solução foi retirada e filtrada a vácuo e lavada com uma solução de 1mol/L de HCl, para retirar o restante do agente oxidante. O composto obtido de cor verde-escura foi secado a vácuo por 48 horas. Em seguida o composto foi triturado e armazenado em um recipiente fechado. Na Figura 60, é apresentado o esquema da síntese da polianilina pelos métodos de emulsão e polimerização ácida.

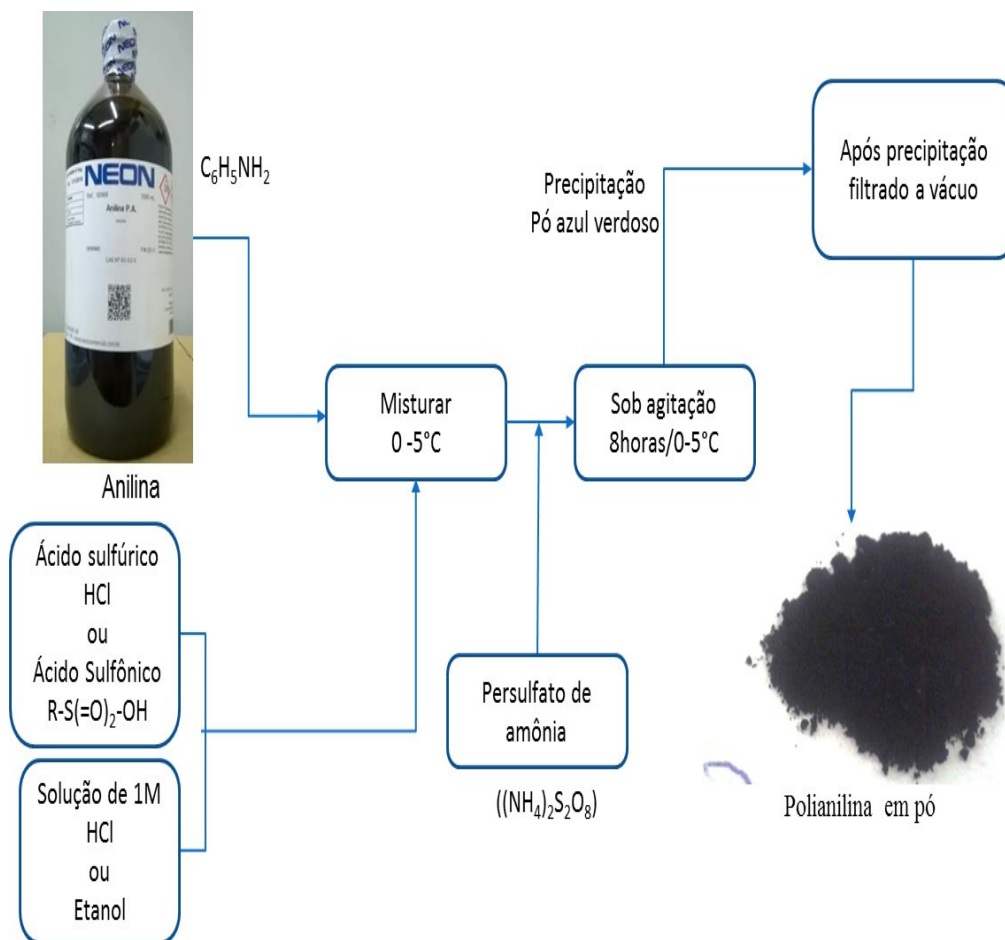


Figura 60 – Sequência da síntese da polianilina um polímero condutor.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Na polimerização “*in situ*”, 100g de resina epóxi (BB 2004 / Redelease) foram dissolvidas em 100mL de tolueno (Vetec, grau PA), sob agitação constante e à temperatura entre 0° e 5°C durante 20 minutos. Em seguida adicionaram-se 10mL de anilina e 100mL de HCl, e manteve-se a mistura durante 2 horas. Separadamente foram dissolvidos 20g de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) em 200 mL de tolueno. Finalmente a solução foi adicionada à solução inicial sob agitação e manteve-se a mistura por 6 horas. Decorrido este intervalo, a solução foi inspecionada para garantir a não existência de aglomerados ou precipitados. A solução final apresentou uma coloração verde-escura de aparência viscosa, que seria o polímero condutor.

5.2.4 Utilização de Fios Metal

O quarto procedimento empregou filamentos metálicos a fim de garantir um caminho contínuo por onde a eletricidade possa ser transmitida através da matriz do polímero. Procuraram-se no mercado filamentos com boa condutividade elétrica, baixo custo e de fácil aquisição. Entre os diversos tipos de fios comerciais, foi escolhido o fio de latão que é uma liga metálica constituído por 85% de cobre e 15% de zinco em peso, respectivamente. Os fios utilizados foram comprados em embalagem de 13g da marca Limppano, a um custo de R\$ 4.90 por unidade, como é mostrado na Figura 61



Figura 61 – Fios de latão comerciais em embalagem de 13g.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

5.3 Processo de fabricação dos eletrodos

O processo de fabricação dos eletrodos consiste em duas etapas. Na primeira etapa foram fabricados eletrodos em tamanhos pequenos, com o objetivo de ter uma maior facilidade para sua caracterização e análise. Nesta etapa foram utilizados dois tipos de polímeros (polietileno de alta densidade e resina epóxi), misturados em diversas porcentagens com os materiais inovadores. Os polímeros proporcionam aos eletrodos a matriz

estrutural e os materiais inovadores as propriedades condutoras, como é apresentado nos seguintes itens.

Na segunda etapa do processo serão fabricados os eletrodos em escala laboratorial que serão utilizados nos testes de eletrocinese. Nesta etapa será escolhido o eletrodo que apresentar os melhores resultados nas caracterizações realizadas na primeira etapa.

5.3.1 Fabricação de eletrodos com óxido de cobre

Os primeiros eletrodos foram confeccionados a partir de uma mistura de 80% de óxido de cobre e 20% de polietileno (HDPE) em peso. A mistura foi realizada em um cadinho de cerâmica, onde foi fundido os pellets de polietileno a uma temperatura de 150°C. Em seguida, o óxido de cobre foi adicionado e misturado manualmente, tomando-se o cuidado de manter a temperatura constante. Em seguida, a mistura foi colocada num molde e deixada resfriar à temperatura ambiente para endurecer, como é mostrado na Figura 62.



Figura 62 – Amostra com 80% de óxido de cobre e 20% de HDPE, no processo de desenvolvimento dos eletrodos poliméricos.

Fonte: Acervo pessoal, 2016.

5.3.2 Fabricação de Eletrodos com Cobre Puro Nanométrico

Os eletrodos que utilizaram cobre puro foram confeccionados com dois tipos de polímeros, o polietileno (HDPE) e a resina epóxi. Com o

polietileno foram feitas duas amostras, a primeira com 50% em cobre puro e 50% de polietileno e a segunda com 65% cobre puro e 35% de polietileno, em porcentagem e em peso, respectivamente.

O processo de mistura foi feito num cadinho de cerâmica onde o polietileno foi fundido à temperatura de 150 °C e, em seguida, o pó de cobre nanométrico foi adicionado e misturado manualmente, mantendo-se a temperatura constante. Ao final do processo, o material resultante foi colocado num molde e deixado resfriar à temperatura ambiente. Os eletrodos podem ser vistos na Figura 63.

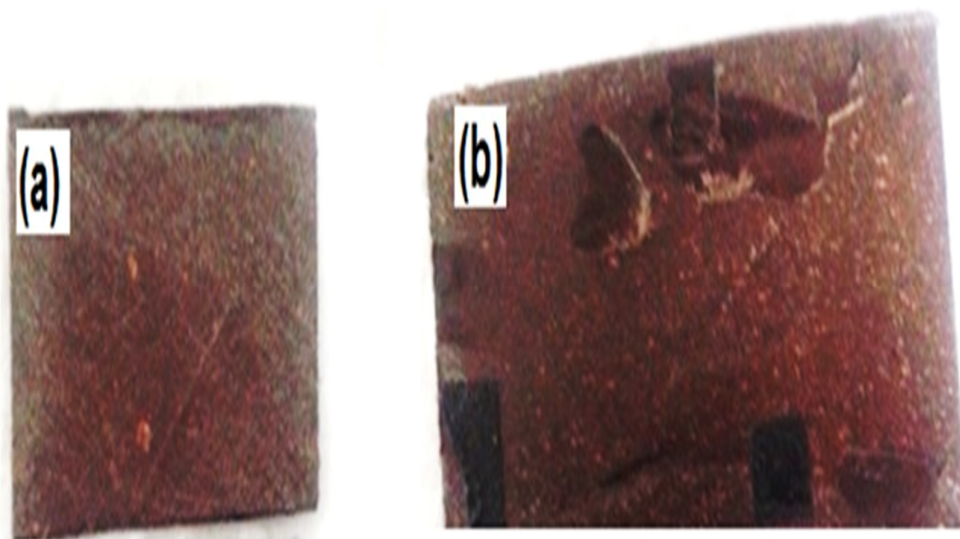


Figura 63 – Amostras com pó de cobre puro nanométrico e polímeros: (a) amostra com 50% de pó de cobre e 50% de polietileno. (b) amostra com 65% de pó de cobre e 35% de polietileno.

Fonte: Acervo pessoal, 2016.

Com a resina epóxi foram feitas duas amostras: a primeira com 50% de cobre nanométrico e 50% de resina epóxi, e a segunda com 65% de cobre nanométrico e 35% de resina epóxi, em porcentagem em peso, respectivamente. O processo de fabricação teve início misturando-se a resina epóxi com seu endurecedor numa relação de 2/1 em peso, respectivamente. Em seguida, misturou-se a resina em um molde com o pó de cobre e o material resultante foi deixado para curar por um período de 48 horas. Decorrido este intervalo, o eletrodo foi retirado do molde e o material resultante pode ser visto na Figura 64.

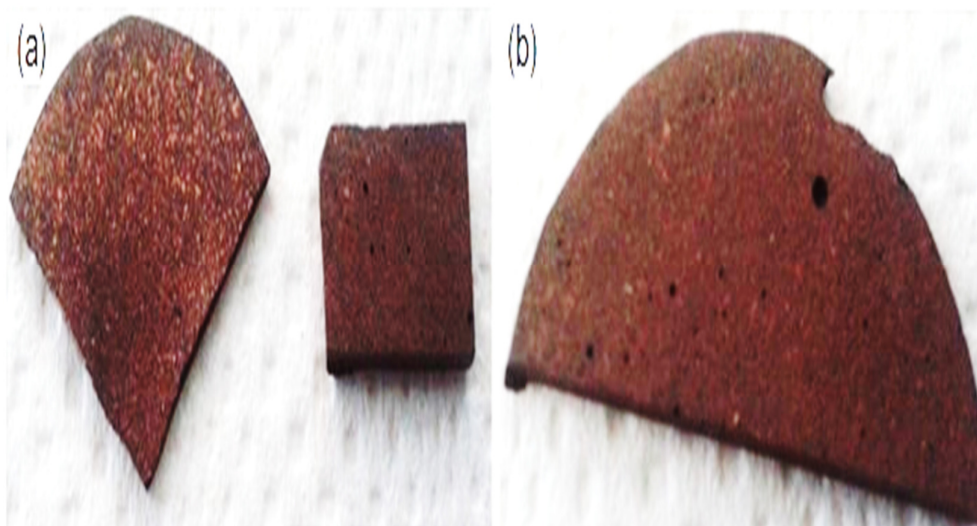


Figura 64 – Amostras com pó de cobre puro nanométrico e polímeros: (a) amostra com 50% de pó de cobre e 50% de resina epóxi. (b) amostra com 65% de pó de cobre e 35% de resina epóxi. Fonte: Acervo pessoal, 2016.

5.3.3 Fabricação de Eletrodos com Polianilina

No caso da polianilina, foram confeccionadas quatro amostras que foram misturadas com cobre nanométrico e resina epóxi. Para todas as amostras foi utilizada resina epóxi 2004 BB (marca Redelease) e seu endurecedor epóxi 3154 BB (marca Redelease) numa proporção de 2/1 em peso. Na primeira amostra foram misturados 25% de polianilina e 75% de resina epóxi. Na segunda amostra, foram misturados 18% de polianilina e 30% de cobre com 52% de resina epóxi. Na terceira amostra, foram misturados 24% de polianilina e 40% de pó de cobre com 36% de resina. Na quarta amostra, foram misturados 13% de polianilina e 50% de pó de cobre com 37% de resina epóxi. Em todos os casos as porcentagens foram em massa de cada um dos componentes. As porcentagens em massa foram escolhidas com o objetivo de utilizar como máximo 50% do material dopante.

O processo de fabricação das amostras foi realizado por meio da mistura de resina epóxi com a porcentagem em peso respectivo dos componentes de cada amostra. Em seguida, o material passou por um processo de cura por um período de 48 horas.

Adicionalmente, foram confeccionadas duas amostras para serem testadas como revestimentos em bambu, um material renovável e de baixo custo.

A primeira amostra foi confeccionada misturando 35% de polianilina com 65% de resina epóxi e, na segunda, utilizou-se uma mistura de 15% de polianilina e 35% de resina e 50% de pó de cobre.

No processo de fabricação foram confeccionadas placas retangulares com 2.5cm x 1.5cm 0.4cm de bambu. As placas foram lixadas a fim de se aumentar a ancoragem do revestimento com a matriz do bambu e, em seguida, foi colocado o revestimento. O material resultante sofreu processo de cura por um intervalo de 48 horas. As amostras confeccionadas são apresentadas na Figura 65.

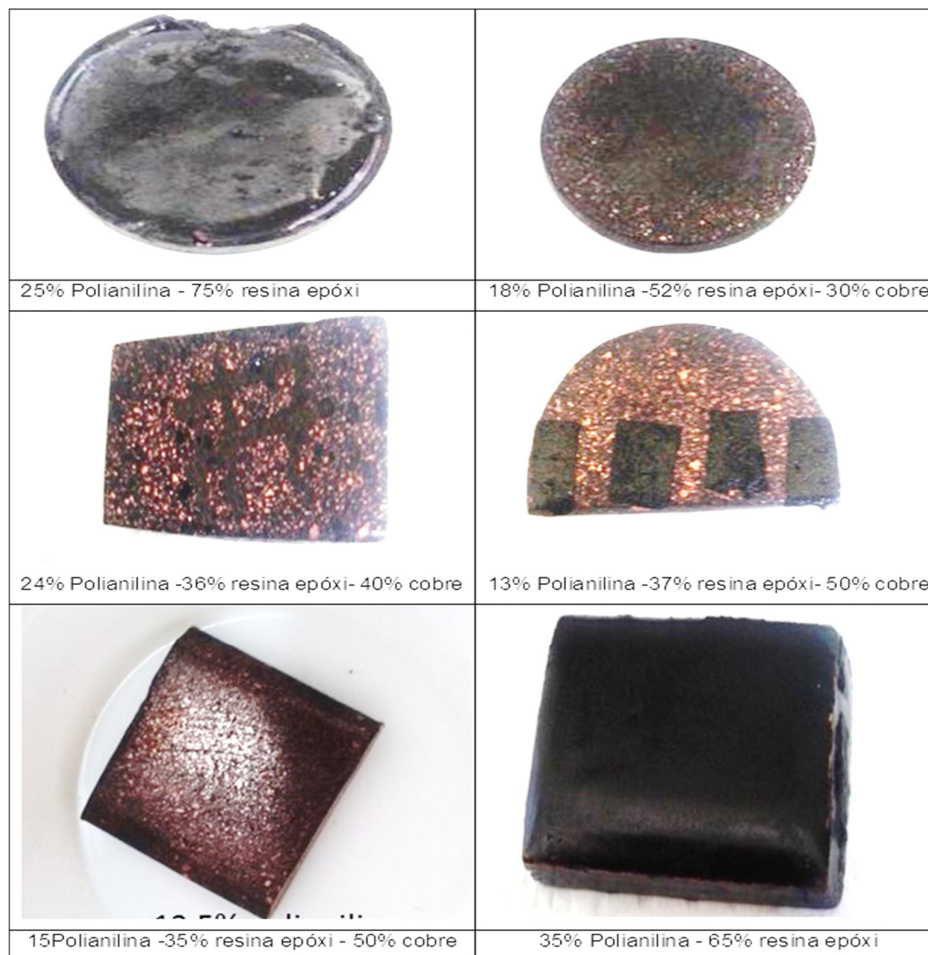


Figura 65 – Amostras utilizando polímero condutor (polianilina) e pó de cobre puro nanométrico misturado com resina epóxi, as duas últimas são as amostras com bambu.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

5.3.4 Fabricação de Eletrodos com Fios de Metal

Já na confecção dos eletrodos com fios de latão utilizaram-se dois tipos de polímeros: a resina epóxi e o polietileno (HDPE). Os fios de latão foram colocados no molde circular de plásticos, recheados com a resina epóxi 2004 BB (marca Redelease) numa relação de 2/1 em massa com seu endurecedor epóxi 3154 BB (marca Redelease) e deixado curar por um período de 48 horas, como é mostrado na Figura 66.

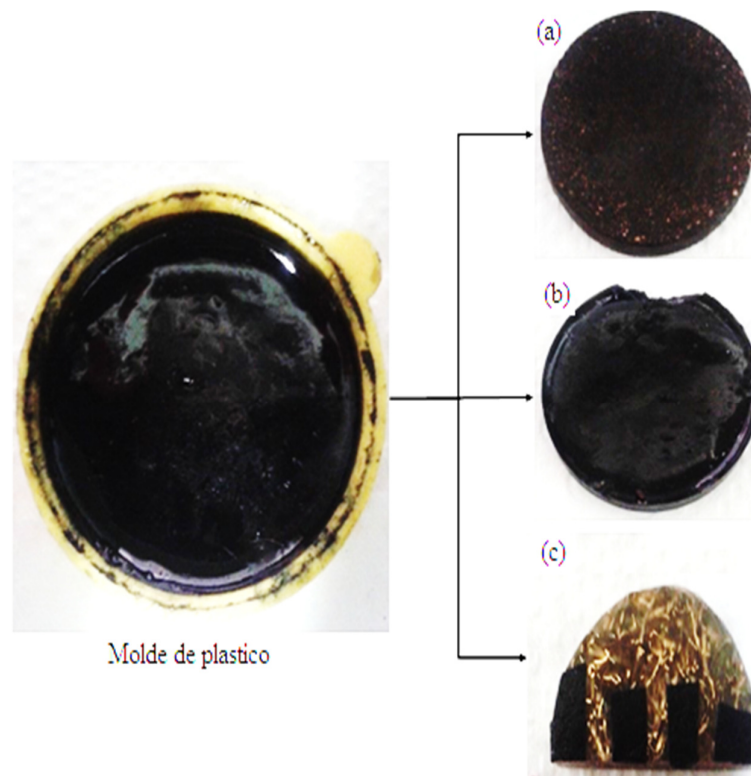


Figura 66 – Molde de plástico utilizado na produção dos eletrodos. (a) Eletrodo com nanocompósitos, (b) eletrodo com polianilina e (c) eletrodos com fios.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Já para o caso do polietileno, o polímero foi fundido a 150°C e imediatamente colocado sobre o molde que contém os fios de latão e deixado endurecer à temperatura ambiente. Desta mistura foram confeccionadas três amostras com diferentes porcentagens em peso dos dois constituintes, como é mostrado na Figura 67

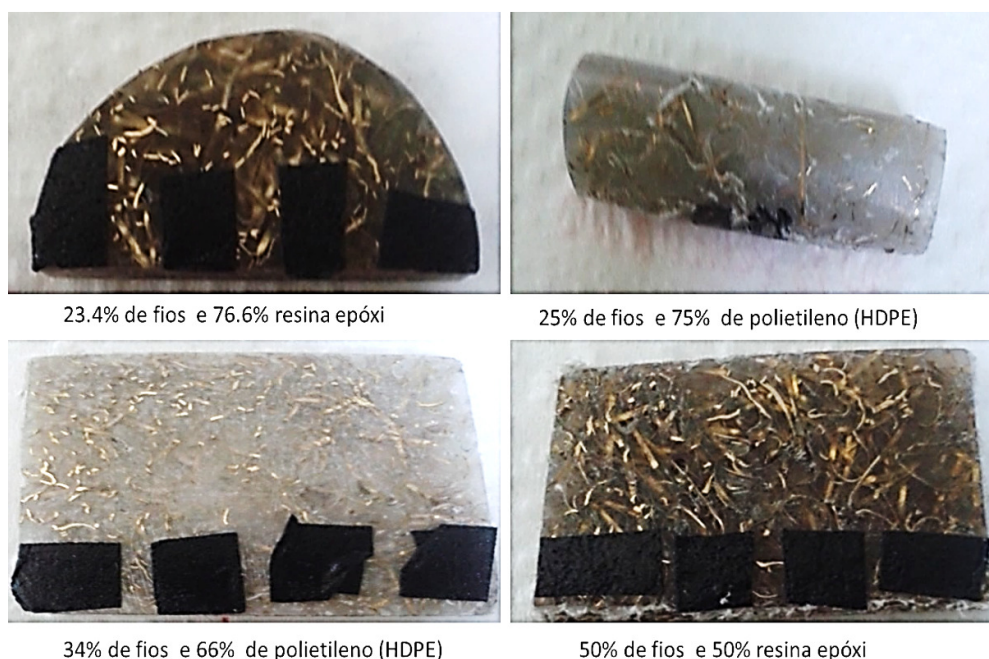


Figura 67 – Amostras de fios de latão com resina epóxi e polietileno (HDPE).

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

5.3.5 Determinação da Resistividade e Condutividade Elétrica dos Eletrodos

Os testes para a determinação da condutividade elétrica nas amostras do eletrodo foram realizados no LabSem-Cetuc/PUC-Rio. Foi utilizado o método da sonda quatro pontas ou de quatro terminais - Girotto e Santos (2002).

O método consiste em medir os valores de corrente elétrica e diferença de potencial em eletrodos independentes, a partir dos quais se pode obter a resistividade sem o inconveniente dos problemas dos contatos. O método é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados, e é descrito em ASTM (F43-99), ASTM (2018).

O sistema de medição é constituído por um sensor formado por quatro eletrodos verticais, cujas pontas estão em um mesmo plano, orientadas verticalmente e na mesma distância. As duas pontas externas servem para transportar a corrente (i) e as duas pontas internas para medir a diferença de potencial (V). As duas pontas que transportam a corrente elétrica, apresentam resistências elétricas associadas com a propagação da

corrente e com os contatos. O mesmo não ocorre nas outras duas pontas, pois nessas a tensão é medida com instrumentos de medição de tensão - Giroto e Santos (2002), que extraem baixíssimas correntes do circuito. Assim as duas resistências, chamadas de resistências parasitas, são muito pequenas e podem ser desprezadas no cálculo da resistividade elétrica - Giroto e Santos (2002). A Figura 68 ilustra o arranjo experimental para as sondas quatro pontas.

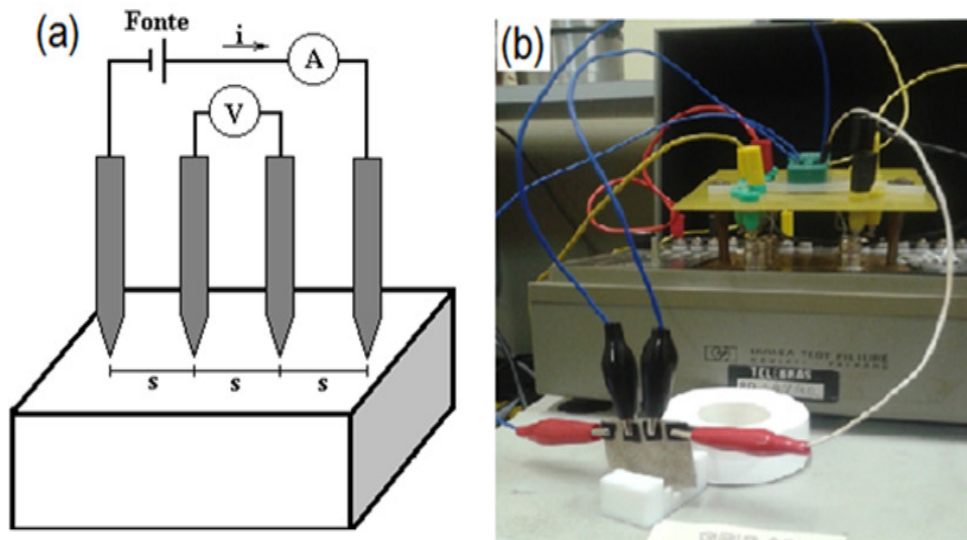


Figura 68 – Arranjo para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas: (a) arranjo do método na literatura. (b) arranjo utilizado na medição das amostras no LabSem/ PUC-Rio.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores de resistividade e condutividade elétrica para as amostras dos eletrodos medidos com o método de quatro pontas das amostras são apresentados na Tabela 5. As medições de resistividade das amostras reportam valores muito altos, classificando as amostras como materiais semicondutores com baixa condutividade que não podem ser utilizados para fabricação dos eletrodos que serão utilizados nos ensaios de eletrocinese.

Tabela 5 – Valores de resistividade e condutividade das amostras realizadas no desenvolvimento dos materiais para a fabricação dos eletrodos poliméricos.

Óxido de cobre		
Amostra	Resistividade (Ohm)	Condutividade (A)
80% óxido de cobre 20% polietileno (HDPE)	1.35×10^9	7.4×10^{-10}
Cobre 100% Puro nanométrico		
Amostra	Resistividade (Ohm)	Condutividade (A)
50% cobre puro e 50% de polietileno	3.02×10^8	3.31×10^{-9}
65% cobre puro e 35% de polietileno	6.7×10^5	1.49×10^{-6}
50% cobre puro e 50% de resina epóxi	4.34×10^8	2.30×10^{-9}
65% cobre puro e 35% de resina epóxi	2.76×10^6	3.7×10^{-7}
Polianilina		
Amostra	Resistividade (Ohm)	Condutividade (A)
25% de polianilina e 75% de resina epóxi	1.45×10^6	6.89×10^{-7}
18% polianilina e 30% cobre 52% de resina epóxi	6.78×10^5	1.47×10^{-6}
24% polianilina e 36% cobre puro e 40% de resina epóxi	4.7×10^3	2.13×10^{-4}
13% polianilina e 50% cobre 37% de resina epóxi	5.6×10^4	1.78×10^{-5}
35% de polianilina 65% de resina epóxi	1.03×10^6	9.7×10^{-7}
15% de polianilina 50% cobre 35% de resina epóxi	4.03×10^4	2.3×10^{-5}

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Durante as medições da resistividade, foi percebido que nas amostras em que foram utilizados nanomateriais misturados com polímeros, as partículas não tinham contato entre elas, sendo envoltas pelo polímero, que gera uma descontinuidade entre as partículas impedindo a passagem da corrente elétrica pela amostra.

Observou-se que, nas medições realizadas com as amostras de eletrodos com fios de latão, que os dentes dos jacarés utilizados não tinham um bom contato com os fios, mas sim com o polímero nas amostras. Assim sendo, as medições realizadas com este método não foram muito confiáveis por serem fortemente afetadas pela alta resistividade do polímero, como é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de resistividade e condutividade das amostras com fios de latão misturados com polímeros.

Fios de Latão		
Amostra	Resistividade (Ohm)	Condutividade (A)
23.4% fios e 76.6% resina epóxi	3.11×10^{10}	3.21×10^{-11}
25% fios e 75% polietileno (HDPE)	6.78×10^5	1.47×10^{-6}
34% fios e 66% polietileno (HDPE)	2.24×10^{10}	4.46×10^{-11}
50% fios e 50% polietileno (HDPE)	4.71×10^5	2.12×10^{-6}

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Para solucionar a dificuldade encontrada na medição, foi proposto aumentar a área de contato entre os jacarés e as amostras com fios de latão. Para isso, foram colocadas placas de cobre eletrolítico em ambos os lados de cada amostra, como mostra a fotografia na Figura 69. Com isso garantiu-se que uma maior quantidade de fios tenha contato com a placa, permitindo a passagem da corrente elétrica pela amostra.

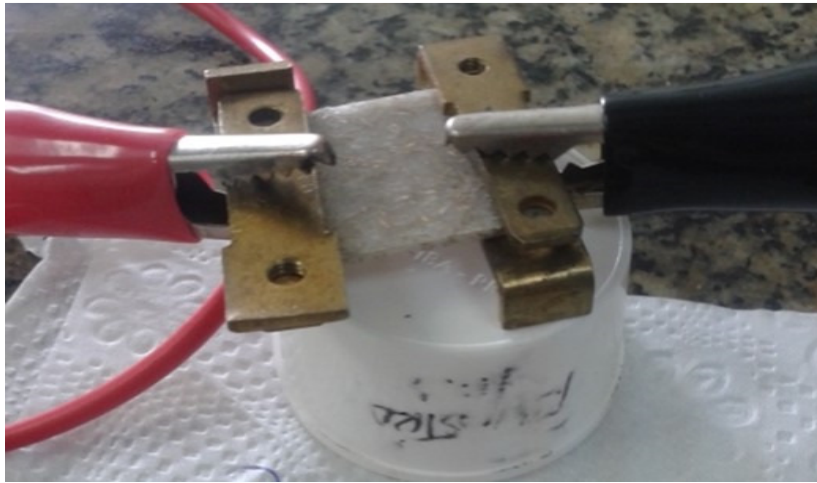


Figura 69 – Imagens amostra a colocação das placas de cobre nas amostras para fazer a medição da resistividade.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

A medição da resistividade mostrou-se mais pertinente com o ajuste realizado. No entanto, faz-se necessário levar em conta a contribuição na resistividade total a resistividade das placas de cobre eletrolítico. Na Figura 70 é proposto um esquema para a medição da resistividade das amostras.

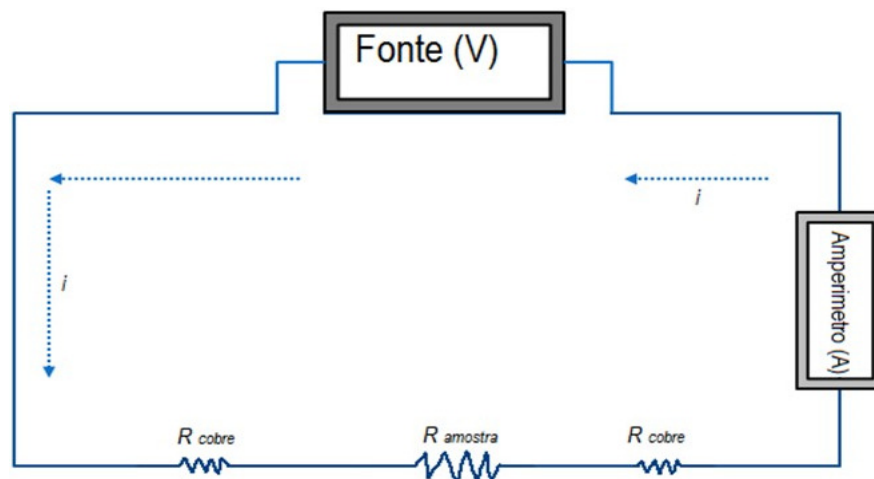


Figura 70 – Ilustração do esquema de determinação da resistividade das amostras com fios de latão.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Para a determinação da resistividade das amostras foi empregada a equação 37.

$$R_{total} = R_{cobre} + R_{Amostra} + R_{cobre} \quad \text{Equação 37}$$

Assumiu-se que a resistividade do cobre é de $1,72 \times 10^{-8} \, \Omega \cdot m$ - Addicks (1903), e dado o seu baixo valor, ela não tem uma influência significativa

na resistência total do conjunto, podendo então ser desprezada nos cálculos da resistividade das amostras ilustradas na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de resistividade e condutividade das amostras com fios de latão misturado com polímeros utilizando a nova metodologia de medição.

Fios de Latão		
Amostra	Resistividade (Ohm)	Condutividade (A)
23.4% fios e 76.6% resina epóxi	0,7	1,43
25% fios e 75% polietileno (HDPE)	1,2	0,83
34% fios e 66% polietileno (HDPE)	0,9	1,12
50% fios e 50% polietileno (HDPE)	0,8	1,25

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Baseado na classificação da condutividade elétrica dos materiais, vista na Figura 71, os eletrodos são classificados como materiais semicondutores, com valores de condutividade mais próximos aos materiais condutores, como é mostrado na mesma figura.

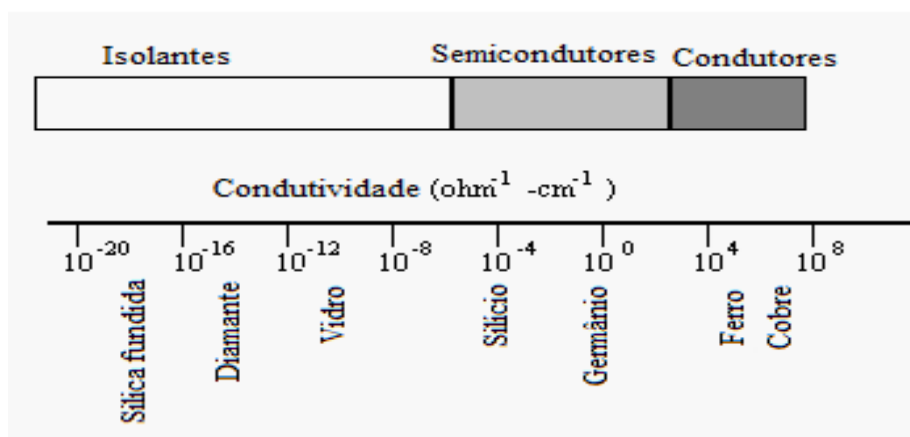


Figura 71 – Classificação da condutividade dos materiais.

Fonte: Moon et al. (2018)

5.3.6 Caracterização Microestrutural dos Eletrodos

Os nanocompósitos desenvolvidos para a fabricação dos eletrodos foram analisados por difração de raios-x para a determinação das fases cristalinas. Além disso, as amostras realizadas na fabricação do material para os eletrodos foram analisadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a determinação de sua morfologia e a distribuição das partículas condutoras na matriz do polímero.

5.3.6.1 **Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Departamento Engenharia Química e Materiais (DEQM) da PUC-Rio. O equipamento utilizado foi o MEV JEOL-JSM-6510LV, o tipo de sinal foi elétron secundário e a distância de trabalho na faixa de 8 a 11 mm.

Adicionalmente, foram realizados microanálise química por energia de dispersão de raios-X (EDS) e mapeamento químico das amostras, para observar a composição química e a distribuição das partículas na amostra, respectivamente.

A Figura 72 apresenta as imagens obtidas pelo MEV de cada amostra dos eletrodos confeccionados. Figura 72a apresenta o eletrodo confeccionado com uma mistura de 25% fios de latão e 75% polietileno (HDPE). A Figura 72b apresenta o eletrodo confeccionado com uma mistura de 23,4% fios de latão e 76,6% resina epóxi. A Figura 72c apresenta o eletrodo confeccionado com uma mistura de 65% cobre puro e 35% de polietileno. A Figura 72d apresenta o eletrodo confeccionado com mistura de 65% de cobre e 35% de resina epóxi. A Figura 72e apresenta o eletrodo confeccionado com uma mistura de 20% polianilina, 40% cobre 40% de resina epóxi. Por último, a Figura 72f apresenta o eletrodo confeccionado com uma mistura de 50% óxido de cobre e 50% de polietileno.

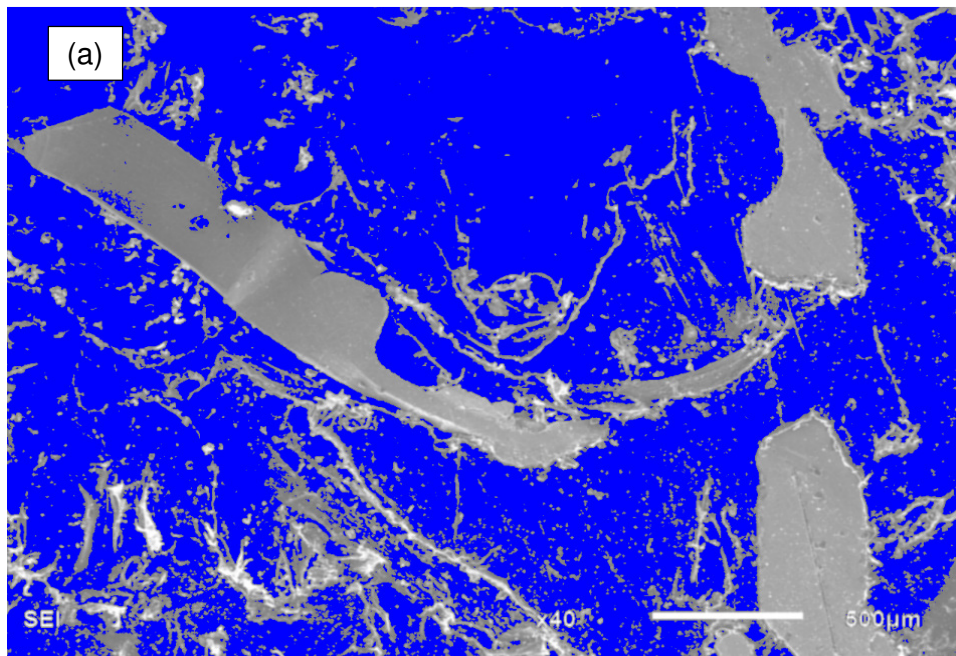


Figura 72 (a) material compósito 25% fios de latão e 75% polietileno (HDPE)

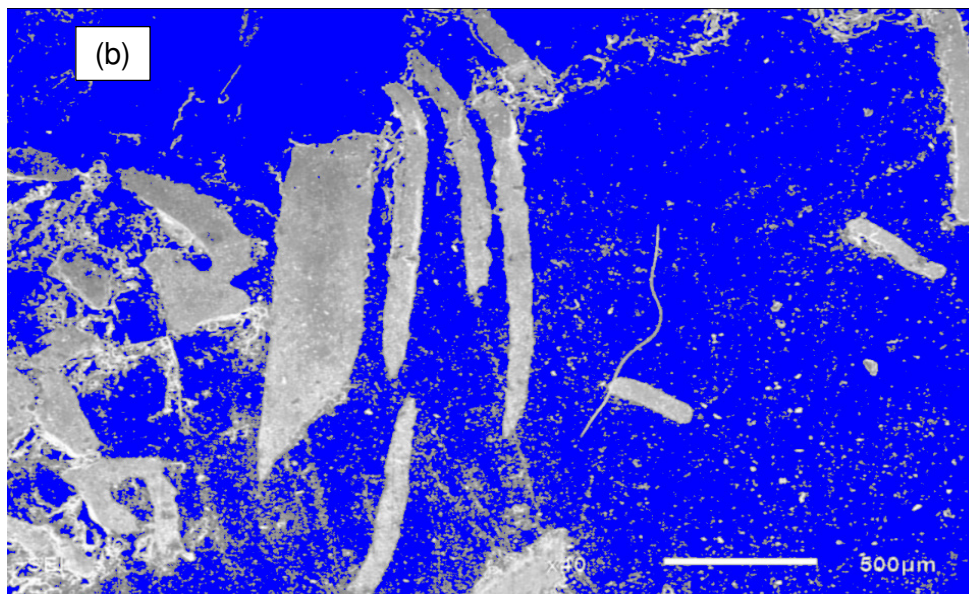


Figura 72 (b) material compósito 23,4% fios de latão e 76,6% resina epóxi

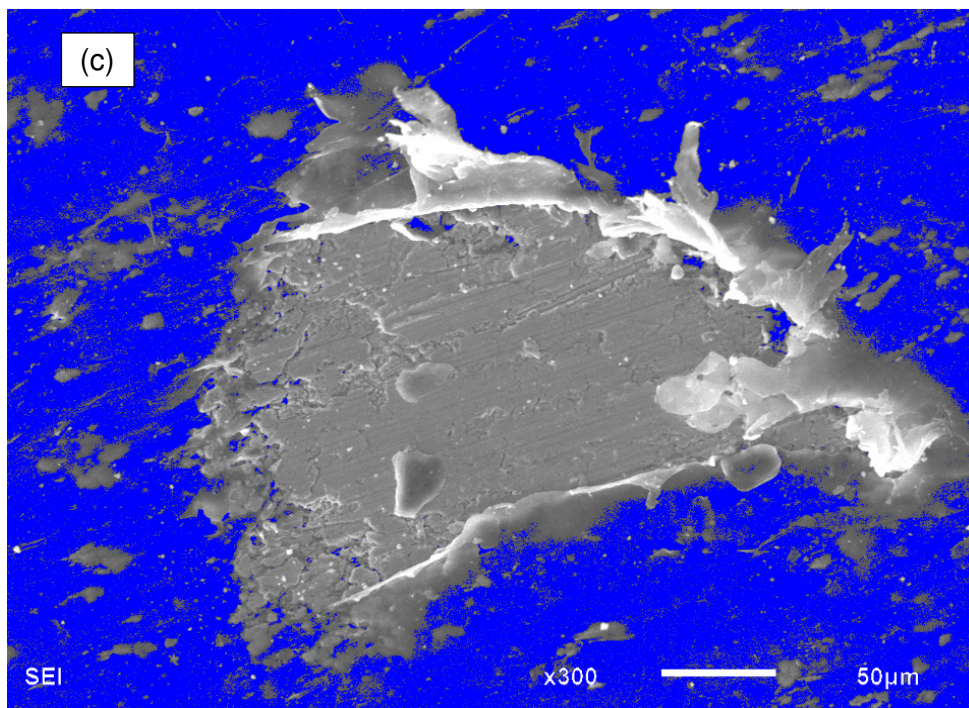


Figura 72 (c) material compósito 65% cobre puro e 35% de polietileno

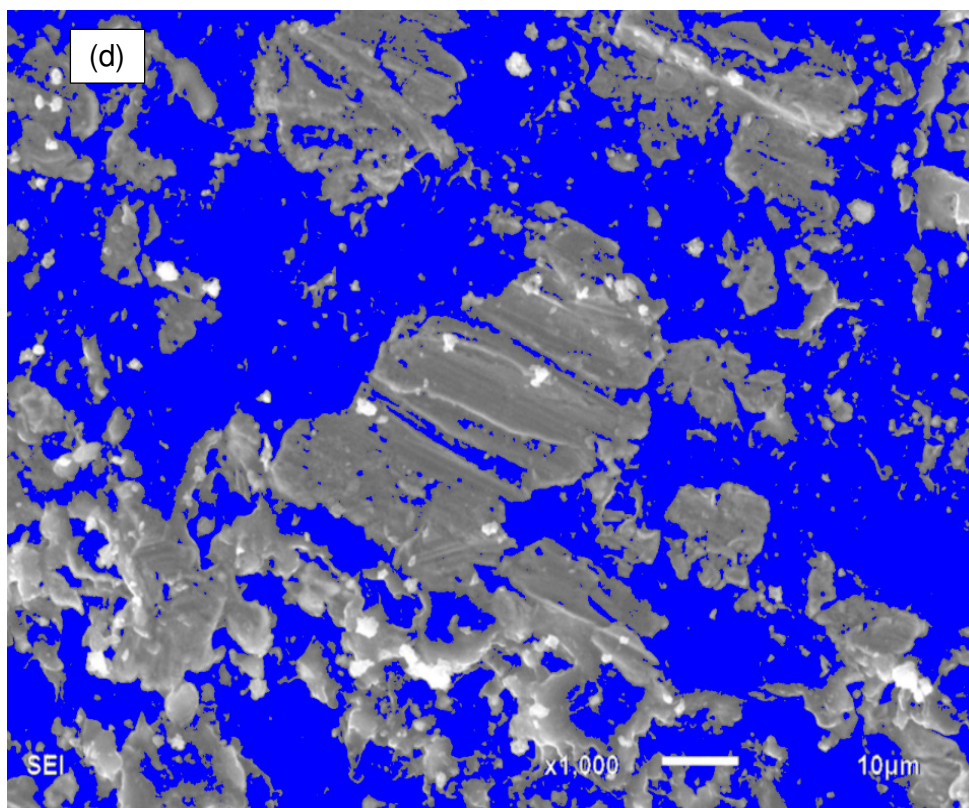


Figura 72 (d) material compósito 65% de óxido cobre e 35% de resina epóxi

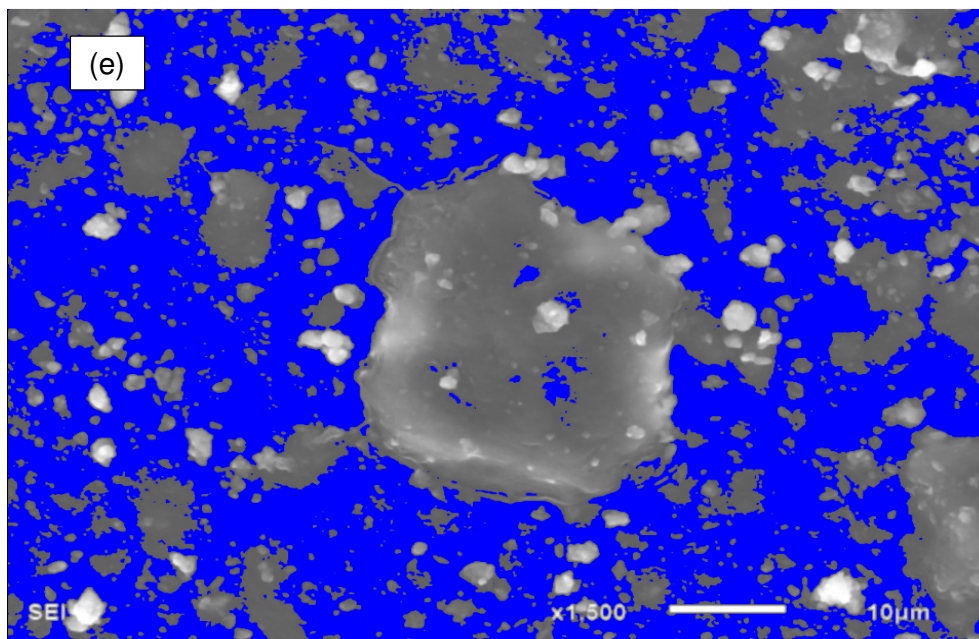


Figura 72 (f) material compósito 50% óxido de cobre e 50% de polietileno

Figura 72 – Imagens de microscopia eletrônica de Varredura mostrando em cor cinza as partículas ou fios de latão e em cor azul a matriz do polímero.

Fonte: Acervo pessoal, 2018

Nas Figura 72 a, b, c, d, e, f, podem-se observar em cor cinza os fios de latão ou as nanopartículas de óxido de cobre ou cobre puro que compõem a parte condutora e, em cor azul, a matriz polimérica que proporciona a parte estrutural das amostras. As cores azuis e cinza nas imagens foram obtidas pelo processamento das imagens originais com o software FIJI. O objetivo foi melhorar a diferença entre as fases que compõem as amostras.

A baixa condutividade que as amostras apresentaram foi pelo fato de que as partículas nanométricas ficam envoltas pelo polímero isolando-as uma das outras. Para ter a passagem da corrente elétrica, as partículas condutoras teriam que ficar em contato com as outras, formando um caminho contínuo, para aumentar o valor da condutividade elétrica.

Os mapeamentos químicos das amostras foram realizados para confirmar a dispersão das nanopartículas condutoras (i.e óxido de cobre, nanocobre puro, fios de latão), na matriz do polímero, como é mostrado na Figura 73.

Na Figura 73 (a), (b), (c), (d), mostram-se em cor preto a matriz polimérica e, em cor amarela, as nanopartículas condutoras presentes nas amostras dos eletrodos.

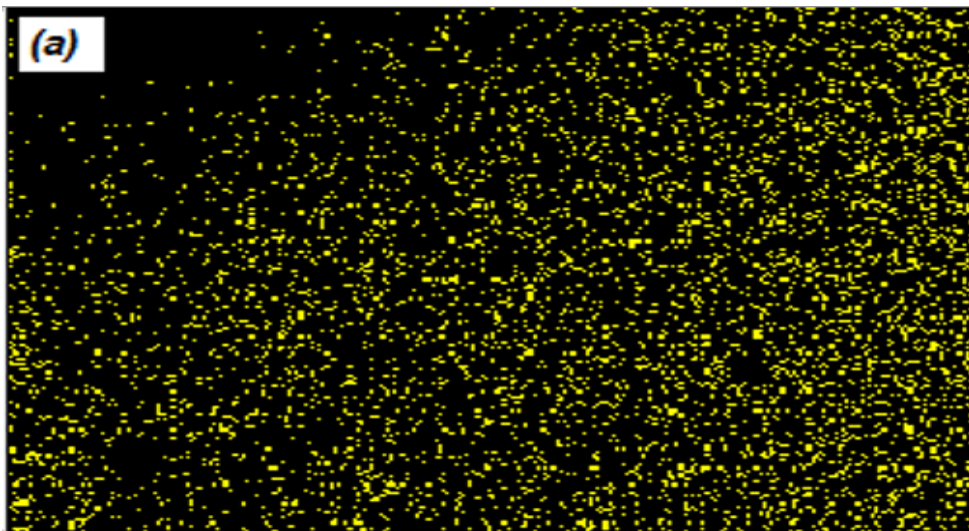


Figura 73 (a) mostra a distribuição do cobre sobre a matriz de polietileno (HDPE), quando a amostra é uma mistura de óxido de cobre com polietileno.

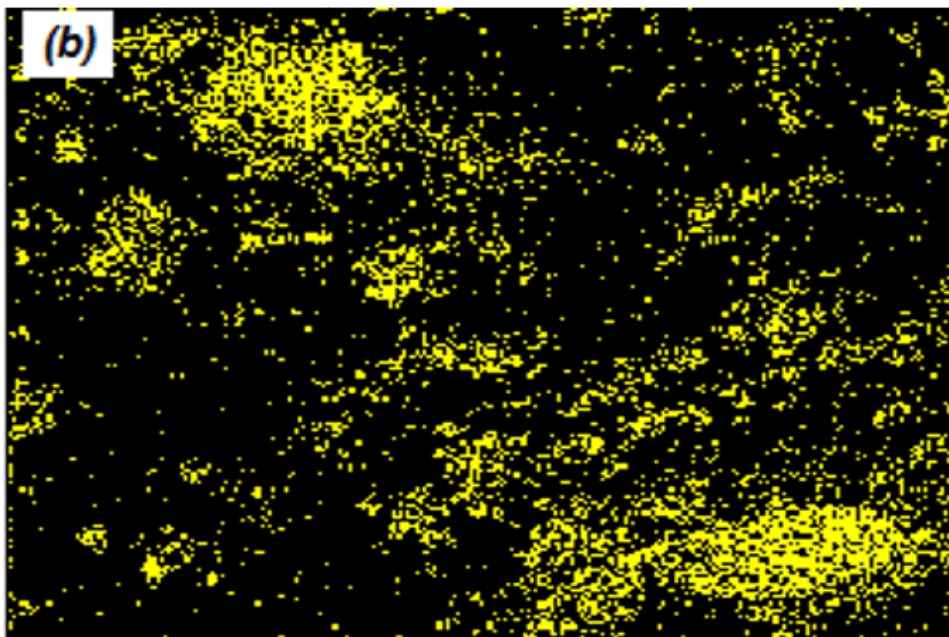


Figura 73 (b) mostra a distribuição do cobre sobre a matriz de polietileno (HDPE), quando a amostra é uma mistura de nanocobre puro com polietileno.

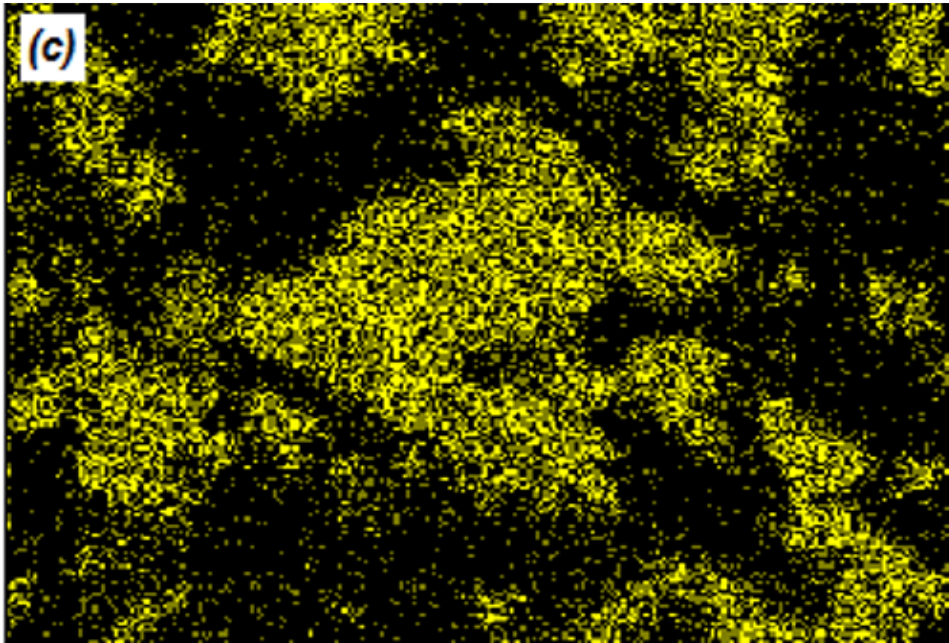


Figura 73 (c) mostra a distribuição cobre puro sobre matriz de polianilina misturada com resina epóxi.

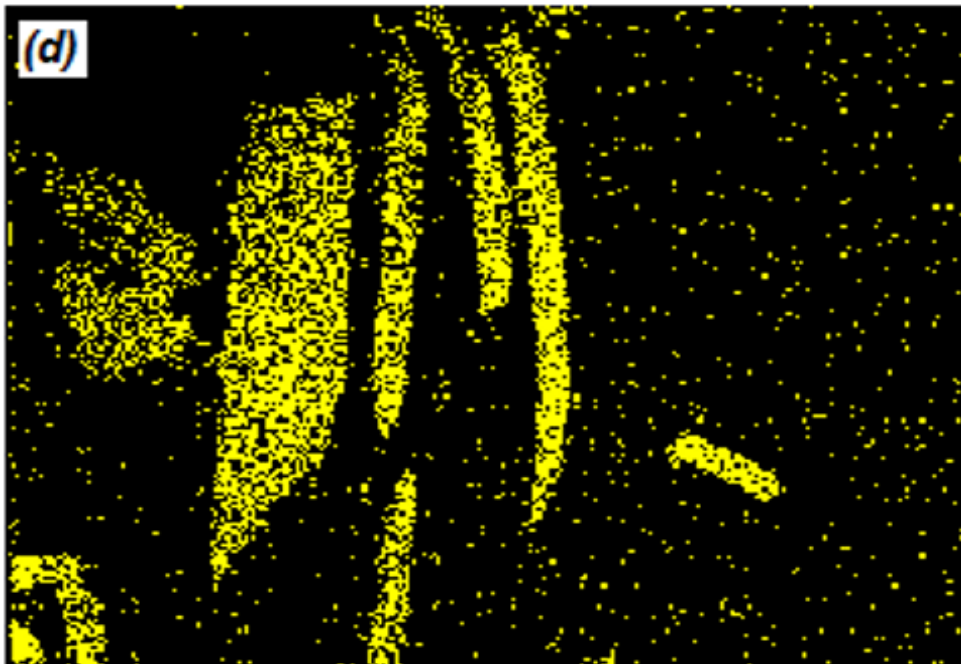


Figura 73 (d) mostra a distribuição de cobre sobre matriz da resina epóxi, quando a amostra é utilizando fios de latão misturado com resina epóxi.

Figura 73 – Mapeamento químico das amostras de óxido de cobre, nanocobre puro e fios de latão misturado com o polímero. Onde cor amarela indica o material condutor e cor preta, a matriz polimérica.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

A Figura 73 (a), que representa a distribuição do óxido de cobre sobre uma matriz de polietileno (HDPE), ilustra a alta dispersão que as partículas de óxido apresentam.

A Figura 73 (b), que representa a distribuição do cobre puro nanométrico sobre a matriz polimérica de resina epóxi, sugere que haja uma menor dispersão das partículas e que elas formam aglomerados de partículas condutoras. No entanto, observou-se que os aglomerados não apresentam continuidade na matriz.

Na Figura 73 (c), que representa a amostra com polianilina, cobre nanométrico e resina sobre a matriz polimérica de resina epóxi, pode-se observar uma maior aglomeração das partículas condutoras. Isso pode ser explicado pela presença da polianilina que tem uma maior capacidade de aglomerar as partículas de cobre, pelo fato de exercer uma ligação química com as partículas de cobre formando aglomerados maiores e uma certa continuidade na matriz polimérica.

Na Figura 73 (d), que representa a amostra com fios de latão e matriz polimérica de resina epóxi, pode-se observar que os fios proporcionam uma continuidade das partículas condutoras formadas por partículas de cobre e zinco, proporcionando um caminho para a condução da corrente elétrica.

As imagens do MEV e do mapeamento químico mostram a dispersão das nanopartículas na matriz do polímero nos eletrodos. As nanopartículas ficam envoltas pela resina impedindo o contato entre elas, como é observado na Figura 72 e Figura 73 mostradas anteriormente. O contato entre as nanopartículas é necessário para gerar um caminho contínuo que garanta a movimentação dos elétrons.

A falta do contato entre as nanopartículas explica a baixa condutividade dos eletrodos quando é utilizada a mistura das nanopartículas com polímeros. O contato necessário foi obtido com fios de latão misturados com polímeros, os fios se entrelaçam formando uma rede que permite a passagem da corrente elétrica em toda a matriz do eletrodo, que explica sua elevada condutividade em comparação com os eletrodos com nanopartículas mostradas nas outras figuras.

5.3.6.2 Difração de Raios-X (DR-X)

A difração de raios X é uma técnica para caracterização de materiais, em especial de fases cristalinas. Os cristais de um sólido são um conjunto de planos com certa orientação que podem produzir difração num ângulo determinado de acordo com a distância entre os planos - Hosokawa et al. (2012), Philips (1998).

Os padrões de difração de cada amostra de eletrodo foram obtidos num difratômetro BRUKER, modelo D8-Discovery na temperatura ambiente. O ângulo de varredura 2θ foi de 10° até 100° e passou de 0.01° na configuração de Bragg-Brentano. Para refinamento dos padrões de difração, foi utilizado o método de Rietveld com parâmetros fundamentais empregando o programa TOPAS 4.2 da Bruker, que ajusta um modelo teórico das estruturas cristalinas aos resultados experimentais e permite extrair informações estruturais e analíticas - Jenkins. and Snyder (1996). A Tabela 8 apresenta os resultados da difração de raios-X para os nanocompostos de óxido de cobre, cobre puro e polianilina.

Tabela 8 – Resultados da difração de raios-X: estrutura e pureza das nanopartículas.

	Caracterização dos nanopartículas				
	Estrutura	Grupo Espacial	LVol-IB (nm)	Parâmetros de red (Å)	% Wt
CuO 2H/50 0°C	Cu ₂ O- icsd51043	<i>P</i> <i>n-3mS</i>	5,0	<i>a</i> = 4,23	1 0,90
	CuO- icsd87122	<i>C</i> <i>12/c1</i>	102,69 0	<i>a</i> = 4,6856114 <i>b</i> = 3,4245814 <i>c</i> = 5,1308394	89,05
CuO 2H/50 0°C	Cobre	<i>F</i> <i>m-3m</i>	82,327	<i>a</i> = 3,6160342	12,17
	Cu ₂ O- icsd51043	<i>P</i> <i>n-3mS</i>	64,519	<i>a</i> = 4,2695160	80,30
	CuO- icsd87122	<i>C</i> <i>12/c1</i>	38,831	<i>a</i> = 4,6846414 <i>b</i> = 3,4274303 <i>c</i> = 5,1299660	7,70
Cobre 1H/500 °C	Cobre	<i>Fm-3m</i>	115,91 8	<i>a</i> = 0,6153134	100

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A qualidade dos ajustes foi avaliada por meio dos parâmetros GOF, Rp e Rwp de cada ajuste que são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores da qualidade do ajuste realizado pelo software TOPAS 4.2

	Caracterização dos nanocompósitos			
	Estrutura	Rp	Rwp	GOF
Cu ₂ O 2H/500°C	Cu ₂ O-icsd51043	2,95	2,97	1,69
	CuO-icsd87122			
CuO 2H/500°C	Cobre	2,21	2,99	1,53
	Cu ₂ O-icsd51043			
	CuO-icsd87122			
Cobre 1H/500 °C	Cobre	2,51	3,24	1,50

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os ajustes pelo método de Rietveld, dos nanocompósitos com seus respectivos padrões de difração são apresentados na Figura 74, Figura 75 e Figura 76. Pode-se observar que o ajuste feito é aceitável, indicando que a análise realizada com o software *TOPAS 4.2* logrou identificar os compostos presentes.

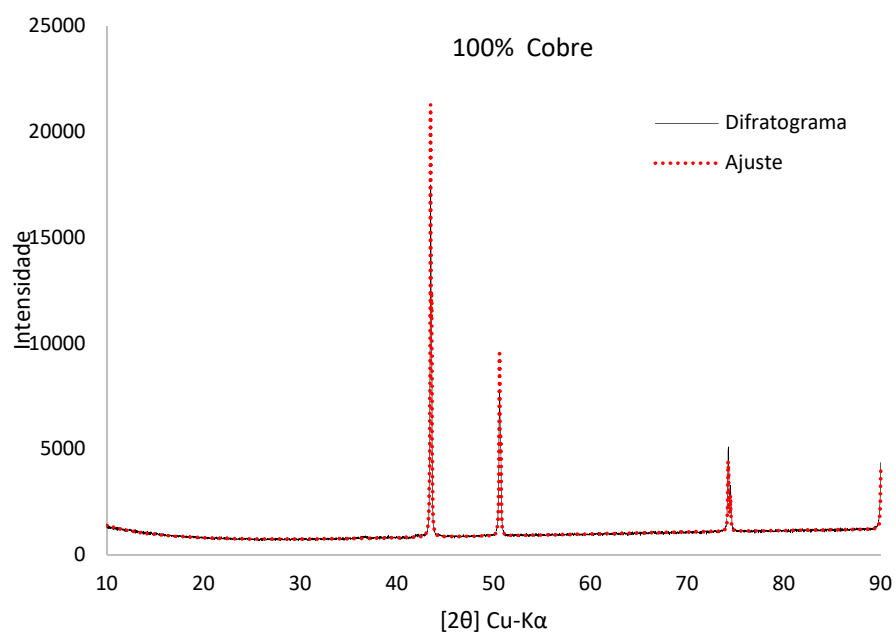


Figura 74 – Difratoograma de raios-x da amostra de nanopartículas de cobre puro.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

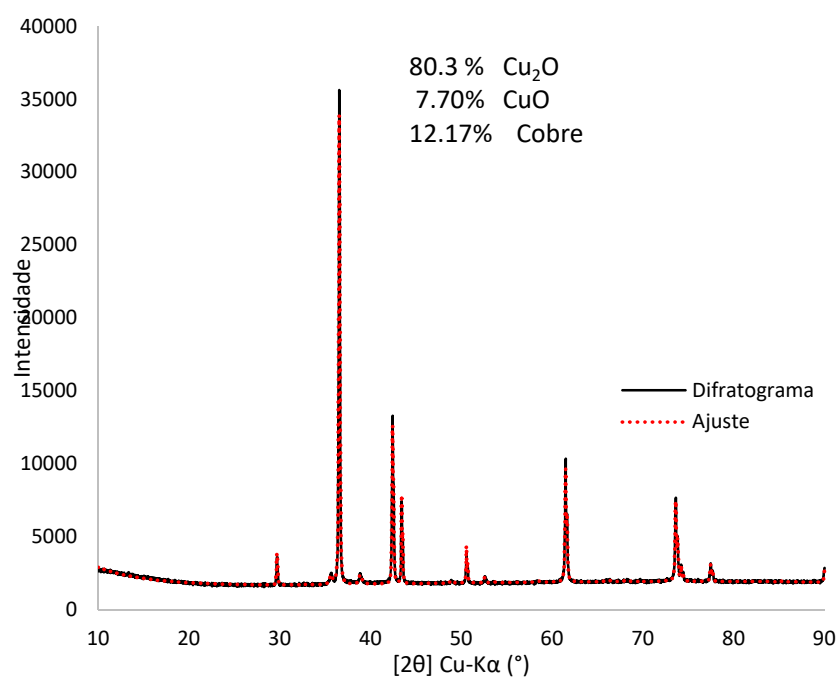


Figura 75 – Difratoograma de raios-x da amostra de nanopartículas constituída de cobre puro (Cu), óxido cúprico (CuO) e óxido cuproso (Cu_2O)

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

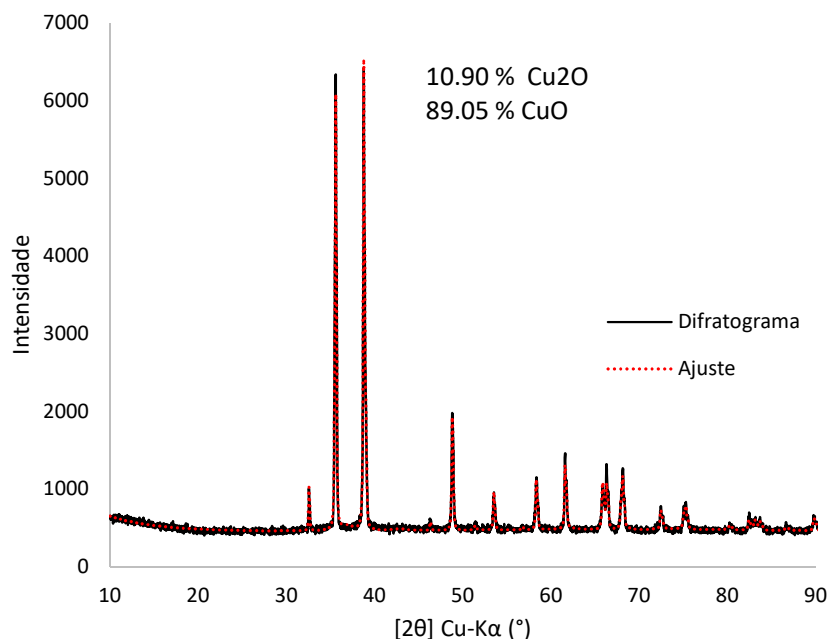


Figura 76 – Difratoograma de rios-x da amostra constituída de óxido cúprico (CuO) e óxido cuproso (Cu₂O)

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Os difratogramas confirmam a síntese dos materiais que foram propostas para a fabricação dos eletrodos. Pode-se observar que na Figura 74 temos a presença de nanocompósito de cobre puro, que é um material com alta condutividade, e nas Figura 75 e Figura 76, a presença de óxido de cobre nanoestruturado, que apresenta propriedade semicondutora. Na Figura 77, observam-se os picos na faixa de 20° até 30° do ângulo 2θ, característico de compósitos com presença de polianilina. A confirmação da presença da polianilina foi determinada por comparação com trabalhos anteriores.

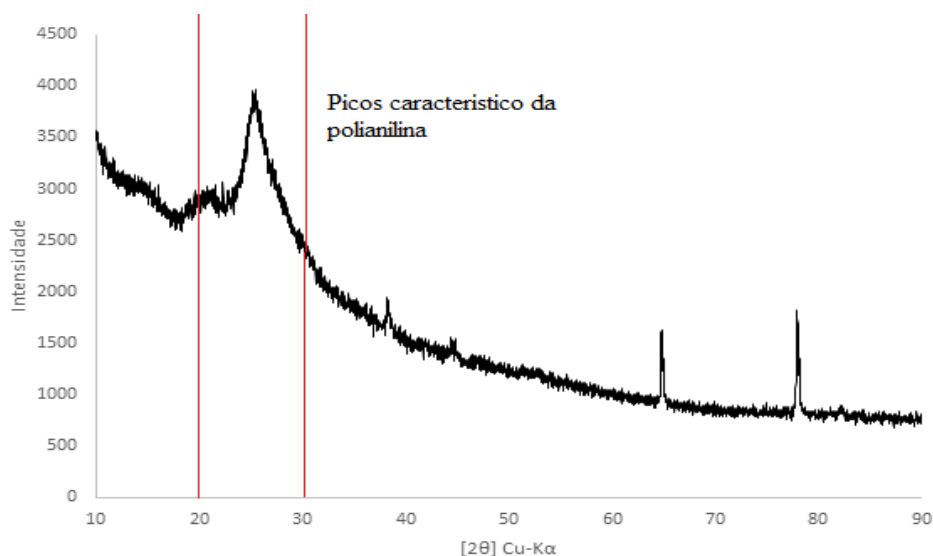


Figura 77 – Difratograma do composto obtido na síntese da polianilina. Ajuste foi determinado baseado nos ajustes feitos em trabalhos de referências

Fonte: Deshpande e Kondawar (2016), Butoi et al. (2017), Mostafaei e Zolriasatein (2012), Abdiryim et al. (2012).

5.3.6.3 Comparação entre os eletrodos desenvolvidos

Foram realizados três tipos de eletrodos, em que foram utilizados nanomateriais (óxido de cobre), polímeros condutores (polianilina) e fios de material condutor (latão), que foram misturados com polímeros.

Os eletrodos utilizando nanomateriais apresentaram condutividade elétrica muito baixa, posto que as nanopartículas ficaram envoltas pelo polímero, isolando-as umas de outras e minimizando a passagem da corrente elétrica.

No caso dos eletrodos confeccionados com um polímero condutor, verificou-se que os valores de condutividade elétrica são maiores em comparação aos valores determinados com os eletrodos utilizando nanopartículas (vide Tabela 5). Este efeito se deve à formação de aglomerados das partículas de cobre na matriz do polímero que podem conduzir a corrente parcialmente. No entanto, os aglomerados ficam também envoltos pelo polímero impedindo que o eletrodo possua uma alta condutividade.

No caso dos eletrodos com fios de metal, pode-se observar que a sua condutividade é superior aos demais, conforme fica evidente na análise

comparativa dos dados da Tabela 7 com os dados da Tabela 6. A condutividade nestes eletrodos é maior, posto que os fios metálicos perfazem um caminho contínuo na matriz do polímero que facilita a passagem da corrente elétrica.

Da comparação realizada entre os três tipos de eletrodos desenvolvidos, constata-se que os eletrodos feitos com fios de latão incorporados em uma matriz polimérica de resina epóxi apresentam a maior condutividade elétrica.

5.4 Fabricação dos Eletrodos Escala Laboratorial.

O eletrodo de fios de latão misturado com resina epóxi apresentou o melhor desempenho por apresentar uma maior condutividade elétrica, um baixo custo e ser de fácil fabricação.

Os eletrodos utilizados no programa experimental foram fabricados no Laboratório de Metalógrafa e Tratamentos Térmicos (LMTT) do Departamento de Engenharia Química e Materiais da PUC-Rio.

Para a confecção dos eletrodos foram utilizados tubos de PVC de 3/4", o custo de cada vara de 3 metros foi de R\$ 14.50, os quais foram preenchidos com fios de latão, como é mostrado na Figura 78. Os tubos de PVC serviram como molde para serem preenchidos com uma mistura de resina epóxi de tipo BB2004 e seu endurecedor de tipo epóxi 3154, em relação de 1 para 0,5, respectivamente. O custo de um 1kg de resina e 500g de endurecedor foi de R\$129.99.

Primeiramente os tubos de PVC foram cobertos com suas tampas por um dos seus lados para poder preenchê-lo com os fios de latão, como é mostrado na Figura 78. Depois foram colocados tarugos de cobre eletrolítico para aumentar o contato com os fios de latão. Os tarugos de cobre previamente foram amarrados a cabos de cobre para fazer a conexão com a fonte, como é mostrado na Figura 78. Logo os tubos de PVC foram totalmente preenchidos com a resina epóxi (50% resina epóxi e 50% endurecedor).

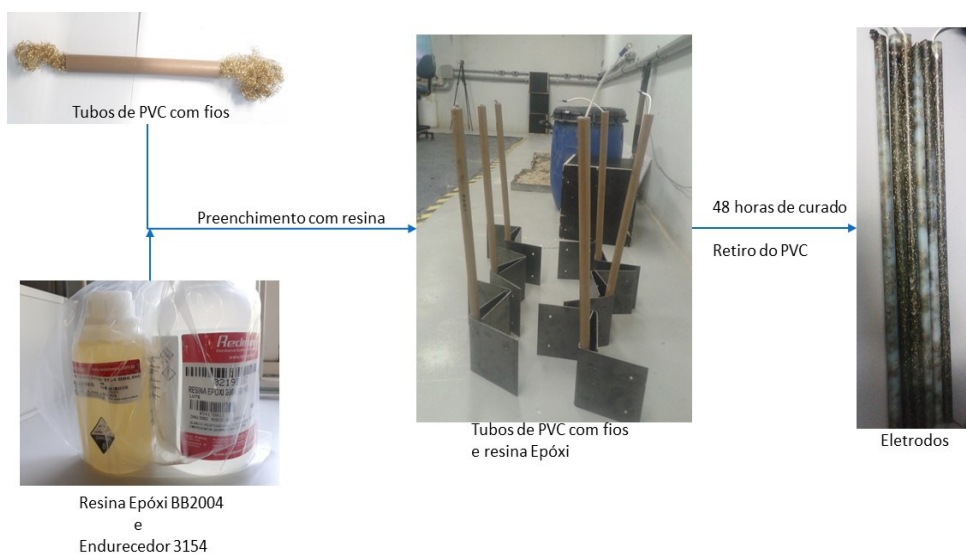


Figura 78 – Esquema da fabricação dos eletrodos poliméricos com fios de latão.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Após a colocação da mistura de resina e fios de latão, o conjunto foi deixado em repouso por um período de 48 horas para garantir a cura da resina. Decorrido este intervalo, o molde de PVC era retirado e a resina era lixada até expor na sua superfície os fios de latão. Foram confeccionados dois tipos de eletrodos.

O primeiro tipo foram eletrodos ocos para serem usados como cátodos no sistema de drenagem eletrocinética, como é mostrado na Figura 79.



Figura 79 – Eletrodos fabricados para ser utilizados nos cátodos nos ensaios.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Eles apresentam a parte central aberta, e foram fabricados utilizando tubos de PVC e colocados em um arranjo concêntrico, onde o espaço entre os tubos de PVC de diferente diâmetro foram preenchidos com fios de latão e resina epóxi. Após a fabricação foram realizados furos laterais para o ingresso da água durante o processo de drenagem, os furos laterais foram realizados com espaçamentos de aproximadamente 10 cm, sendo realizados quatro colunas de furos em cada eletrodo, como pode ser observado na Figura 79.

Os eletrodos utilizados como anodos para uso na escala laboratorial foram confeccionados como tarugos utilizando a metodologia descrita anteriormente, possuindo tarugos de cobre de 6.24mm de diâmetro em seu interior a fim de garantir uma melhor passagem da corrente elétrica em decorrência do aumento da área de contato entre os fios de latão e o tarugo de cobre. Amarrados aos tarugos de cobre, foram colocados cabos de cobre para ajudar a fazer a conexão com a fonte elétrica. A Figura 80 mostra os seis eletrodos correspondentes aos anodos confeccionados, como também ilustram os cabos que foram conectados aos tarugos de cobre para realizar a ligação com a fonte elétrica DC.



Figura 80 – Eletrodos fabricados para ser utilizados como anodos nos ensaios.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

É importante indicar que, após retirada dos moldes de PVC, os dois tipos de eletrodos fabricados foram levados para o processo de lixado. O

processo de lixado foi realizado para retirar as camadas de resina que estão sobre os fios impedindo a passagem da corrente elétrica. O processo de lixado expõe os fios de cobre da superfície dos eletrodos, os quais permitirão a passagem da corrente elétrica quando os eletrodos entrarem em contato com o solo.

O processo de lixado foi realizado no Laboratório de Tratamento Térmicos do Departamento de Química e Materiais. Foi utilizada uma lixadeira automática inicialmente e finalizado o trabalho manualmente com lixas N° 400, garantindo dessa forma que os eletrodos ficassem com uma superfície lisa e sem imperfeições, como é mostrado nas Figura 79 e Figura 80.

6 AVALIAÇÃO DOS ELETRODOS

O desempenho dos eletrodos foi avaliado no processo de drenagem eletrocinética de um solo argiloso mole de origem marinha, oriundo do Centro Metropolitano na Barra da Tijuca. A Figura 81 mostra a localização onde foi realizada a coleta das amostras do solo argiloso.



Figura 81 – Localização do ponto de coleta das amostras.
Fonte: Imagem Google. 27 nov.2015.

O material de estudo foi obtido a uma profundidade aproximada de 6 metros. A coleta do material foi realizada por meio de uma escavadeira hidráulica. O material obtido na concha da escavadeira foi retirado com uma pá e distribuído em sacolas plásticas, como é mostrado na Figura 82. Ao todo foram transportados para o Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente do DEC/PUC-Rio cerca de 300 kg do solo argiloso. O material de estudo foi submetido à caracterização geotécnica e mineralógica e a sua composição química foi determinada.



Figura 82 – Coleta do material de estudo.
Fonte: Acervo pessoal, 2018.

6.1 Caracterização Geotécnica

A etapa de caracterização geotécnica compreendeu a determinação das seguintes propriedades índices:

- Teor de umidade seguindo os procedimentos estabelecidos na NBR 6457;
- Massa específica dos grãos seguindo os procedimentos estabelecidos na NBR 6508;
- Limites de Atterberg seguindo os procedimentos estabelecidos nas NBR's 6459 e 7180, e
- Teor de matéria orgânica seguindo os procedimentos estabelecidos na NBR 13600.

A curva de distribuição granulométrica foi determinada seguindo os procedimentos estabelecidos na NBR 7181. A partir dos resultados obtidos na curva de distribuição granulométrica e nos valores dos limites de Atterberg obtidos, foi possível classificar o solo de acordo com o Sistema Unificado de Classificação de Solos disponível na ASTM D2417 como sendo MH-OH. A Tabela 10 apresenta os valores obtidos das propriedades

índice a partir do programa de ensaio e a Figura 83 apresenta a curva de distribuição do solo.

Tabela 10 – Valores das propriedades índice

Propriedade	Valor
Teor de umidade	132%
Massa específica dos grãos	2,61 g/cm ³
Densidade relativa dos grãos	2,61
Limite de plasticidade	32%
Limite de liquidez	55%
Teor de matéria orgânica	7,4%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

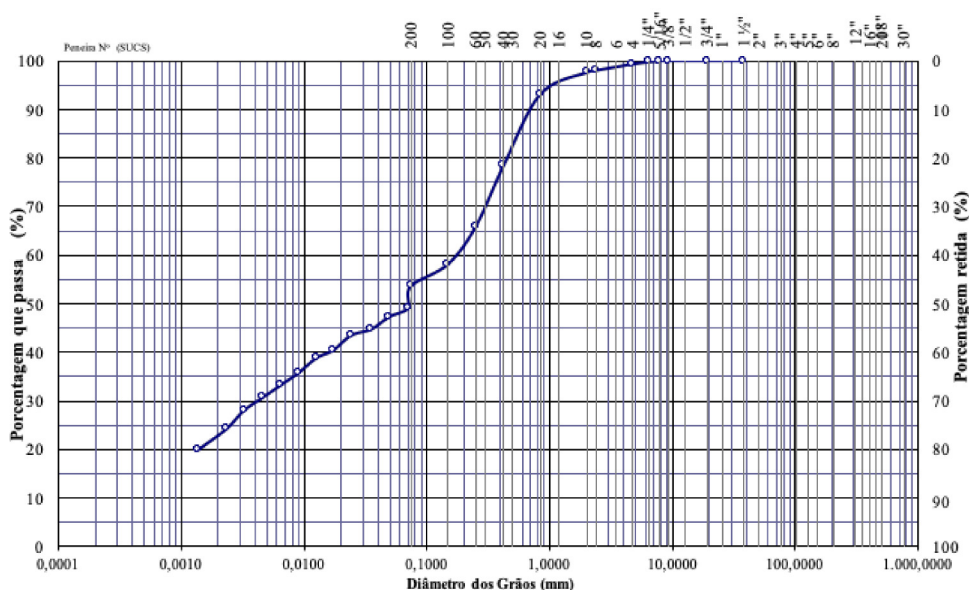


Figura 83 – Curva de distribuição granulométrica

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

6.1.1 Determinação da Composição Química

A determinação da composição química do solo argiloso foi realizada pelo Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química da PUC-Rio empregando a técnica de espectroscopia de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O procedimento utilizou o espectrômetro da marca Agilent, modelo 7500CX.

Foram pesados cerca de 2,0g do material em triplicata. As amostras foram abertas com 10mL de ácido nítrico subdestilado e deixadas em repouso por 12 horas. Posteriormente, procedeu-se o aquecimento a 80 °C

em bloco digestor, por 5 horas. Após a digestão ácida, foi adicionado 1mL de peróxido de hidrogênio e as amostras foram deixadas em repouso por 1 hora. Após esse período, elas foram levadas a um banho de ultrassom, por 1 hora, e, então, aquecidas novamente a 80 °C, por igual tempo e, em seguida, deixadas em repouso por 12 horas. Após este período, as amostras foram centrifugadas por 3 minutos, a 3.000 rpm e separado o que ficou flutuante. Ao resíduo foram acrescentados 10mL de água ultrapura, homogeneizada a mistura e levada novamente à centrifugação, nas mesmas condições. Finalmente, os extratos foram avolumados a 50mL com água ultrapura.

Para a análise dos metais e o respectivo cálculo das concentrações, as amostras foram quantificadas a partir de curvas de calibração nas concentrações de 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 20; 50; 100; 200; 500 e 1000 µg/L.

Os extratos foram diluídos mais 100x para a determinação de Al e Fe e lidos diretamente para a determinação dos demais, e Ródio na concentração de 5 µg/L foi utilizado como padrão interno, sendo adicionado em todos os pontos da curva de calibração e amostras na mesma concentração. Este método não permite a determinação do silício na forma de quartzo e na forma de silicatos.

Utilizando os dados de massa e volume final das amostras, além do fator de diluição, foram calculadas suas concentrações em mg/kg. Os resultados da análise química são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados da análise química do solo em estudo.

Elemento	Valor (mg/kg)	Limite de Detecção (mg/kg)	Limite de Quantificação (mg/kg)
Al (Alumínio)	720 ± 40	0,006	0,02
V (Vanádio)	0,564 ± 0,013	0,001	0,003
Cr (Cromo)	0,515 ± 0.04	0,0015	0,005
Mn (Manganês)	3,88 ± 0.26	0,0004	0,0015
Fe (Ferro)	480 ± 20	0,08	0,26
Ni (Níquel)	0,182 ± 0,011	0,0005	0,0020
Cu (Cobre)	0,143 ± 0,008	0,0015	0,004
Zn (Zinco)	0,818 ± 0,021	0,007	0,025
Cd (Cádmio)	0,0034 ± 0,0003	0,0006	0,0020
Ba (Bário)	1,01 ± 0,05	0,01	0,035
Pb (Chumbo)	0,191 ± 0,004	0,0004	0,0015

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

6.1.2 Caracterização Mineralógica

O solo argiloso foi caracterizado mineralogicamente pela técnica de difração de raios X no Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Foram analisadas duas amostras, a primeira amostra constitui o solo argiloso original e a segunda amostra é uma alíquota deste solo que passa na peneira N°40 (0,42mm).

A difração de raios-x é uma técnica que só permite identificar a presença de partículas cristalinas. Os picos que são apresentados no difratograma indicam a presença das estruturas cristalinas. Cada mineral possui picos característicos representados no difratograma dependendo do seu ângulo de difração (2θ). Estes picos permitem a identificação dos minerais presentes nas amostras. Os difratogramas de raios-x apresentados nas Figura 84 e Figura 85 mostram a presença de estruturas cristalinas de calcita, quartzo e caulinita em diferentes porcentagens. Contudo, não é possível determinar a quantidade de compostos amorfos como as argilas e siltes por esta técnica. Vale salientar que as porcentagens apresentadas nas figuras não representam a quantidade em massa de cada mineral presente nas amostras analisadas. Os valores se referem à porcentagem atômica dos compostos cristalinos presentes nas amostras.

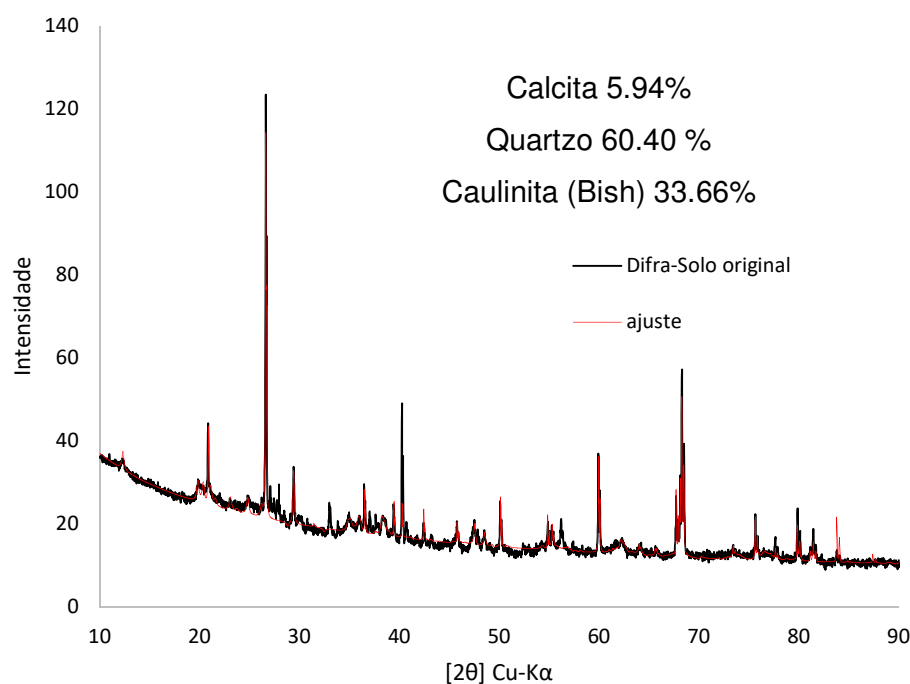


Figura 84 – Difratograma de solo original. O ajuste indica a presença de uma mistura de minerais e argilominerais que compõem o solo.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

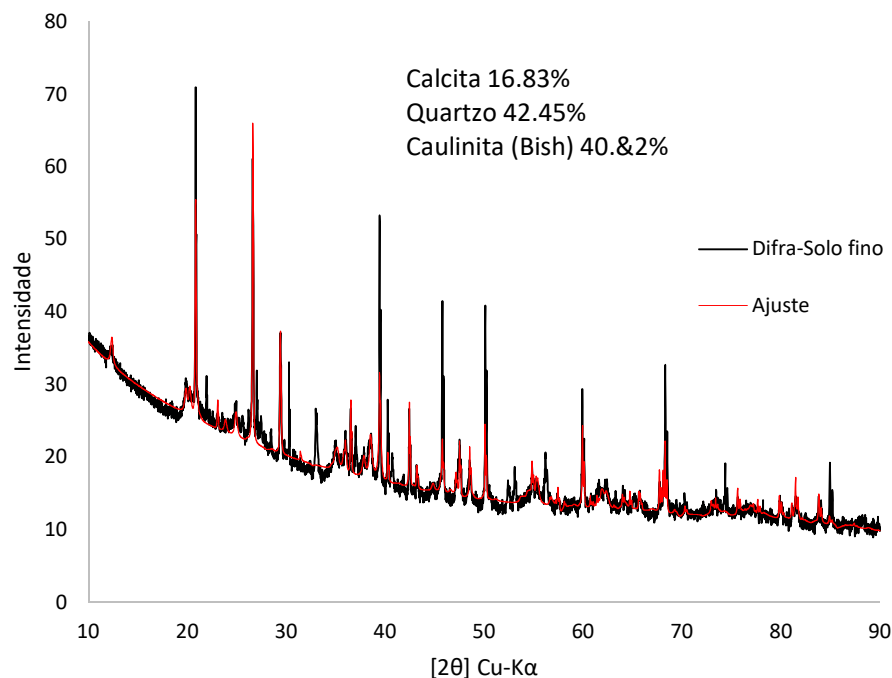


Figura 85 – Difratoograma de solo que passa na peneira N°40 e seu ajuste.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

6.2 Determinação da Configuração Geométrica

A configuração geométrica dos eletrodos tem uma grande importância na drenagem eletrocinética pois dela depende o consumo de energia. Diversos autores, incluindo Fu et al. (2017), Vocciante et al. (2016b) e Jcu (2016), sugerem que uma boa configuração geométrica dos eletrodos é essencial para maximizar a taxa de extração, além de proporcionar uma redução de custos e, conseqüentemente, tornar a drenagem eletrocinética comercialmente viável.

Neste trabalho foram analisadas três configurações diferentes para determinar a menor área de solo ineficiente, conforme mostra o diagrama esquemático ilustrado na Figura 86.

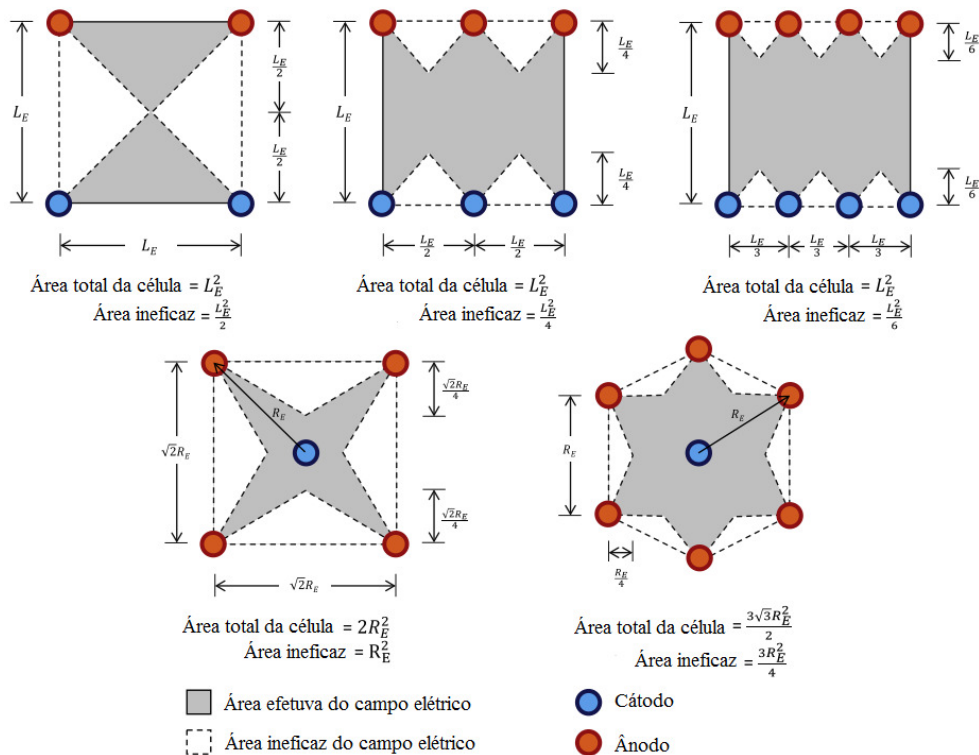


Figura 86 – Configuração geométrica dos eletrodos do cátodo e ânodo no solo

Fonte: Vocciante et al. (2016).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente em um tanque plástico de 100 L da marca FORTLEV visto na Figura 87.

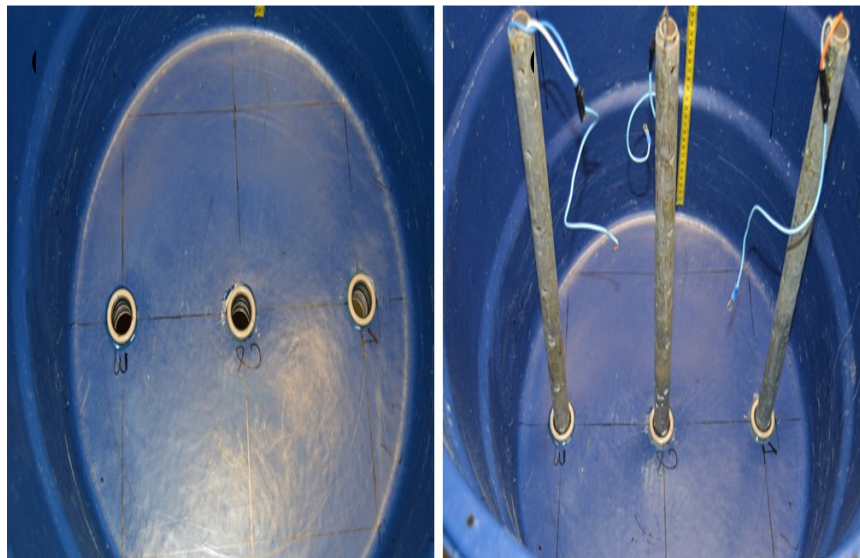


Figura 87 – Equipamento utilizado para os ensaios de secagem. (a) sistema de drenagem. (b) Posicionamento dos cátodos.

Fonte: Acervo pessoal, 2018

Para realizar os ensaios de drenagem eletrocinética, o solo foi seco em estufa e, em seguida, foi adicionada água tratada até atingir um teor de umidade equivalente a 1,75 vez o limite de liquidez do solo. Em seguida, o solo foi misturado por 30 minutos em uma batedeira orbital da marca AMADIO, no Laboratório de Estrutura e Materiais do DEC/PUC-Rio, como é mostrado na Figura 88.



Figura 88 – Processo do ensaio: (a) solo úmido, (b) solo depois do processo de secagem, (c) solo com o teor de umidade equivalente a 1,75 vez o limite de liquidez, (d) solo depois de misturado.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Para o ensaio foi utilizada uma massa total de 50 kg, em que 29.6kg foram de solo e 20.4 kg de água. A montagem do ensaio consistia em posicionar os eletrodos nos locais indicados na Figura 86, para cada tipo de configuração espacial, na caixa plástica e, em seguida, colocar no solo úmido. Os cátodos foram envolvidos por papel filtro #40 a fim de impedir a

passagem de partículas de solo em seus orifícios de drenagem. No decorrer do ensaio foram medidos o volume drenado do efluente, utilizando provetas graduadas de vidro da marca Pyrex de capacidade volumétrica de 1000mL e uma tolerância ASTM (± 6 mL). As medidas foram realizadas em intervalos regulares de 6 horas, como é mostrado na Figura 89. A altura do solo no ensaio foi de aproximadamente 14 cm que foram determinados com a fita métrica e colocados na parte lateral do tanque.



Figura 89 – Caixa utilizada para os ensaios e provetas graduadas utilizadas na medição do volume drenado.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

O pH do efluente foi medido com um pHmetro digital AKSO do modelo AK90, que possui compensação automática de temperatura e calibração em três pontos de pH, como é mostrado na Figura 90. O pHmetro foi calibrado no início de cada ensaio. As calibrações foram realizadas com solução padrão de pH 4, 7, 10 e KCl. As calibrações foram realizadas no Laboratório de Geotecnia.



Figura 90 – pHmetro digital utilizado na determinação do pH do efluente.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

A intensidade elétrica foi medida com multímetro digital MULTILASER que tem alcance de $200\mu\text{A}$ até 10A , e uma resolução de 100nA até 10mA operando em corrente contínua, como é mostrado na Figura 91.



Figura 91 – Multímetro digital utilizado na medição da corrente elétrica durante os ensaios.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

A penetração do cone na superfície do solo foi medida utilizando um penetrador de cone, da marca *WYKEHAM FARRANCE*, que foi operado manualmente. A profundidade de penetração foi determinada utilizando um paquímetro da marca *Mitutoyo Absolute* digital, visto na Figura 92.



Figura 92 – Paquímetro utilizado na medição da penetração do cone no solo.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

O campo elétrico foi induzido por meio de uma fonte da marca Minipa MPC3030, vista na Figura 93, que proporciona uma diferença de potencial máxima de 30 V.

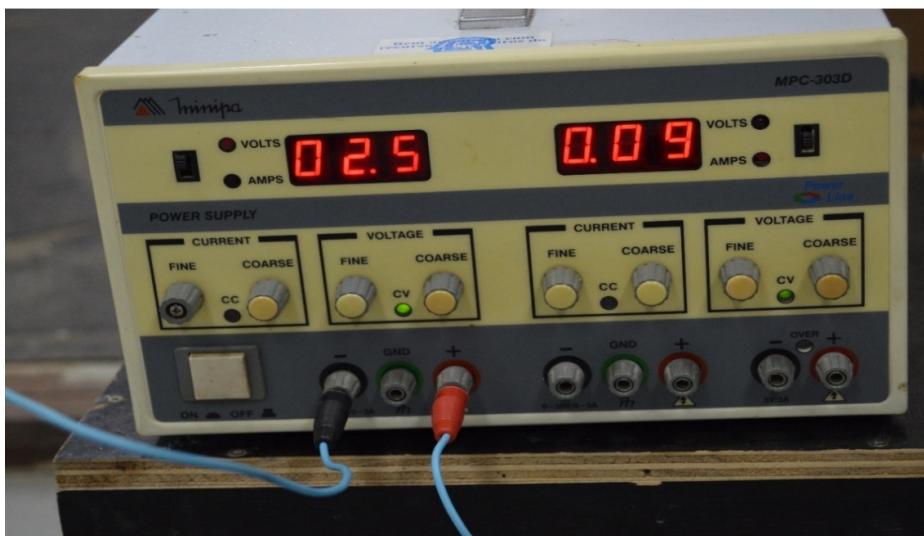


Figura 93 – Fontes utilizadas nos ensaios de eletro drenagem.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

A aplicação do campo elétrico no solo gera forças que conduzem umidade das regiões do anodo para o cátodo, onde serão drenados pelos

eletrodos ocos do cátodo. A drenagem é feita por gravidade nestes ensaios. O recalque gerado pela drenagem do solo foi medido com uma fita métrica que foi colada na superfície lateral do tanque plástico, como é mostrado na Figura 94. As medições dos recalques foram feitas a cada 24 horas, tendo como ponto inicial o nível do solo ao início de cada ensaio.



Figura 94 – Fita métrica utilizada na medição do recalque no solo durante os ensaios.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Na Figura 95 é apresentado o conjunto dos equipamentos utilizados e sua configuração no processo do eletrodrenagem.



Figura 95 – Conjunto dos equipamentos utilizados no processo de eletrossecagem.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Embora os ensaios tenham sido conduzidos em um ambiente com temperatura controlada, os valores da umidade relativa do ar e da temperatura ambiente foram determinados com um equipamento da marca HTC digital, modelo BFHTC-1 em intervalos de tempo preestabelecidos.

A Figura 96 apresenta fotografias que registraram o processo de eletrodrenagem no decorrer do ensaio, no qual pode-se observar a variação da consistência do solo no decorrer do ensaio

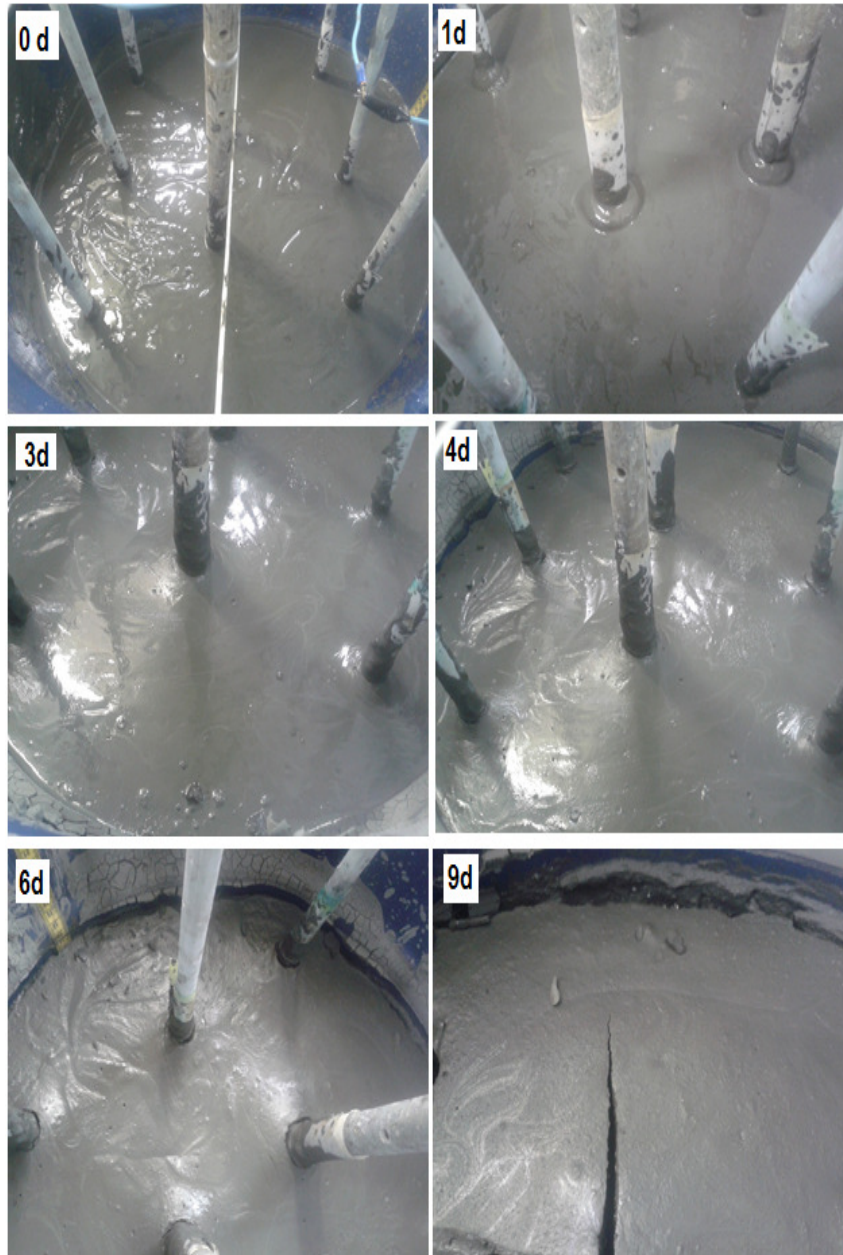


Figura 96 – As imagens amostram os ensaios em função do tempo em dia (0 até 9 dias), e a evolução da secagem do solo.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Os resultados do volume drenado dos três ensaios correspondentes às três configurações geométricas dos eletrodos, assim como o consumo de corrente elétrica, são mostrados na Figura 97.

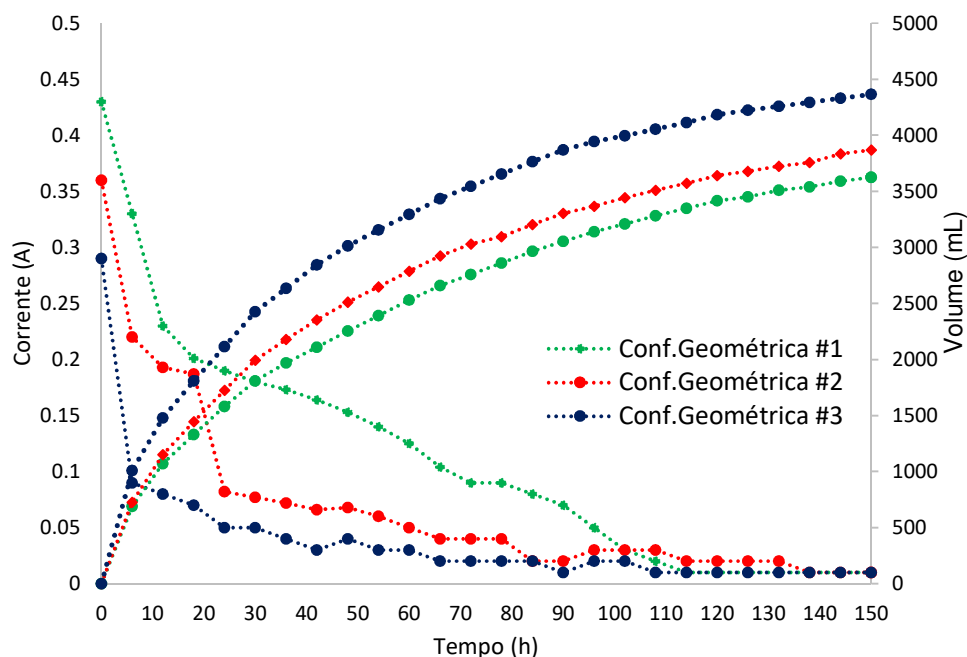


Figura 97 – Resultado do volume drenado e consumo de corrente, dos três ensaios na determinação da melhor configuração geométrica.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os resultados mostram que a configuração geométrica #3 apresenta uma maior quantidade de efluente drenado e um consumo menor de corrente elétrica em comparação com as demais, sendo a mais eficiente. Este resultado pode ser explicado pela maior área de aplicação da corrente elétrica gerada nesta configuração, conforme sugere a Figura 98.

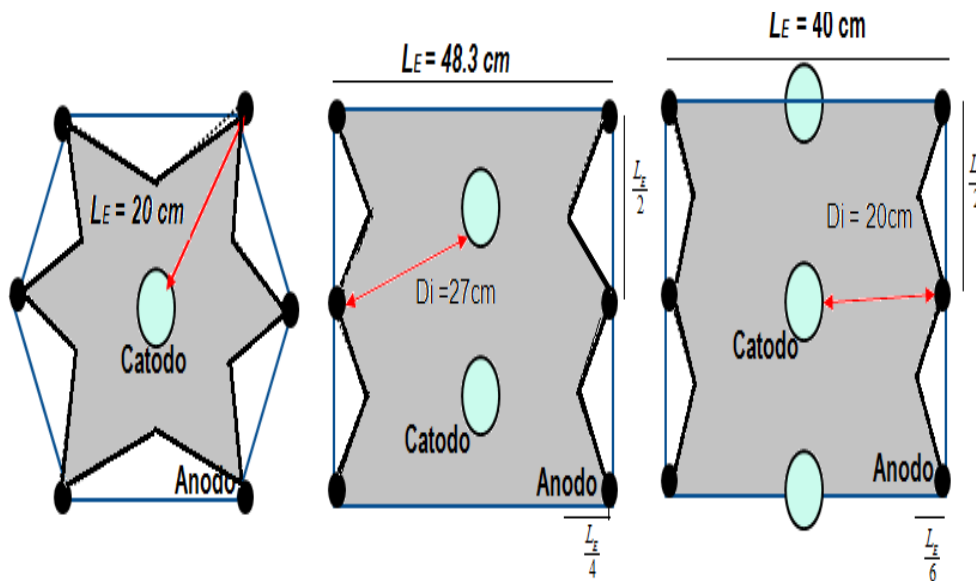


Figura 98 – Configuração geométricas dos eletrodos do cátodo e anodo no solo. As áreas de solo eficaz e ineficaz.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A partir dos valores de água drenada e da corrente elétrica induzida no período do ensaio, foi possível calcular a eficiência eletro-osmótica (k_i) utilizando a equação 36. A Figura 99 apresenta os resultados dos três ensaios.

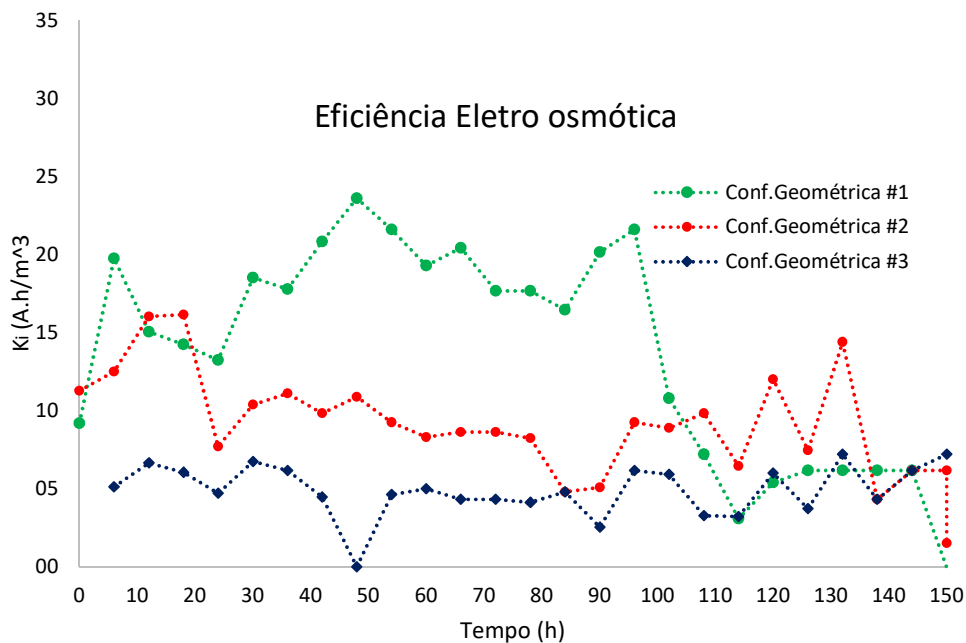


Figura 99 – Resultados da eficiência eletro-osmótica dos três ensaios.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A eficiência eletro-osmótica avalia a relação entre o volume de água drenada por unidade de carga transportada. Ela é inversamente proporcional à eficiência do processo. Os resultados apresentados na Figura 99 mostram que o ensaio com a configuração geométrica com menor área de solo ineficaz tem menor eficiência eletro-osmótica indicando que o processo foi mais competente em reduzir a umidade do solo. Também pode-se observar que a eficiência eletro-osmótica dos outros ensaios guardam relação com o volume drenado e a corrente elétrica consumida. A área de solo eficaz da configuração #2 é maior em comparação com as outras duas configurações que indicariam ter uma maior eficiência que as outras duas configurações. Mas verificou-se que a configuração #3 é mais eficiente que as outras duas configurações, evidenciando que a eficiência do processo é influenciada por outros fatores, além da área de solo eficaz, entre os quais podemos incluir a quantidade e tipo dos íons no eletrólito, pH do fluido, tipo de argila predominante no solo etc.

Com a relação de volume drenado e o tempo requerido, foram calculadas a variação do teor de umidade do solo e a variação do teor de sólidos, como é mostrado nas Figura 100 e Figura 101.

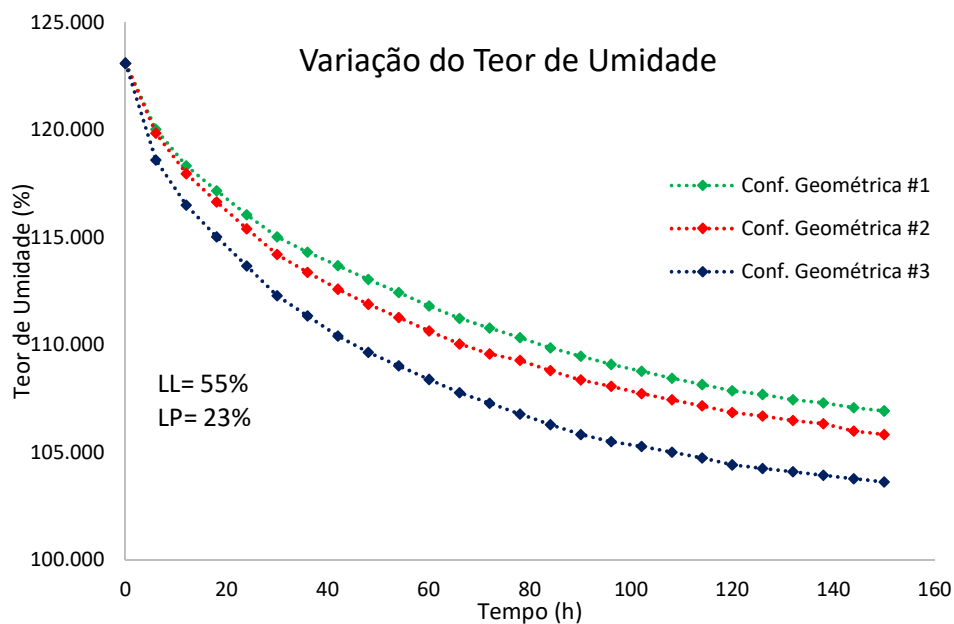


Figura 100 – Resultados da variação do teor de umidade dos três ensaios.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

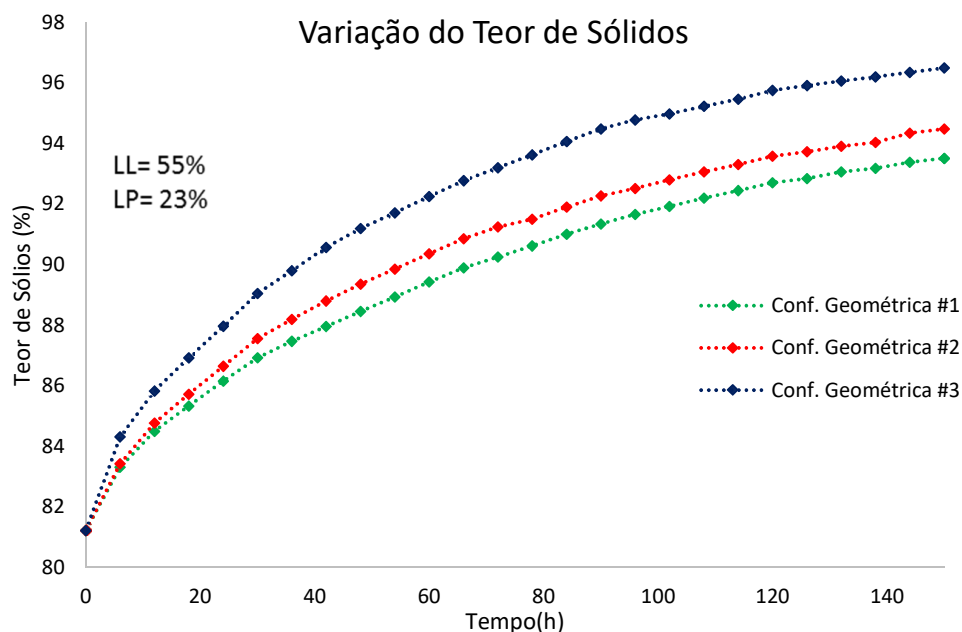


Figura 101 – Resultados da variação do teor de sólidos dos três ensaios.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Do resultado mostrado na Figura 100, pode-se observar que o ensaio com a configuração geométrica #3 apresenta um menor valor do teor de umidade que os demais ao final do ensaio. Isto é porque teve uma maior eficiência durante o processo, conseguindo extrair uma quantidade maior de efluente, conforme demonstram os resultados vistos na Figura 97.

O teor de umidade final foi também calculado em amostras de solo coletadas nas proximidades do cátodo e do anodo, a fim de avaliar a sua distribuição na massa de solo. Os resultados encontram-se na Figura 102.

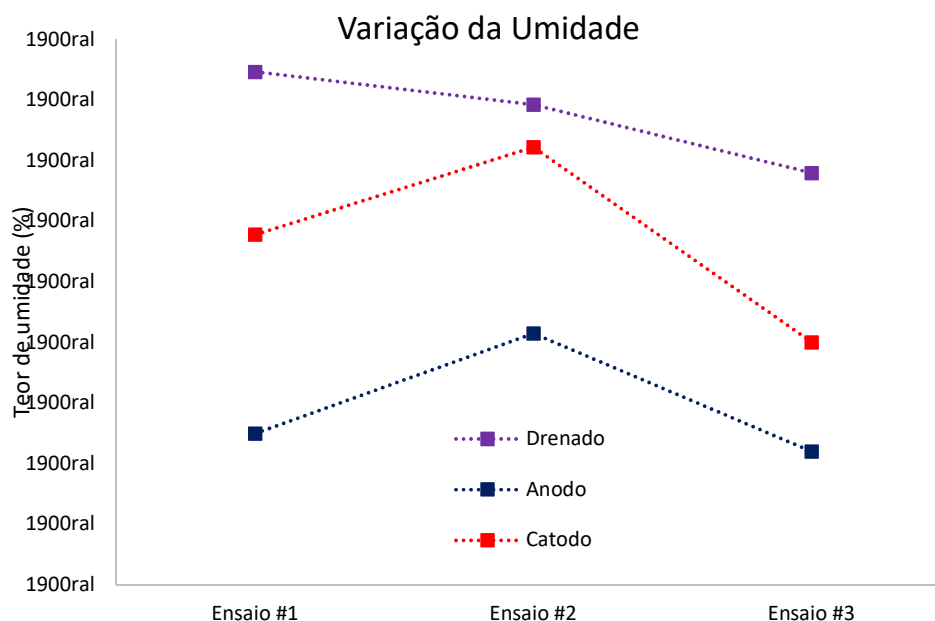


Figura 102 – Valores do teor de umidade calculados ao final dos ensaios e calculado com o volume drenado.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Pode-se observar que o valor do teor de umidade nas proximidades dos cátodos é maior que na proximidade dos anodos. A tensão elétrica aplicada no solo gera um campo elétrico direcionado do eletrodo de carga positiva (anodo) para o eletrodo de carga negativa (cátodo). O campo elétrico gerado cria uma força que movimenta os íons e partículas na direção dos cátodos, levando junto a água hidratada nos íons ou por peneirar as partículas carregadas, gerando uma zona de menor teor de umidade na proximidade do anodo e uma zona de maior umidade na proximidade do cátodo, como pode ser observado na Figura 102. O teor de umidade calculado a partir dos valores de volume drenado apresentou valores muito próximos aos valores do teor de umidade calculados na proximidade do cátodo. Verificou-se que há uma não homogeneidade na distribuição de umidade na massa de solo devido ao processo do fluxo eletro-osmótico.

Ao final de cada ensaio, foi calculada a perda de massa dos anodos causada pela corrosão. Vale salientar que os cátodos não sofrem corrosão devido ao fato de os cátions transportados pelo fluxo eletrocinético serem

depositados em sua superfície. Adicionalmente, calculou-se a razão de perda de massa (i.e., a variação entre a massa inicial e a massa final dividida pela a massa inicial). Os resultados são mostrados na Figura 103 e não indicam um padrão de variação de perda de massa dos anodos com a configuração geométrica.

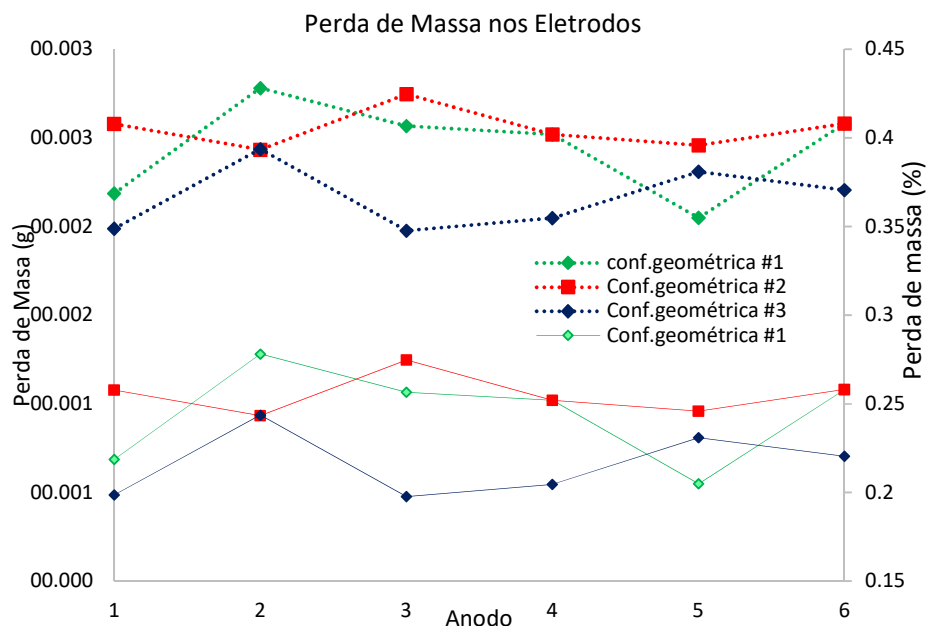


Figura 103 – Perda de massa em (g) dos eletrodos dos anodos para cada ensaio no eixo principal. Perda de massa em (%) para cada ensaio no eixo secundário.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os resultados mostram que o terceiro ensaio, que corresponde à configuração geométrica com menor área ineficaz, reportou um maior volume drenado e menor consumo de corrente induzida. O terceiro ensaio também reportou uma eficiência eletro-osmótica menor, sendo que o processo foi o mais eficiente entre os três realizados. Dos resultados obtidos foi selecionada a terceira configuração geométrica para continuidade do programa experimental.

6.3 Eletrodrenagem

6.3.1 Eletrodrenagem com Tensão 30 volts DC

Utilizando a terceira configuração geométrica dos eletrodos, foram realizados três ensaios de drenagem para garantir a repetitividade da tecnologia do processo de eletrodrenagem. Nos três ensaios foram utilizados os eletrodos de polímeros com fios de latão. Nestes três ensaios, o teor de umidade do solo foi de 1,25 vez o limite de liquidez, que equivale a um teor de umidade de 69% para o solo argiloso empregado.

Adicionalmente foi realizado um quarto ensaio substituindo os eletrodos poliméricos correspondentes aos anodos por eletrodos de cobre para comparar a eficiência do processo e a perda de massa dos eletrodos por efeito da corrosão. A Tabela 12 apresenta os valores de massa de água e de solo empregados em cada ensaio.

Tabela 12 - Resumo das quantidades utilizados nos ensaios

	Eletrodos de Polímero			Eletrodo de cobre
	Ensaio #1	Ensaio #2	Ensaio #3	Ensaio #4
Limite de liquidez	55,2%	55,2%	55,2%	55,2%
Razão	1,25	1,25	1,25	1,25
Novo teor	69%	69%	69%	69%
Massa água	20,4 kg	20,4 kg	20,4 kg	20,4 kg
Massa de solo	29,6 kg	29,6 kg	29,6 kg	29,6 kg
Massa total	50,0 kg	50,0 kg	50,0 kg	50,0 kg

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Nos ensaios utilizou-se uma fonte elétrica que proporciona a geração de uma corrente contínua e a razão de tensão utilizada foi de 1.5 V/cm. A

distância de separação entre eletrodos do cátodo e anodo foi de 20 cm. A intensidade da corrente elétrica foi controlada nos ensaios por um amperímetro disposto em série, o circuito do processo de secagem eletrocinética, como é mostrado na Figura 104.

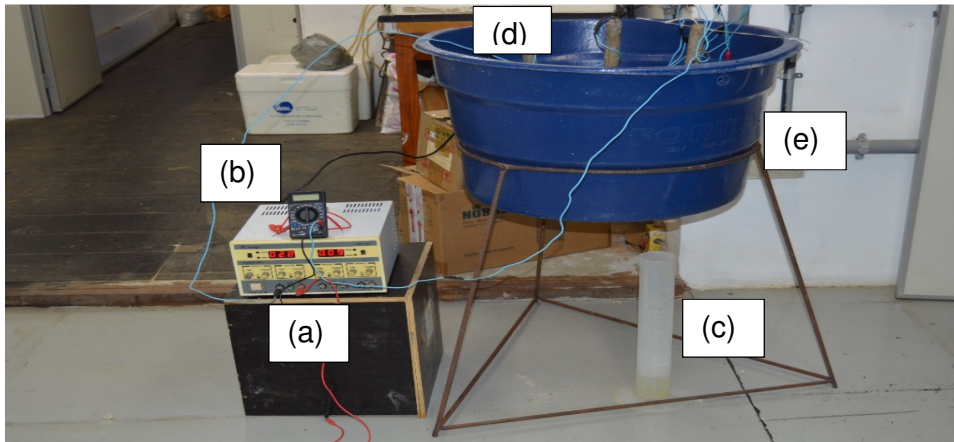


Figura 104 – Conjunto dos equipamentos utilizados no processo de eletro secagem. (a) fonte d.d.c, (b) multímetro, (c) proveta graduada, (d) eletrodos, (e) caixa de água adaptada para os ensaios.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Na Figura 105 é mostrada a sequência de drenagem do solo nos três ensaios.



Figura 105 – Imagens dos três ensaios realizados com eletrodos de polímero, indicando o processo de drenagem eletrocinética em função do tempo (dias). A primeira fila corresponde ao ensaio #1, o segundo corresponde ao ensaio #2 e a terceira fila corresponde ao ensaio #3

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Foi realizado um quarto ensaio, em que os eletrodos de compósitos poliméricos com fios de latão dos anodos foram substituídos por eletrodos de cobre. Os eletrodos do anodo são os que perdem massa pela corrosão que sofrem, causada pela corrente induzida e os eletrólitos contidos no solo. Os eletrodos dos cátodos não foram trocados porque eles não sofrem corrosão e, portanto, não sofrem perda de massa. A tensão utilizada foi de 1.5 V/cm e a distância entre os eletrodos do catodo e anodo é de 20 cm. A Figura 106 mostra a sequência de secagem das amostras em função do tempo.

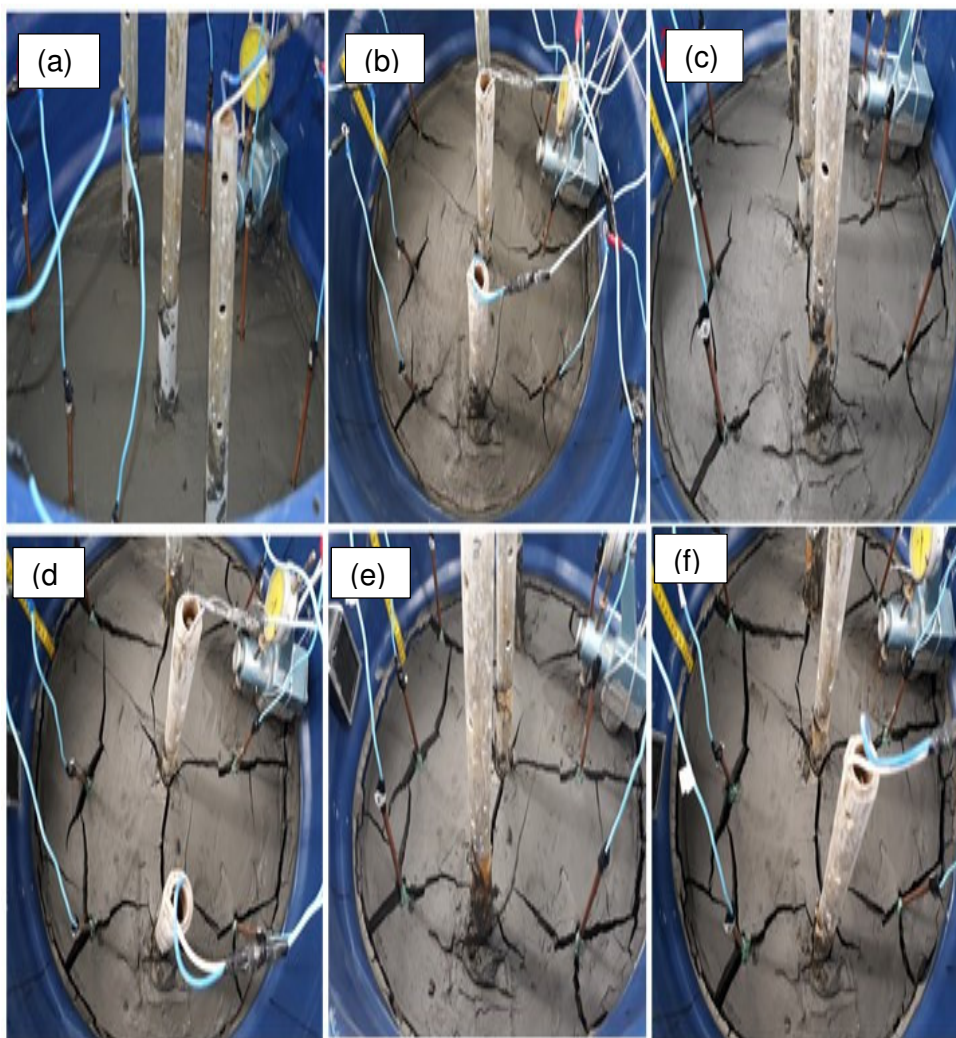


Figura 106 – Imagens do processo de drenagem eletrocinética utilizando tarugos de cobre de 6,24mm de diâmetro em função do tempo. (a) 12h horas, (b) 1 dia, (c) 2 dias, (d) 4 dias, (e) 6 dias, (f) 8 dias.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O volume drenado em função do tempo dos quatro ensaios é mostrado na Figura 107. O processo de drenagem eletrocinética das amostras é muito mais rápido e eficiente quando se utilizam eletrodos de cobre. Isto pode ser explicado pela área de contato do meio efetivamente condutor no solo. No caso dos eletrodos de cobre, a área do meio efetivamente condutor é gerado por toda a superfície do eletrodo que está em contato com o solo, gerando uma corrente elétrica de maior intensidade, em comparação com os eletrodos de polímero em que a área do meio efetivamente condutor é gerado só pelas partes expostas dos fios condutores gerando uma corrente elétrica uniforme, mas de menor intensidade.

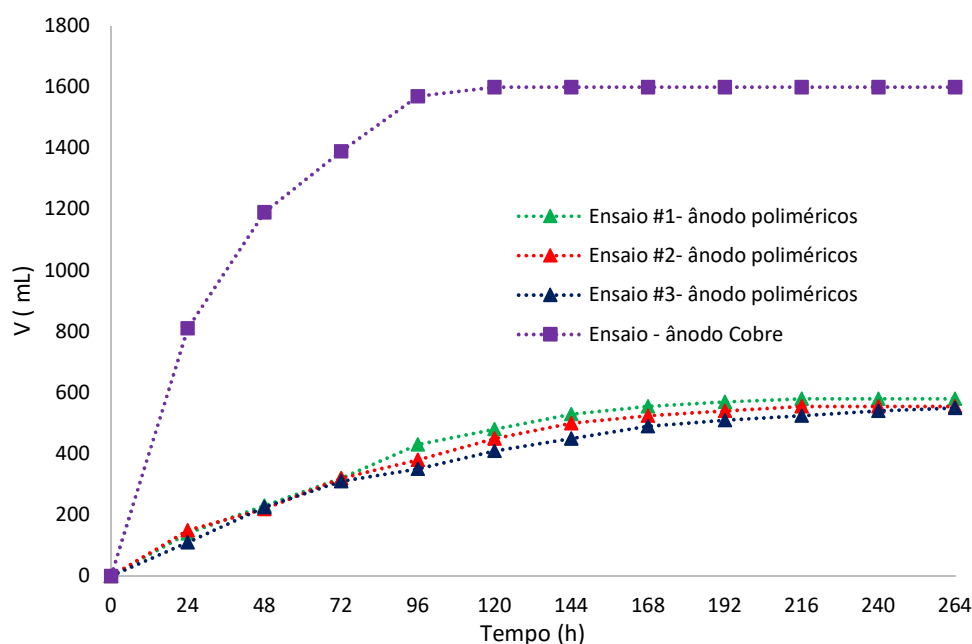


Figura 107 – Resultados de volume drenado em função do tempo.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A intensidade da corrente elétrica também foi monitorada no decorrer dos ensaios utilizando um amperímetro que foi colocado em série no circuito elétrico, como é mostrado na Figura 108.

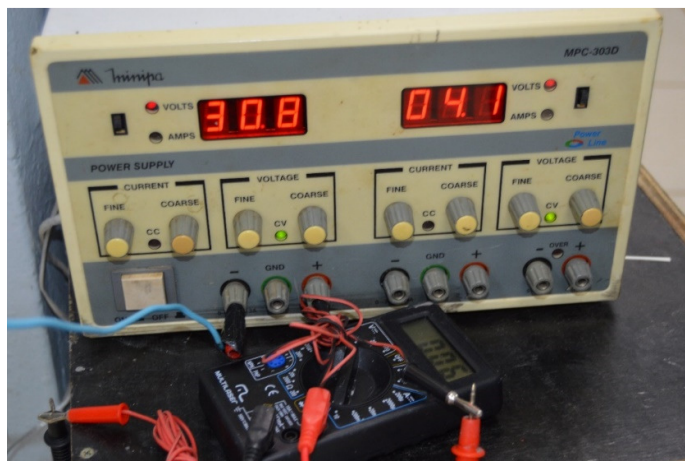


Figura 108 – Imagem da medição da intensidade elétrica utilizando um amperímetro no decorrer dos ensaios.
Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Os resultados são mostrados na Figura 109. Pode-se observar que os eletrodos de polímero têm um menor consumo de energia em comparação com os eletrodos de cobre. Esta diferença tem uma grande influência na eficiência do processo pois quanto maior a intensidade elétrica medida no decorrer dos ensaios, mais energia o ensaio está consumindo para movimentar os íons junto com a água do anodo para o cátodo. Pode-se observar que os eletrodos de cobre apresentam uma maior passagem da energia elétrica que é indicativo de uma área efetiva do condutor maior, portanto a velocidade de drenado é maior e o tempo de drenagem será menor. Um maior consumo de energia no decorrer do ensaio gera uma eficiência eletro-osmótica maior indicando que o processo de eletrodrenagem teve menor eficiência. Os eletrodos de polímero apresentam uma menor intensidade elétrica porque a área efetivamente condutora é dada só pela área dos fios expostos na matriz polimérica que compõe o eletrodo, o que aumenta o tempo de drenagem. Por outro lado, o consumo de energia é menor, portanto, gera uma eficiência eletro-osmótica menor, aumentando a eficiência do processo de eletrodrenagem.

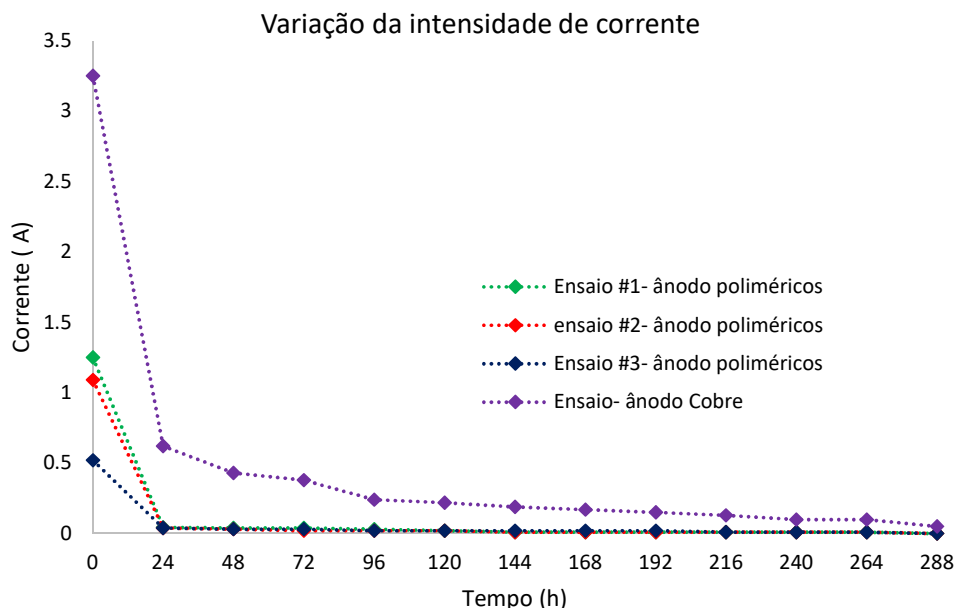


Figura 109 – Intensidade de corrente durante o processo de drenagem.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A partir da massa de água extraída no decorrer do processo de secagem, foi possível calcular a variação do teor de umidade e a variação do teor de sólidos do solo em função do tempo. A Figura 110 apresenta os resultados. Observa-se que o ensaio com anodos de cobre apresenta uma variação maior do teor de umidade do solo. Verifica-se ainda que o tempo para a secagem é inferior ao observado com os ensaios realizados com anodos poliméricos. A variação do teor de umidade está diretamente relacionada como o volume do efluente extraído do solo e é decorrente da maior corrente elétrica gerada pelos eletrodos de cobre em função de sua maior condutividade elétrica. Embora o teor de umidade inicial do ensaio realizado com os anodos de cobre tenha sido um pouco menor que os valores empregados nos ensaios com anodos poliméricos, devido a um descuido experimental, a Figura 110, ao ilustrar a comparação entre os valores da redução do teor de umidade normalizado durante o processo de drenagem, demonstra que a utilização de anodos de cobre proporcionou uma maior redução na umidade do solo.

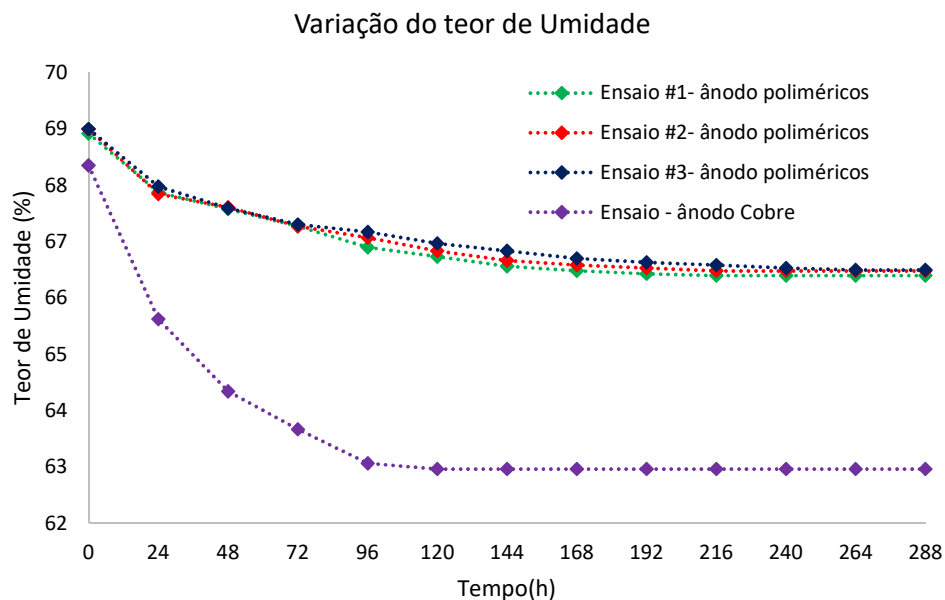


Figura 110 – Variação do teor de umidade nos ensaios no decorrer do processo de drenagem eletrocinética.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A partir dos valores do volume drenado em função do tempo, é calculado o teor de sólidos em função do tempo para os ensaios, como é mostrado na Figura 111. O mesmo comportamento apresentado pelo teor de umidade pode ser observado em relação à variação do teor de sólidos, em que a maior variação da corrente elétrica no solo aumenta a velocidade de drenagem do efluente gerando uma maior variação do teor de sólidos nos ensaios com eletrodos de cobre.

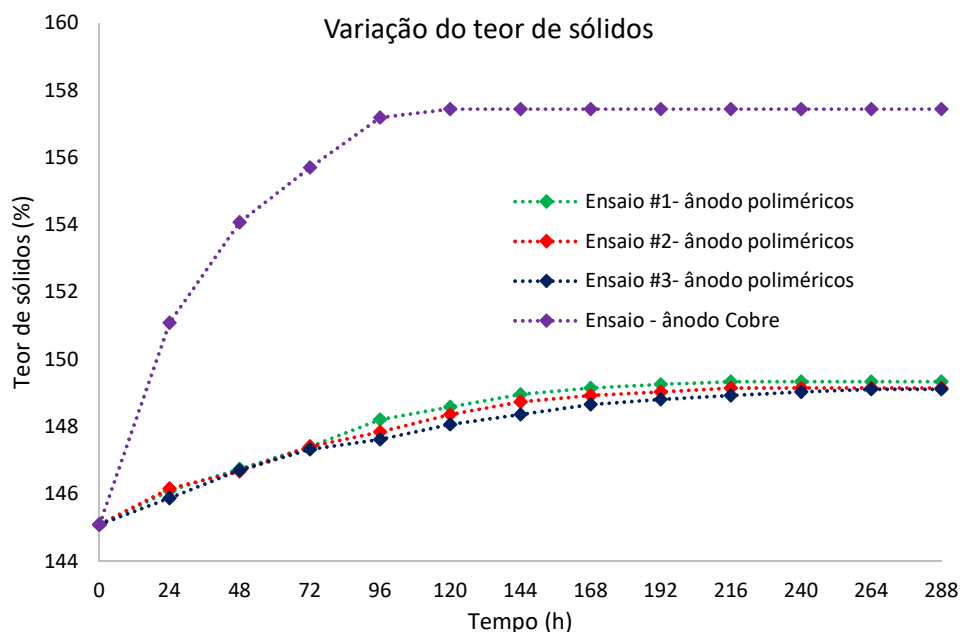


Figura 111 – Resultado do cálculo do teor de sólidos dos ensaios realizados

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

No decorrer dos ensaios foram monitoradas a temperatura ambiente e a umidade relativa do ar do ambiente onde foram realizados os ensaios. Conforme pode ser visto nos resultados ilustrados nas Figura 112 e Figura 113, não houve uma variação significativa nem da temperatura nem da umidade relativa do ar. Com base nos resultados apresentados, pode-se sugerir que a repetitividade dos ensaios não foi afetada por uma possível evaporação.

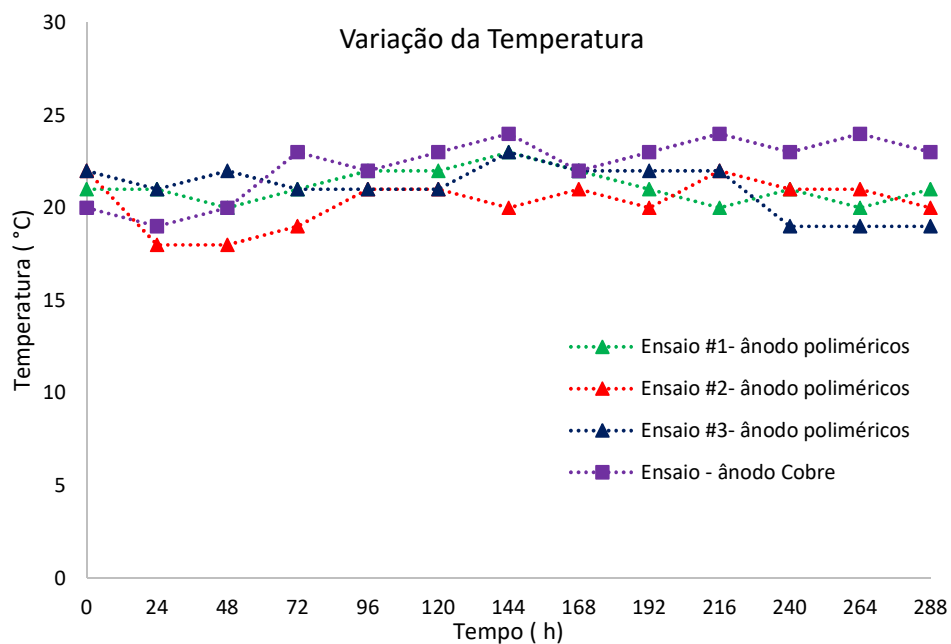


Figura 112 – Monitoramento da temperatura durante os ensaios de eletrossecagem.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

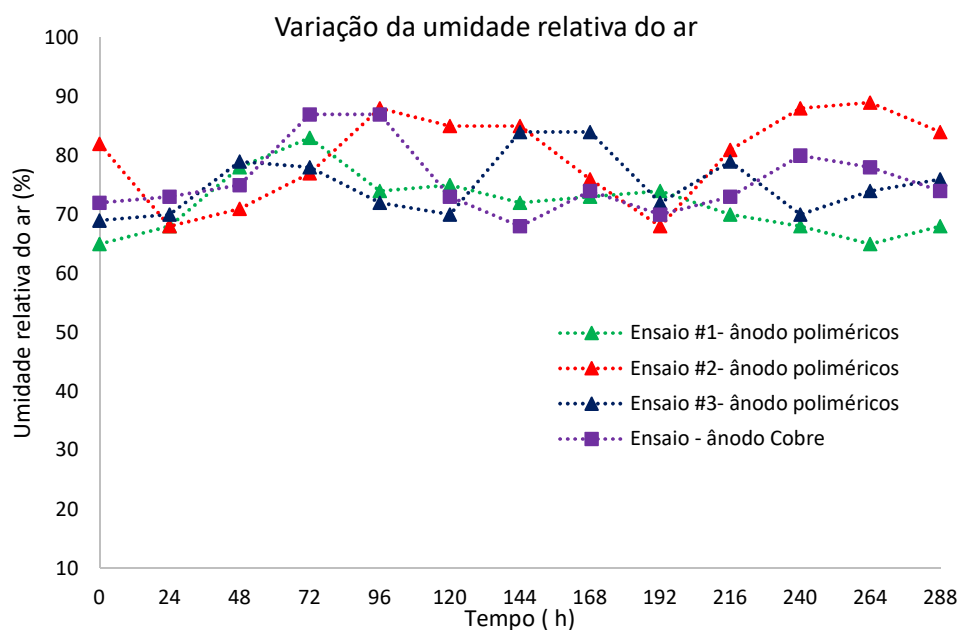


Figura 113 – Monitoramento da umidade relativa do ar durante os ensaios de eletrossecagem

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

6.3.2 Drenagem Eletrocinética com Tensão de 150 volts DC

No decorrer do programa experimental, verificou-se a possibilidade de aplicar um maior valor de diferença de potencial (d.d.p.) por meio de um sistema desenvolvido pelo Laboratório de Conversão e Máquinas Elétricas do Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio.

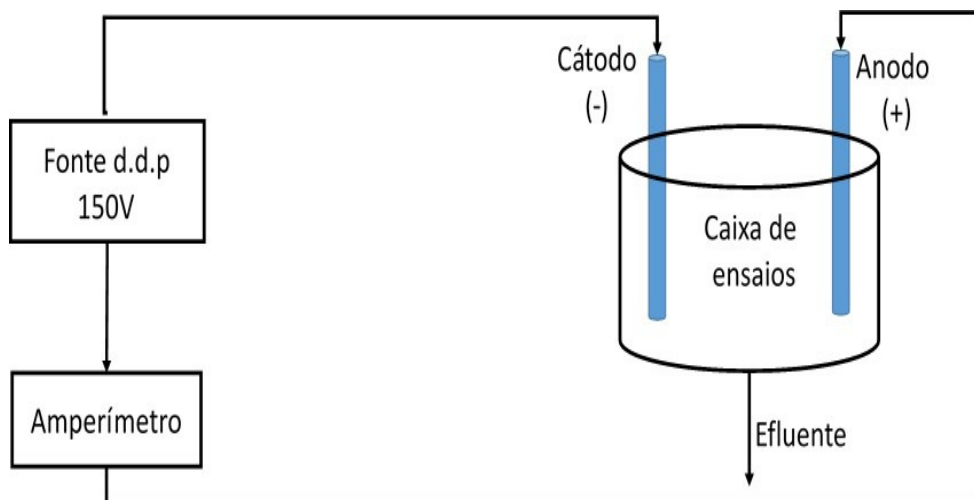


Figura 114 – Diagrama esquemático dos ensaios com fonte d.d.p de 150V.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O sistema descrito no diagrama esquemático da Figura 114 consiste em uma fonte com diferença de potencial da marca STP-Sociedade Técnica Paulista LTDA, desenvolvida pelo Laboratório de Conversão e Máquinas Elétricas, que foi utilizada para gerar uma diferença de potencial de 150V no decorrer do ensaio. Para o monitoramento da corrente elétrica foi utilizado um amperímetro da marca Multilaser, modelo AU325. Os eletrodos utilizados foram de polímeros e de cobre. Os ensaios foram realizados num tanque de plástico da marca FORTLEV, onde foi adaptado um sistema de drenagem. O pH do efluente foi monitorado com um PH metro da marca AKSO de modelo AK90. A Figura 115 apresenta uma fotografia do sistema de aplicação da diferença de potencial.



Figura 115 – Conjunto dos equipamentos utilizados no eletrosecagem com d.d.p de 150V.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

A utilização do novo sistema elétrico permitiu a aplicação de um gradiente de tensão de 7,5 V/cm mantendo a mesma configuração geométrica (i.e., distância entre o cátodo e anodo em 20cm).

Foram realizados dois ensaios: o primeiro empregou eletrodos poliméricos e o segundo empregou anodos de cobre e cátodos poliméricos. As Figura 116 e Figura 117 mostram o processo de drenagem do solo em função do tempo. Verifica-se um maior aparecimento de fraturas devido ao maior grau de tensão aplicado. Observa-se ainda o encerramento do processo de fluxo eletro-osmótico quando as fraturas não estão mais preenchidas com água. Isto ocorre devido ao fato de o ar ser um mau condutor elétrico e provocar um curto circuito no sistema impedindo a passagem de corrente elétrica

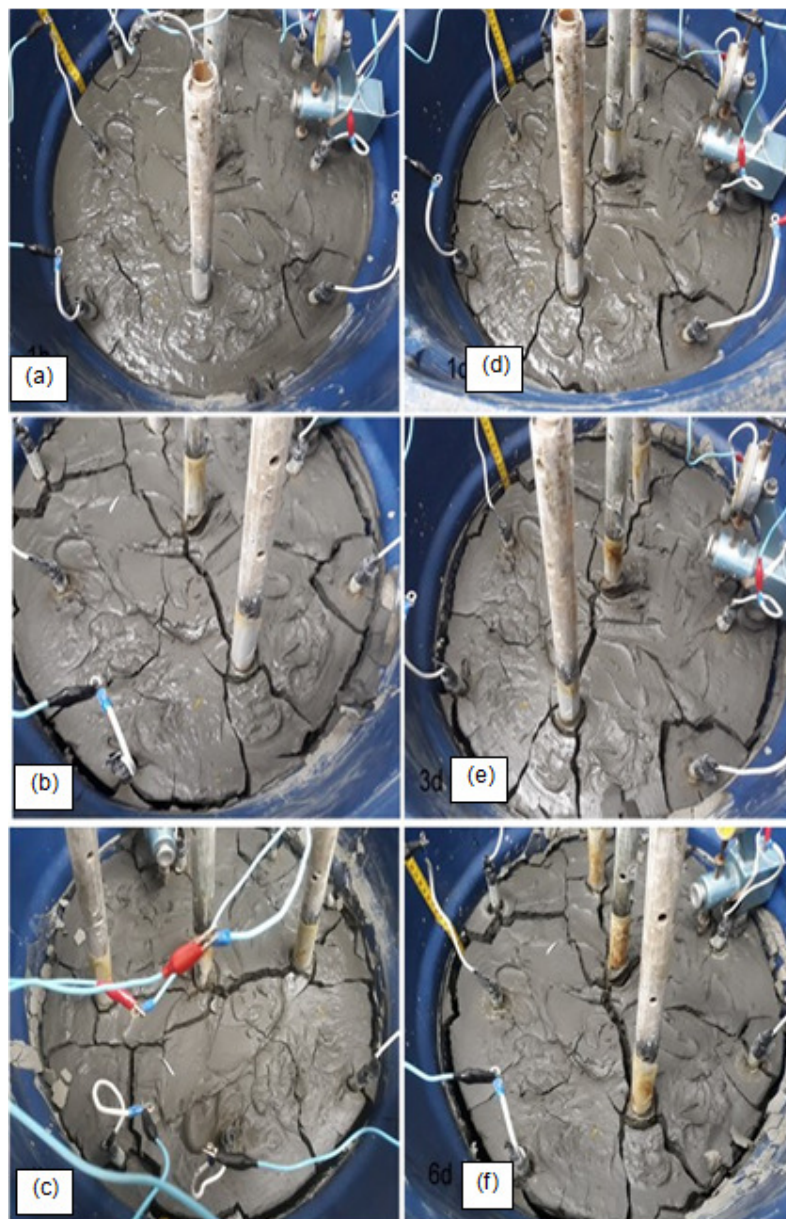


Figura 116 – Sequência de imagens do processo de drenagem eletrocinética com eletrodos de polímeros com tensão de 7,5 V/cm, onde: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 1 dia, (e) 3 dias e (f) 6 dias.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

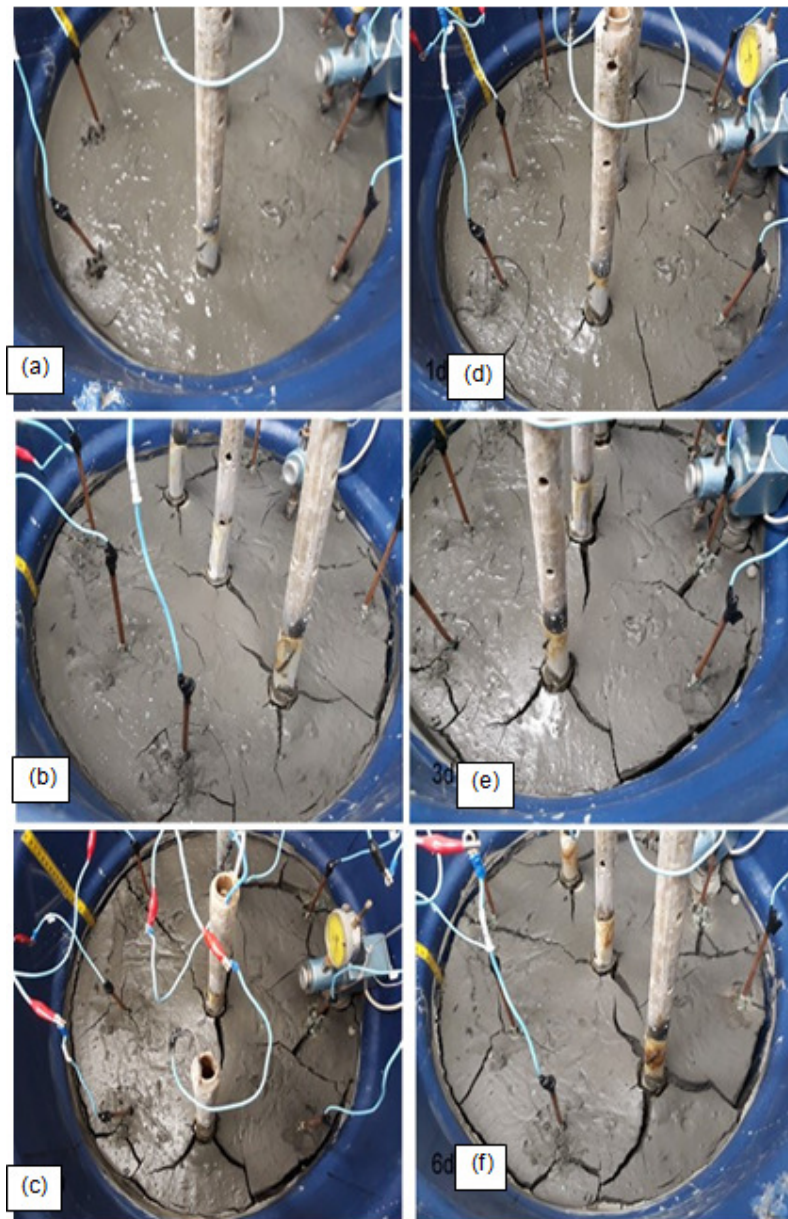


Figura 117 – Sequência de imagens do processo de drenagem eletrocinética com anodos de cobre com tensão de 7,5 V/cm, onde: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 1 dia, (e) 3 dias e (f) 6 dias. Fonte: Acervo pessoal, 2018.

A Figura 118 apresenta os valores relativos à drenagem nos dois ensaios. Observa-se que, para o mesmo tempo de drenagem, a quantidade de efluente foi maior no ensaio que empregou anodos de cobre. No caso da corrente elétrica induzida, cujos resultados estão descritos na Figura 119, verificou-se que, no ensaio realizado com anodos poliméricos, os

valores foram bastante inferiores aos observados no ensaio com anodos de cobre.

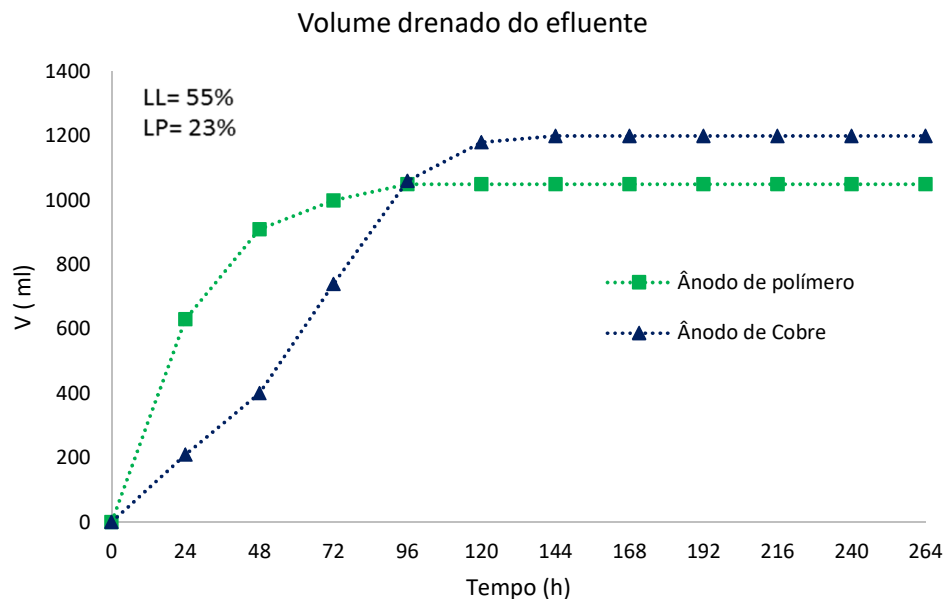


Figura 118 – Volume drenado do efluente em função do tempo.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Verificou-se que o volume drenado com os anodos poliméricos é maior nas primeiras horas do ensaio. Com o passar do tempo, o ensaio que empregou anodos de cobre apresenta uma maior drenagem final. Uma possível explicação para o fato reside no processo de corrosão do cobre causado pelo processo de eletrólise. A massa de cobre extraída pela eletrólise ocorrida no anodo é transferida pelo fluxo eletro-osmótico para o solo, aumentando a condutividade elétrica do mesmo e proporcionando uma maior extração de umidade. Este fenômeno já havia sido constatado por Araruna e de Souza (2003), que verificaram um aumento da concentração de cobre em seus experimentos com eletrocinese em borra oleosa de petróleo.

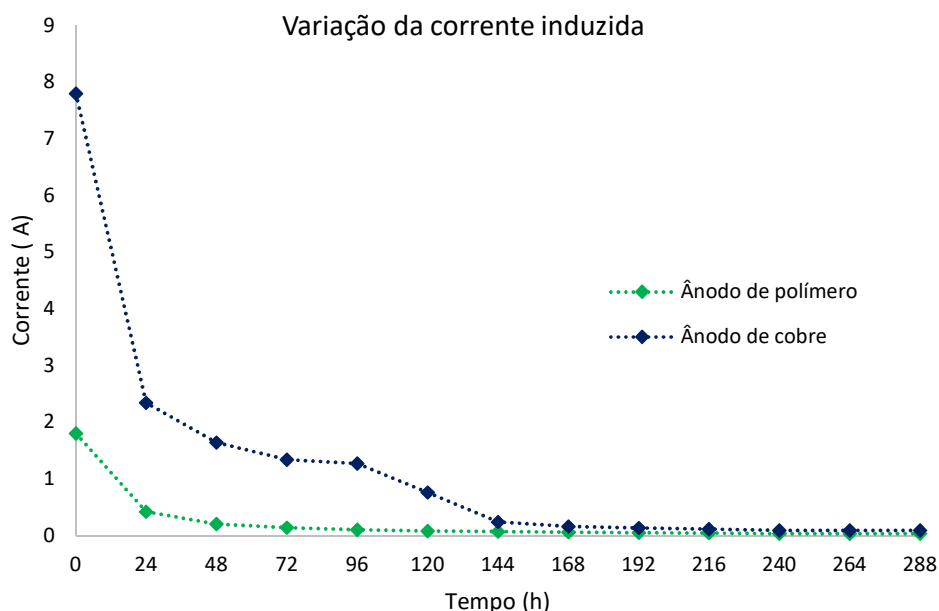


Figura 119 – Corrente elétrica induzida durante o processo de drenagem eletrocinética.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Verificou-se ainda que o ensaio com ânodos de cobre apresenta um maior consumo de energia e atinge a polarização elétrica em um intervalo de tempo maior que o observado nos ensaios com os eletrodos poliméricos. Este fator também pode estar ligado ao processo integrado de eletrólise e eletro-osmose que proporciona um aumento da condutividade elétrica do meio poroso a partir da corrosão do anodo de cobre.

Vale a pena salientar que, embora o processo de eletrodrenagem seja governado pela condutividade elétrica do meio, a passagem de corrente de alta intensidade pode ocasionar o aparecimento de fraturas que, com a secagem do solo, podem induzir um curto-circuito cessando a passagem de corrente no meio poroso e interrompendo o fluxo eletro-osmótico. Face a este fenômeno, as Figura 120 e Figura 121 demonstram que não há uma grande variação no valor do teor de umidade final e do teor de sólidos final do meio poroso quando dos ensaios que foram submetidos a um grau de tensão de 7,5 V/cm.

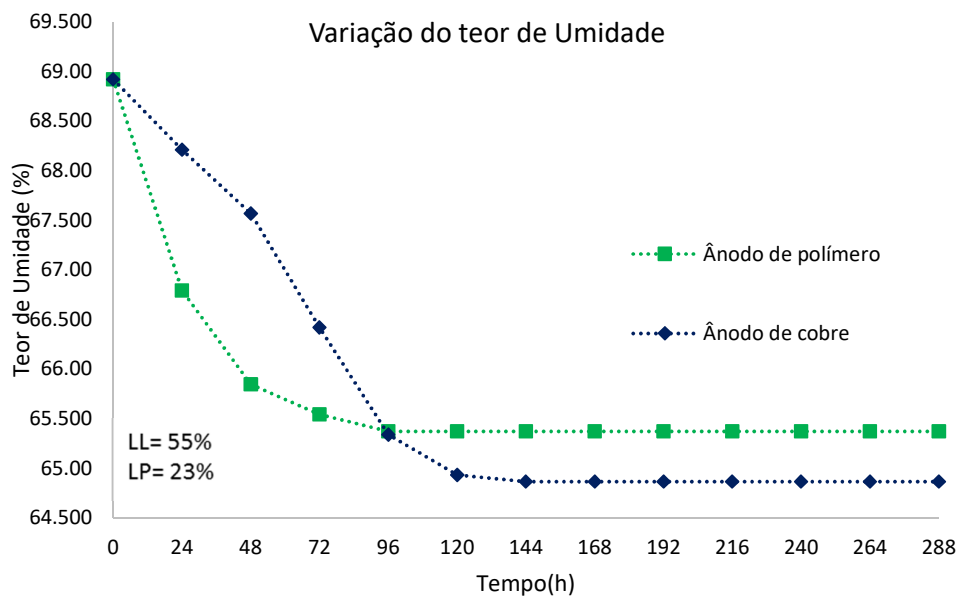


Figura 120 – Variação de teor de umidade durante os ensaios com grau de tensão de 7,5 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

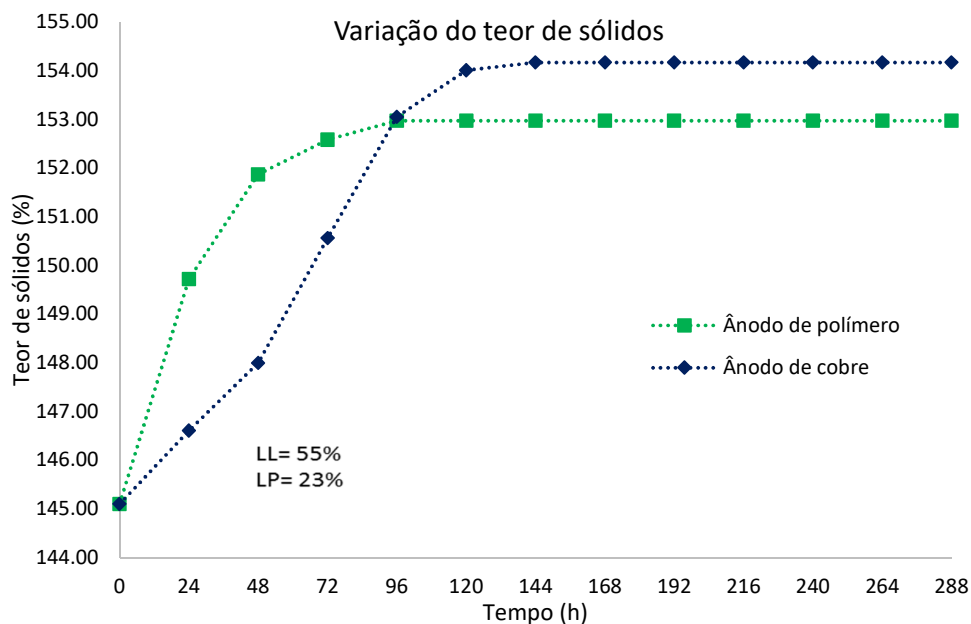


Figura 121 – Variação de teor de sólidos durante os ensaios com grau de tensão de 7,5 V/cm

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Verificou-se que a evaporação não foi relevante nos dois ensaios, pois os valores da temperatura do ambiente no Laboratório, bem como os

valores da umidade relativa do ar, não flutuaram significativamente, como mostram os resultados dispostos nas Figura 122 e Figura 123.

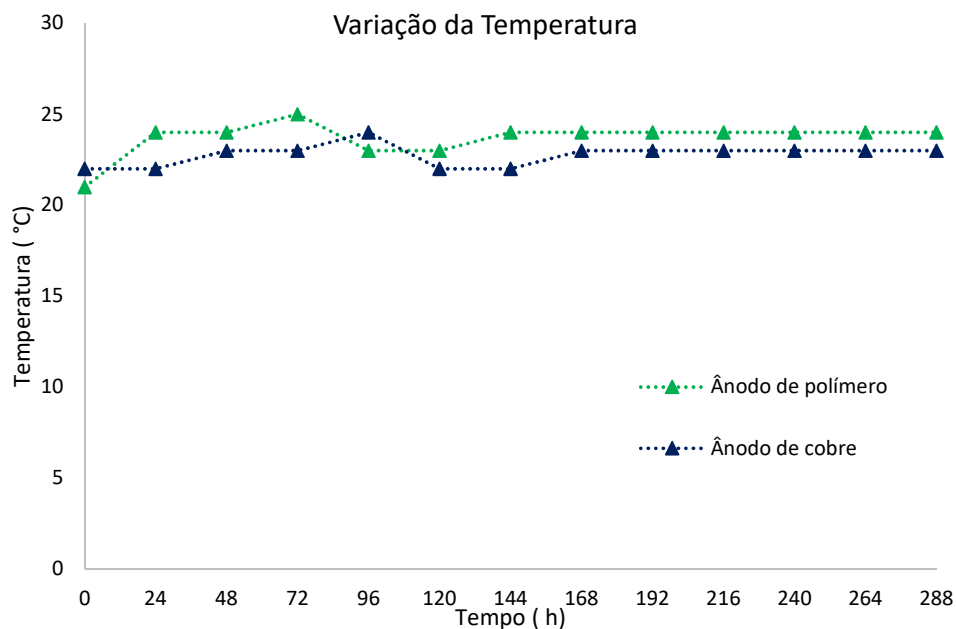


Figura 122 – Variação da temperatura durante os ensaios de eletrodrenagem.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

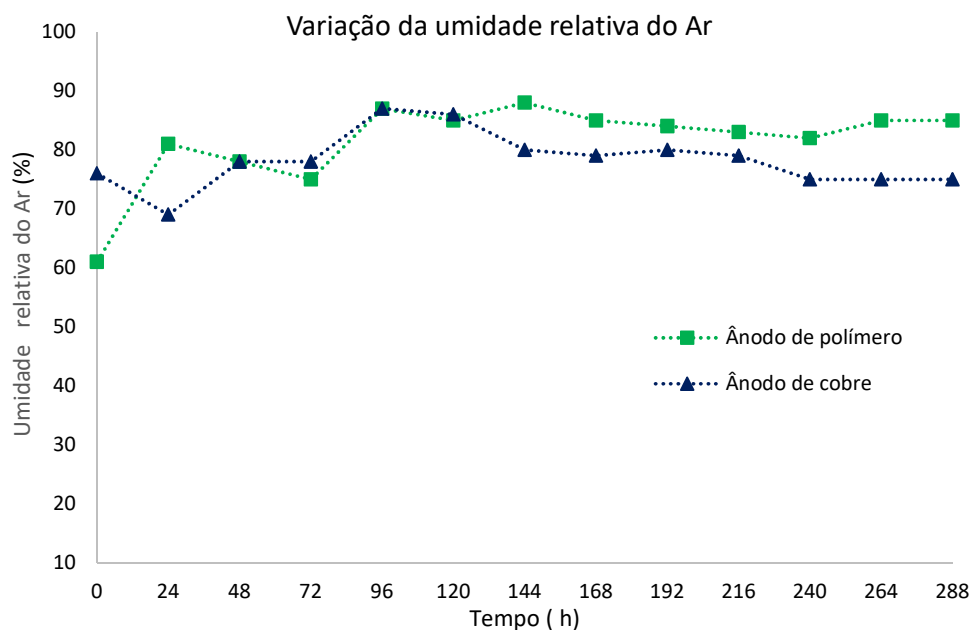


Figura 123 – Variação da temperatura durante os ensaios de eletrodrenagem.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

6.3.3 Influência do pH do Efluente nos Ensaio

A variação do pH no processo de drenagem eletrocinética deve ser monitorada devido às reações de eletrólise que ocorrem nos cátodos. A oxidação da molécula da água no anodo gera uma frente ácida, e a redução da água no cátodo gera uma frente básica, conforme sugerem diversos autores (i.e., Mahmoud et al. (2010), Estabragh et al. (2014), Azhar et al. (2017), Cameselle et al. (2013), Cameselle (2015)). Devido a estes processo, o pH do meio poroso nas imediações do anodo geralmente diminui e pH do meio poroso nas imediações do cátodo geralmente aumenta - Araruna Jr et al. (2003). Isto dependerá da intensidade da corrente aplicada ao solo. A frente ácida gerada no anodo irá avançar através do solo em direção ao cátodo devido à migração de íons e ao fenômeno de eletro-osmose - Saichek e Reddy (2003). A frente ácida avança através do solo em direção ao cátodo diminuindo o valor do pH do efluente no cátodo, como mostram os resultados obtidos no programa experimental e vistos nas Figura 124 e Figura 125.

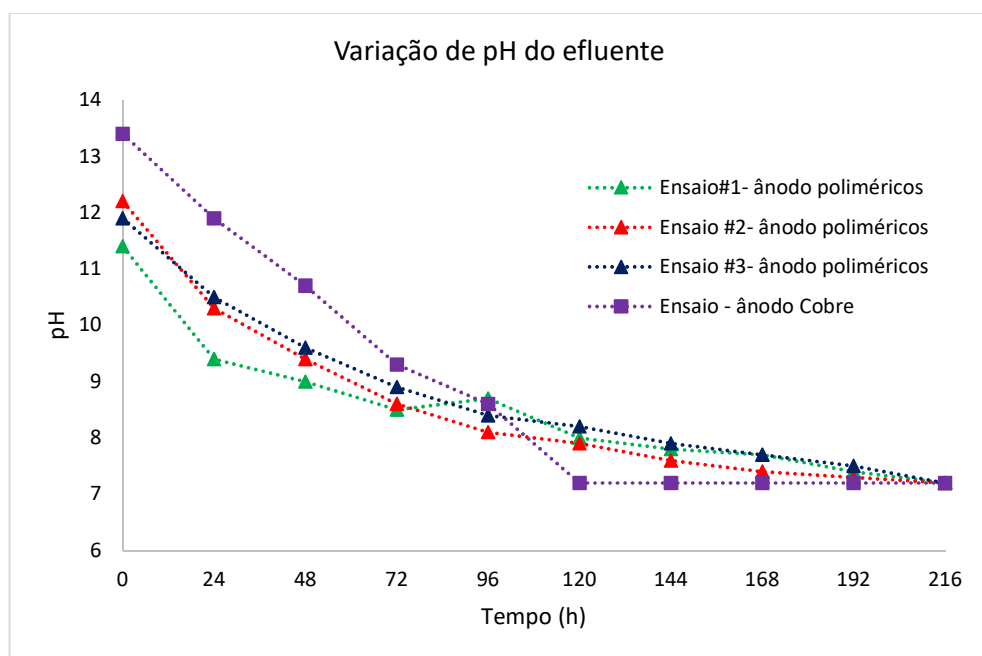


Figura 124 – Variação do pH no efluente durante o processo de drenagem com grau de tensão de 1,5 V/cm.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

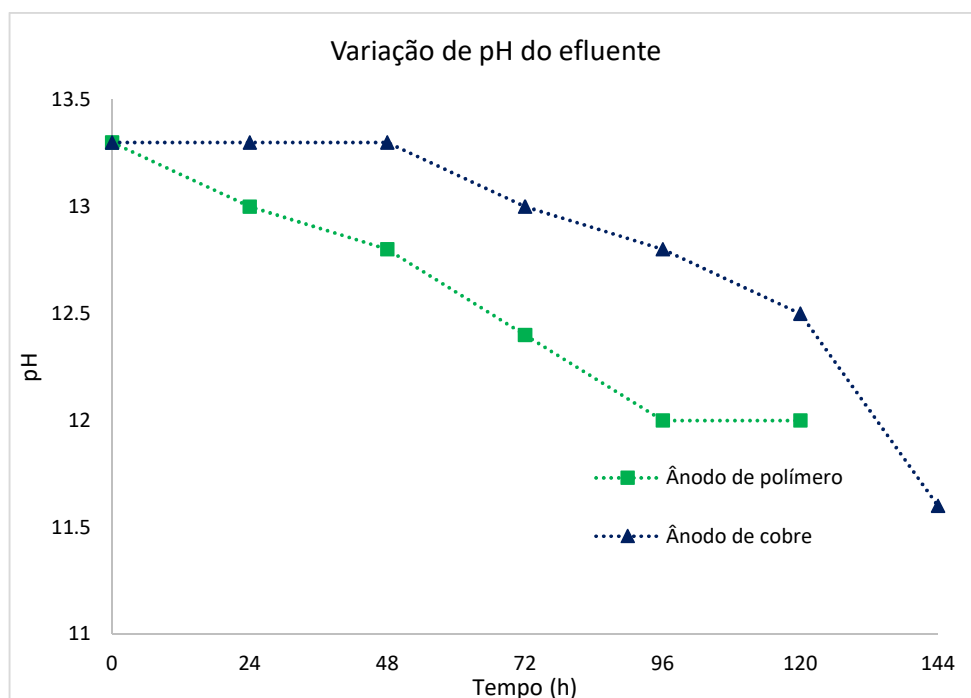


Figura 125 – Variação do pH no efluente durante o processo de drenagem com um grau de tensão de 7,5 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Verifica-se, nos instantes iniciais, que o pH do efluente apresenta valores elevados devido à geração de OH^- nos cátodos em decorrência do processo de eletrólise. À medida que a frente ácida avança, observa-se uma redução nos valores de pH. Os resultados dos ensaios em que o grau de tensão de 1,5 V/cm foi aplicado mostram que a redução é proporcional à intensidade da eletrólise ocorrida, posto que a eletrólise ocorre com maior intensidade nos ânodos de cobre. Ressalta-se ainda que os valores de pH não sofreram variação significativa após 114 h de ensaios em virtude de o valor da corrente gerada ser praticamente nulo e de não ocorrer fluxo eletro-osmótico no período.

Observa-se ainda que não houve uma grande variação nos valores do pH do efluente nos ensaios em que se aplicou grau de tensão de 7,5 V/cm. Isto é porque aplicação de maior tensão gera uma polarização rápida do solo diminuindo a capacidade de movimentação dos íons (H^+) que o responsável pela variação do pH no solo.

6.4 Comparação da Eficiência Eletro-osmótica dos Eletrodos

A eficiência dos ensaios de eletrodrenagem foi avaliada utilizando-se a formulação da eficiência eletro-osmótica que é apresentada na equação 36. Esta eficiência relaciona a corrente elétrica induzida durante os ensaios com o volume drenado e o tempo do ensaio.

São comparadas as eficiências eletro-osmóticas dos ensaios utilizando-se eletrodos de polímero e os ensaios, utilizando-se os anodos de cobre e cátodos de polímero, como é mostrado na Figura 126. O grau de tensão aplicado nos ensaios foi de 1,5 V/cm.

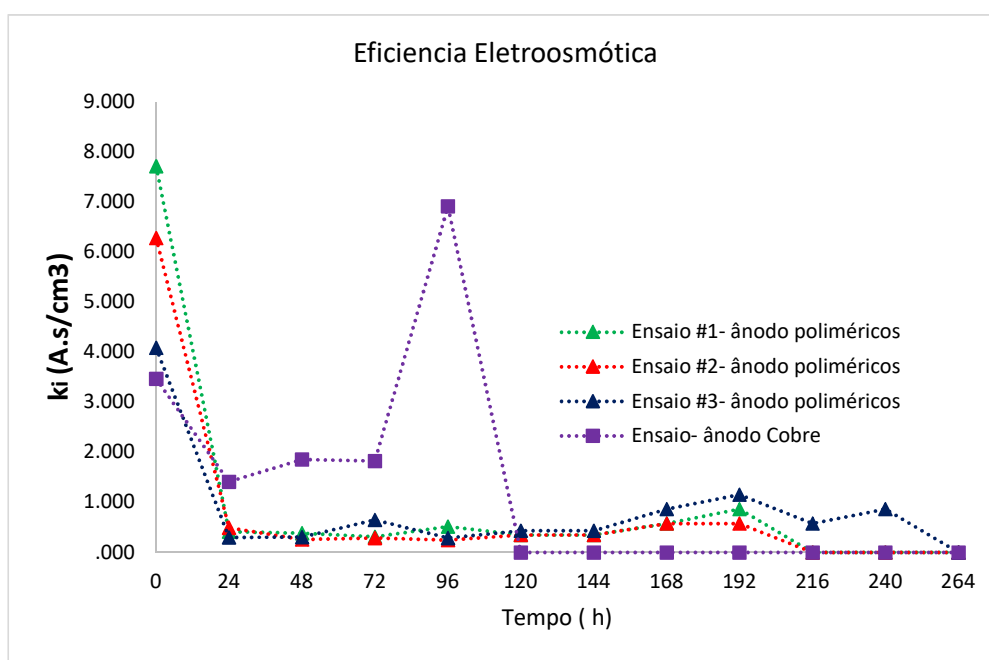


Figura 126 – Eficiência eletro-osmótica nos ensaios com grau de tensão de 1,5 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Observa-se, na Figura 126, uma repetibilidade nos resultados dos ensaios conduzidos com eletrodos poliméricos após 24 horas. A discrepância original pode estar relacionada a um erro experimental nas medições iniciais. Quando se comparam os resultados do ensaio realizado com anodos de cobre, verifica-se que a eficiência do processo é maior nos primeiros dias, mas cai abruptamente nos instantes finais. Este padrão pode estar relacionado mais uma vez à eletrólise. O aumento da eficiência pode ser fruto da corrosão dos anodos e do respectivo transporte de íons metálicos que causou um aumento da condutividade elétrica do meio

poroso. Já a queda abrupta da eficiência do processo é decorrente do faturamento observado pela maior intensidade da corrente elétrica.

Este mesmo padrão foi observado nos ensaios onde foram empregados um grau de tensão de 7,5 V/cm. A Figura 127 mostra um aumento da eficiência no ensaio realizado com anodos de cobre. Percebe-se ainda um súbito aumento da eficiência com o passar do tempo, que pode ser atribuído à corrosão dos anodos e o subsequente aumento da condutividade elétrica do meio poroso.

Com base nos resultados anteriores, foi analisada a eficiência eletro-osmótica dos ensaios com eletrodos de polímeros e de cobre, para uma tensão de 150 V, que é equivalente a 7.5 V / cm, como é mostrado na Figura 127.

Verifica-se ainda que a eficiência dos ensaios com eletrodos poliméricos praticamente não foi afetada pela variação do gradiente de tensão. Este fato corrobora com a hipótese que as variações ocorridas nos ensaios com anodos de cobre podem ser oriundas do processo de eletrólise.

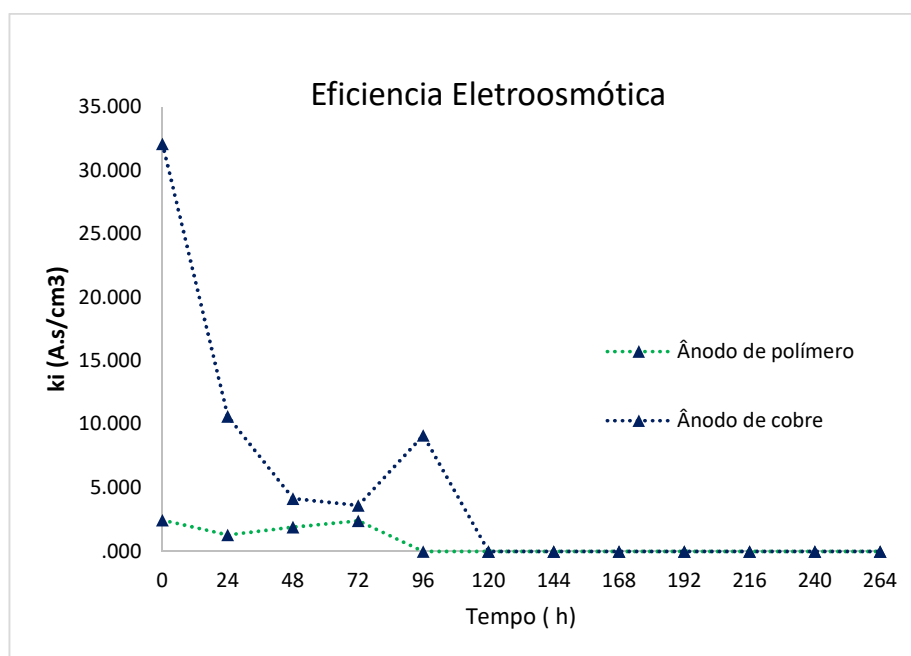


Figura 127 – Eficiência eletro-osmótica nos ensaios com grau de tensão de 7,5 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

6.5 Análise da Corrosão dos Eletrodos

A corrosão dos eletrodos foi avaliada por meio da variação de massa dos eletrodos no decorrer do processo de eletrocinese. A Figura 128 não apresenta as imagens dos eletrodos poliméricos em seu estado original, logo após o encerramento do processo de confecção. Já a Figura 129 mostra o estado dos eletrodos após a realização de um ensaio em que foi aplicada uma tensão de 30 V, enquanto que a Figura 130 ilustra o estado dos eletrodos após a realização de um ensaio em que foi aplicada uma tensão de 150 V.



Figura 128 – Eletrodos poliméricos.
Fonte: Acervo pessoal, 2018.



Figura 129 – Eletrodos poliméricos após a realização de um ensaio onde uma tensão de 30V foi aplicada.
Fonte: Acervo pessoal, 2018.

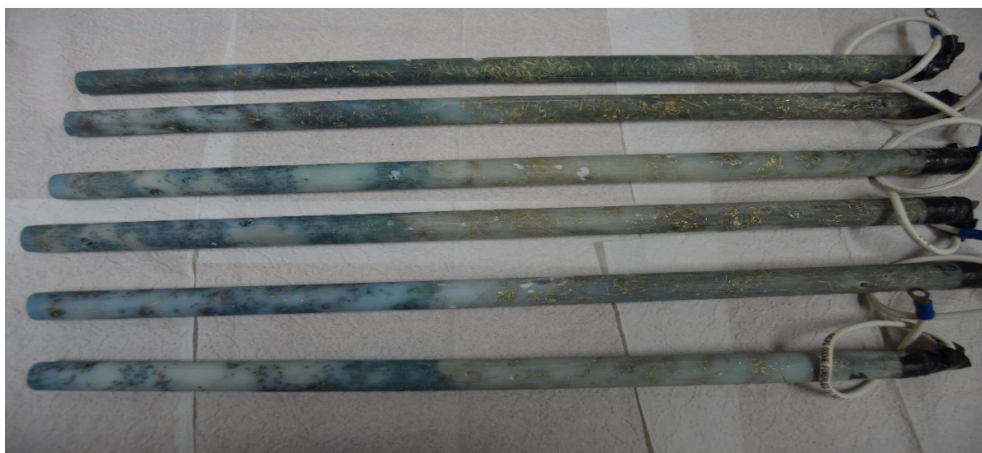


Figura 130 – Eletrodos poliméricos após a realização de um ensaio onde uma tensão de 150V foi aplicada.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Realizou-se um comparativo com a corrosão sofrida nos anodos de cobre que foram submetidos à mesma tensão. As Figura 131, Figura 132 e Figura 133 mostram o estado dos anodos, antes do ensaio, após o ensaio com aplicação de tensão de 30V e após o ensaio com aplicação de tensão de 150V, respectivamente.



Figura 131 – Eletrodos de cobre.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.



Figura 132 – Anodos de cobre após os ensaios com aplicação de tensão de 30V.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.



Figura 133 – Anodos de cobre após os ensaios com aplicação de tensão de 150V.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

A aplicação da corrente elétrica durante o processo de eletrocinese provoca reações químicas de oxidação e redução nos eletrodos. No decorrer da eletrólise, os elétrons transitam das espécies que os perdem (i.e., eletrodos do anodo), em direção à espécie que vai recebê-los (i.e., eletrodos do cátodo), resultando na formação de um circuito elétrico. A perda de elétrons dos anodos gera a oxidação dos mesmos, que pode ser percebida como a perda de massa da superfície dos eletrodos, como

mostrado nas figuras anteriores. Os cátodos, ao receberem os elétrons, não sofrem o processo de redução, e tendem a ganhar massa pelo acúmulo dos metais reduzidos em sua superfície, conforme ilustra a equação 35.

A Figura 134 mostra a variação da perda de massa dos anodos poliméricos no eixo-Y principal e a perda de massa do anodo de cobre no eixo-Y secundário, para os ensaios realizados com a aplicação de uma tensão de 30 V.

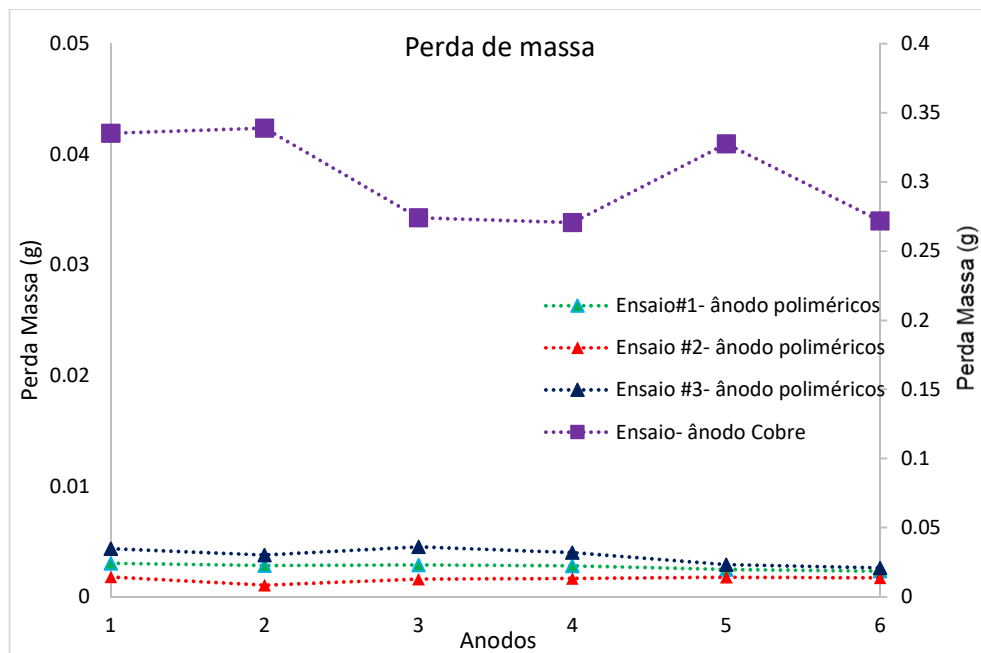


Figura 134 – Perda de massa dos anodos poliméricos e anodos de cobre em ensaios com tensão aplicada de 30 V.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Já a Figura 135 mostra a variação da perda de massa do anodo polimérico no eixo-Y principal e a perda de massa do anodo de cobre no eixo-Y secundário, para os ensaios realizados com a aplicação de tensão de 150 V.

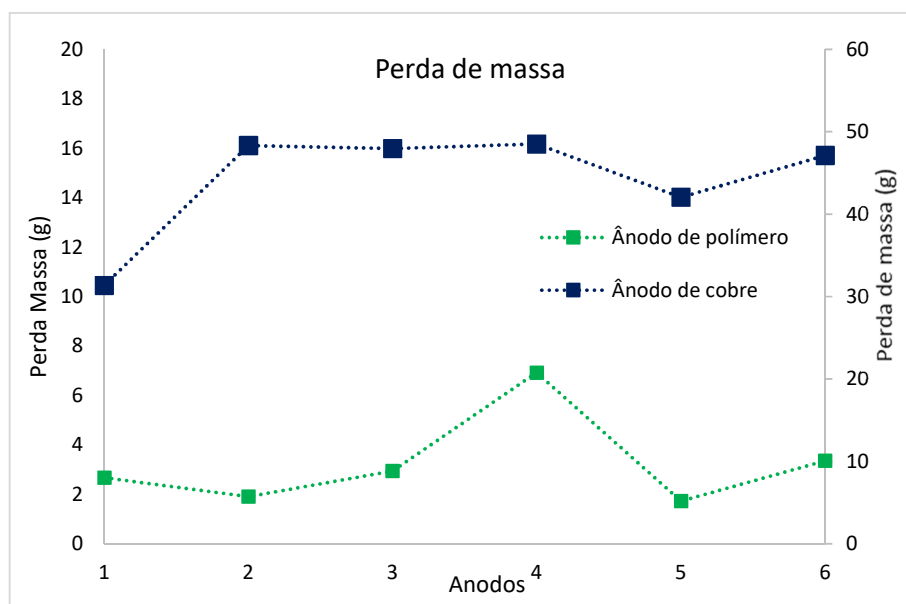


Figura 135 – Perda de massa dos ânodos poliméricos e ânodos de cobre em ensaios com tensão aplicada de 150 V.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Pode-se observar, nos resultados mostrados nas Figura 136 e Figura 137, que os ânodos poliméricos praticamente não perderam massa devido aos filamentos neles existentes estarem protegidos pela resina. Verificou-se ainda que a vida útil de um ânodo de cobre é muito reduzida e que estes ânodos não podem ser reutilizados em outros ensaios, posto que a eletrólise induziu uma corrosão muito acentuada. Já os ânodos poliméricos possuem um maior ciclo de vida.

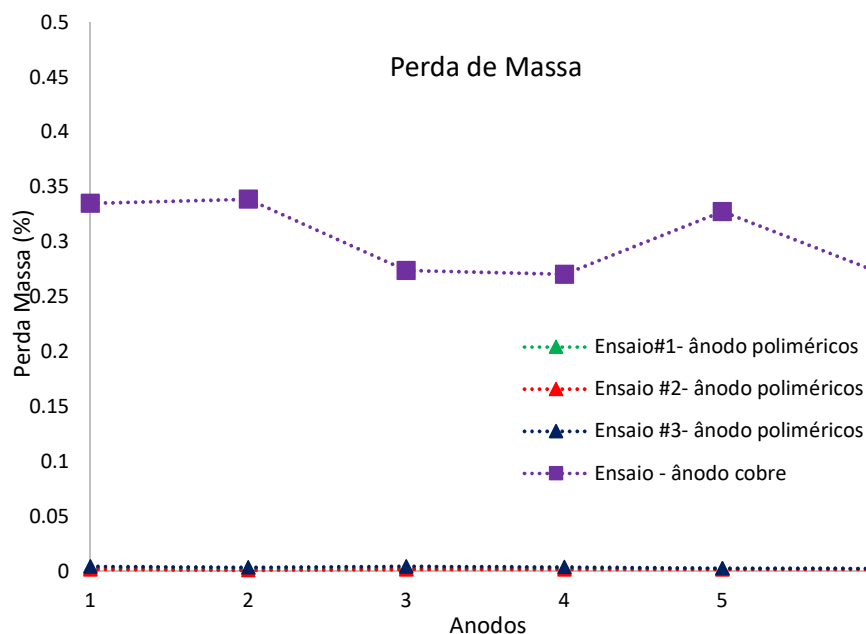


Figura 136 – Perda de massa normalizados dos anodos poliméricos e anodos de cobre em ensaios com tensão aplicada de 30 V.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

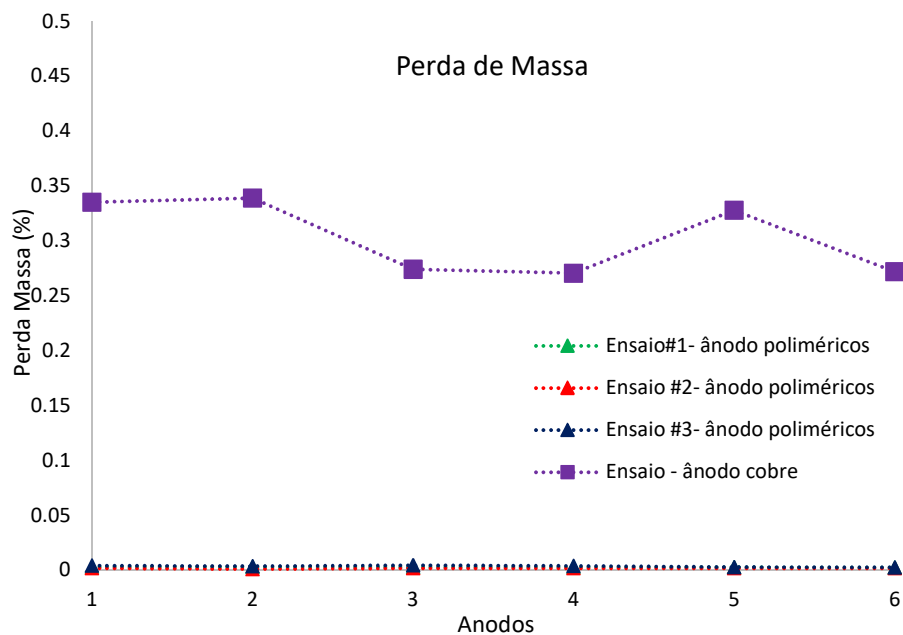


Figura 137 – Perda de massa normalizados dos anodos poliméricos e anodos de cobre em ensaios com tensão aplicada de 150 V.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

6.6 Melhoria do solo

O processo de eletrodrenagem causa uma melhoria do solo por proporcionar um aumento de sua resistência. O aumento da resistência do solo foi monitorado qualitativamente no decorrer dos ensaios, mediante o uso do cone empregado na determinação do limite de liquidez de solos argilosos pelo método British Standard BS 1337. O equipamento utilizado, visto na Figura 138, é da marca WYKEHAM FARRANCE.



Figura 138 – Penetrômetro de cone Wykeham Farrance, utilizado nos ensaios.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

As Figura 139 e Figura 140 apresentam os valores de penetração do cone em função do tempo dos ensaios, com aplicação de tensão de 30 V e 150 V, respectivamente.

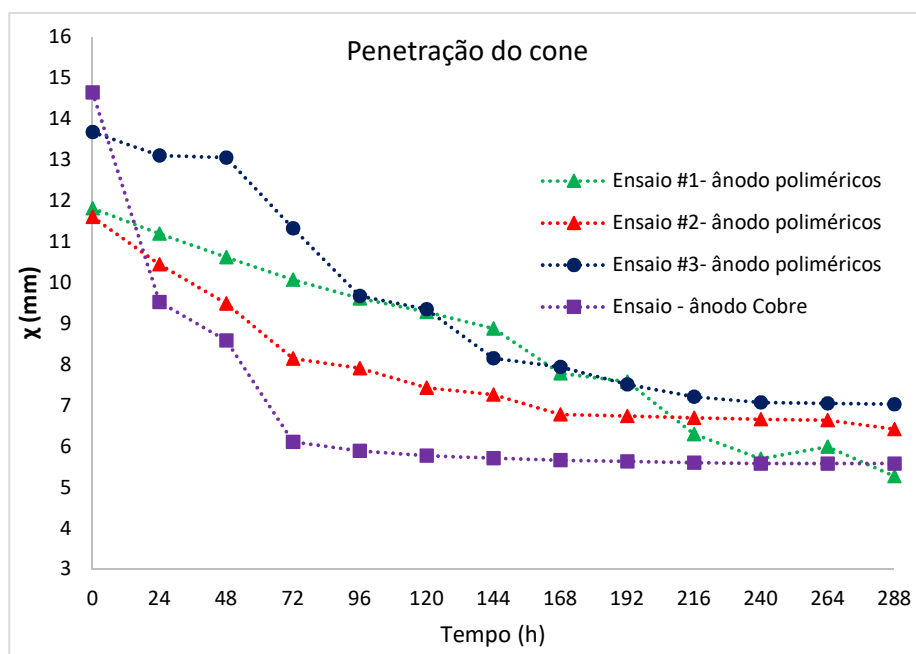


Figura 139 – Penetração do cone para cada uns dos ensaios com eletrodos poliméricos e eletrodos de cobre com uma tensão aplicada de 30 V.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

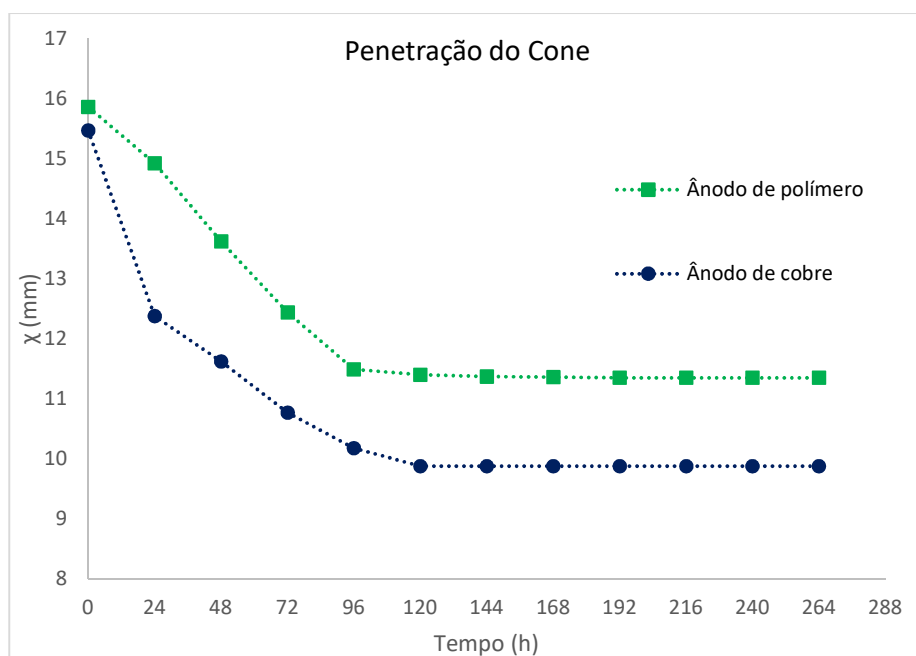


Figura 140 – Penetração do cone para cada uns dos ensaios com eletrodos poliméricos e de cobre com uma tensão aplicada de 150 V.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os resultados mostram que o valor da penetração do cone vai diminuindo com o decorrer dos ensaios face ao aumento da resistência do

solo em decorrência do processo de drenagem. A eletrodrenagem extrai principalmente a água livre do solo por meio do processo de eletro-osmose. Porém, parte da água adsorvida é também drenada pela eletromigração, o que conduz a um novo rearranjo da geometria das partículas dos argilominerais, que acaba por proporcionar uma mudança na estrutura do solo.

Verificou-se que os valores de penetração do cone mantiveram-se estáveis ao final do processo de eletro-osmose indicando um ganho permanente de resistência do solo. Este fenômeno já havia sido descrito na literatura por diversos autores, incluindo Casagrande (1948), Casagrande (1949), Casagrande (1952), Casagrande (1983); Bjerrum et al. (1967), Gray (1970), Gray e Mitchell (1967), Gray e Mitchell (1969), Lo e Ho (2008), Lo et al. (2008), Micic et al. (2011).

A eletro-osmose promove o transporte de moléculas de água da região dos anodos em direção à região dos cátodos, onde o volume da mesma pode ser extraído por bombeamento. A variação de volume da massa de solo promove recalque no mesmo, conforme foi reportado no passado por autores como Nicholls e Herbst (1967), Shang et al. (1996), Wan et al. (1976), Yeung (1994).

No decorrer dos ensaios, o recalque do solo foi medido por meio de uma fita métrica com resolução de 1 mm instalada na parede da caixa, como é mostrado na Figura 141.



Figura 141 – Medição do recalque produzido durante os ensaios de eletrossecagem, utilizando eletrodos de cobre e eletrodos de polímeros.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Os valores de recalque medidos no decorrer de cada ensaio são mostrados nas Figura 142 e Figura 143, para os ensaios com grau de tensão de 1,5 V/cm e 7,5 V/cm, respectivamente.

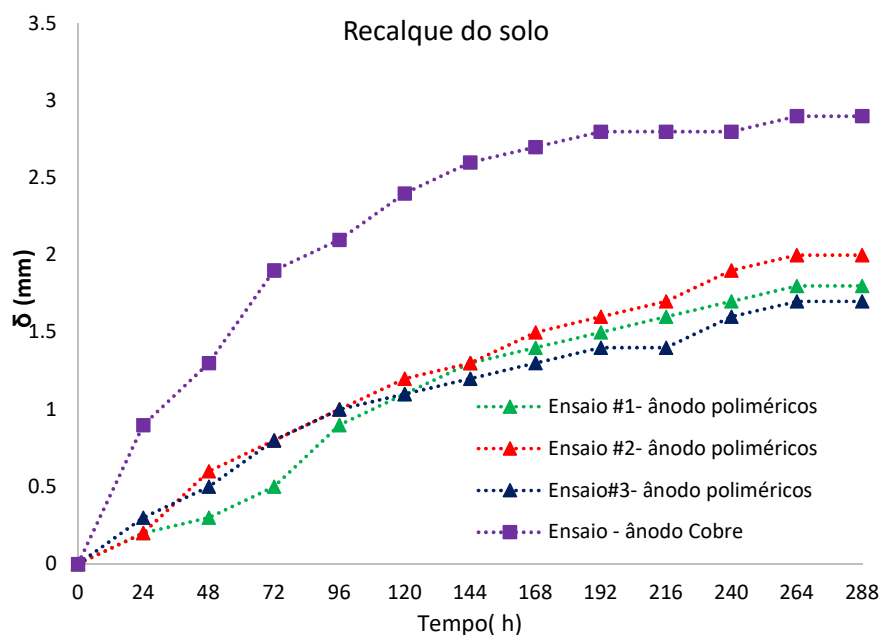


Figura 142 – Recalque do solo nos ensaios com tensão de 30 V.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

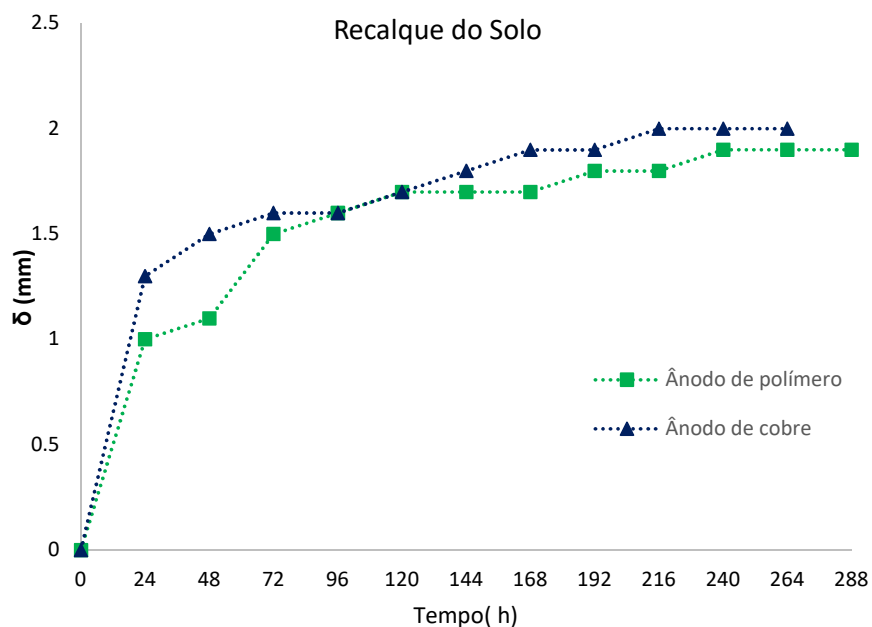


Figura 143 – Recalque do solo nos ensaios com tensão de 150 V.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Quando o grau de tensão de 1,5 V/cm foi empregado nos ensaios, os recalques observados no ensaio que empregou anodos de cobre foram maiores em comparação com os ensaios que empregaram anodos poliméricos (vide Figura 142). Tal fato ocorreu na maior drenagem observada no ensaio fruto da maior eficiência do cobre no processo de eletro-osmose.

Por outro lado, quando o grau de tensão de 7,5 V/cm foi empregado nos ensaios, verificaram-se maiores valores de recalque nos primeiros instantes dos ensaios. Porém o incremento nos recalques diminuiu consideravelmente com o tempo no ensaio que empregou anodos de cobre. O aumento do grau de tensão causou uma maior eletrólise nos anodos que, por sua vez, gerou uma maior corrosão que impediu o prosseguimento da drenagem. Este fenômeno já havia sido reportado na literatura por Zhou et al. (2015), que denominou-o “passivamento do anodo” (*anode passivation*).

Este fenômeno fez com que o recalque observado nos ensaios com diferentes anodos fosse de similar magnitude face aos anodos poliméricos serem pouco afetados pela eletrólise.

6.7 Consumo de Energia e Custo do Ensaio

O consumo de energia nos ensaios gerada pela aplicação de graus de tensão de 1,5 V/cm e 7,5 V/cm foi calculado para cada ensaio, tendo em conta a tensão (v), a corrente elétrica induzida (A) em cada intervalo de tempo Δ , como é mostrado na equação 38.

$$E_{consumo} = Pot.\Delta t = (V.A).\Delta t \quad \text{Equação 38}$$

O consumo de energia nos ensaios é ilustrado nas Figura 144 e Figura 145. Na Figura 144, o consumo dos ensaios com anodos poliméricos é mostrado no eixo vertical principal e o consumo do ensaio com anodos de cobre é mostrado no eixo vertical secundário face à discrepância nos valores calculados.

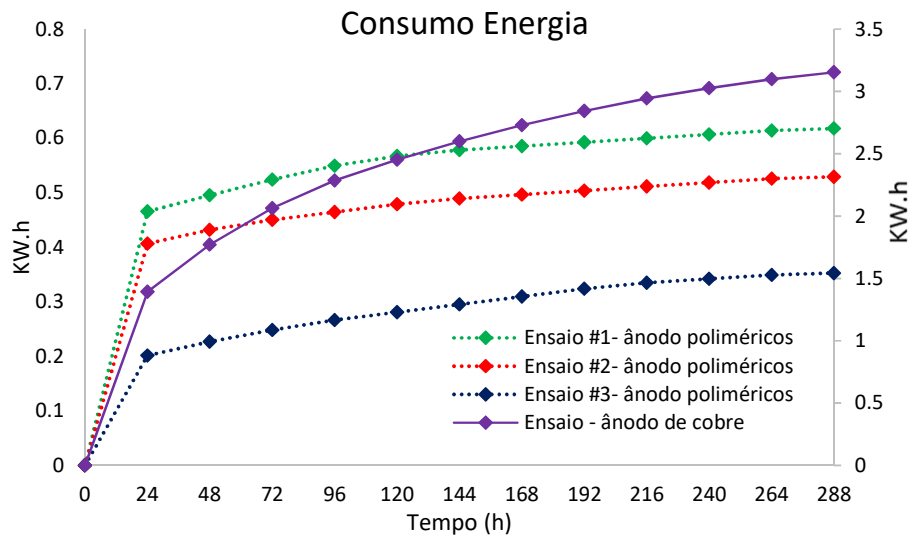


Figura 144 Consumo de energia nos ensaios com gradiente de tensão de 1,5 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

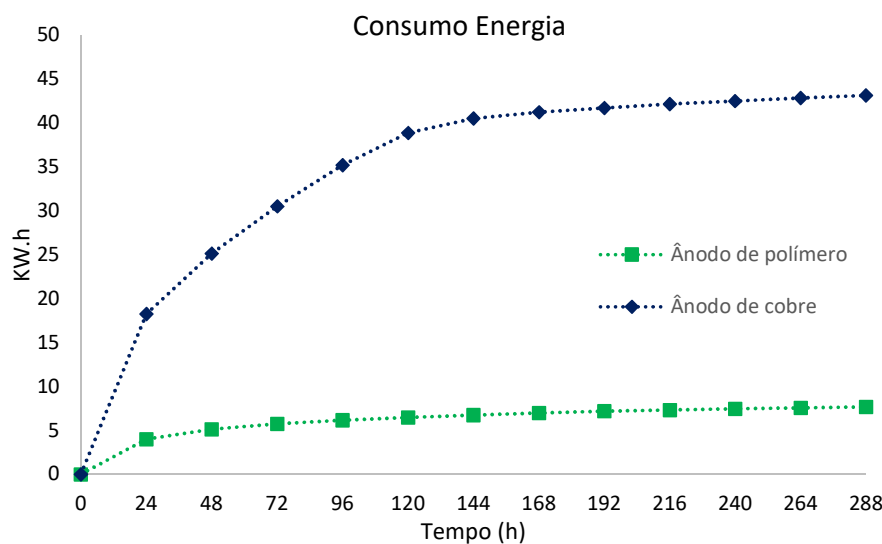


Figura 145 – Consumo de energia nos ensaios com gradiente de tensão de 7,5 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A partir dos valores do consumo de energia em cada um dos ensaios foi calculado o custo de cada ensaio. A tarifa adotada para efeitos comparativo foi da tensão em R\$ 0,19806/KWh que era o valor residencial cobrado pela Light S.A no mês de novembro de 2018. As Figura 146 e Figura 147 apresentam as variações de custo de energia nos ensaios que empregaram diferentes graus. Na Figura 146, o custo dos ensaios com

anodos poliméricos é mostrado no eixo vertical principal e o consumo do ensaio com anodos de cobre é mostrado no eixo vertical secundário face à discrepância nos valores calculados.

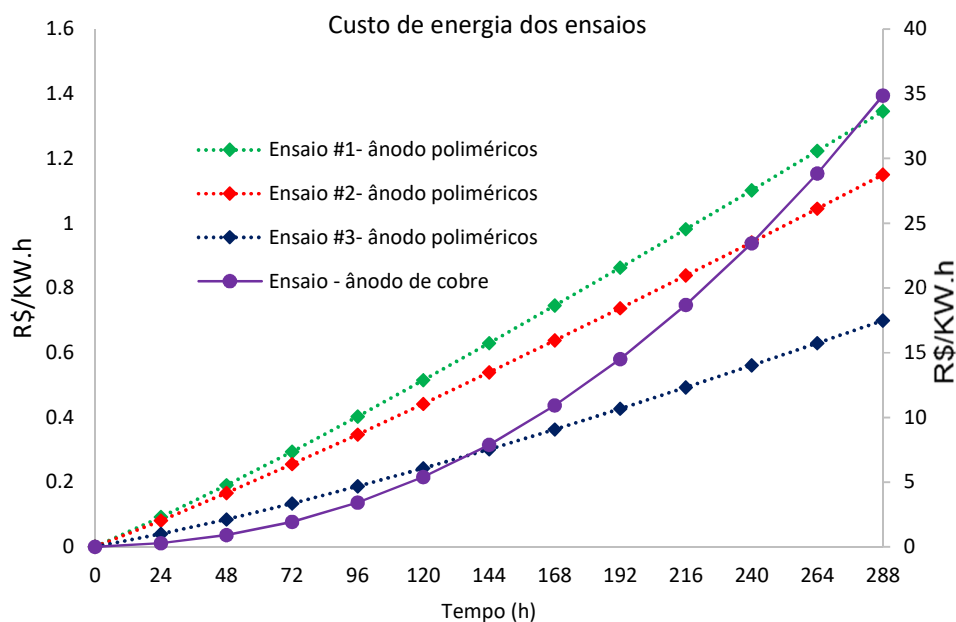


Figura 146 – Custo de energia nos ensaios com grau de tensão de 1,5 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

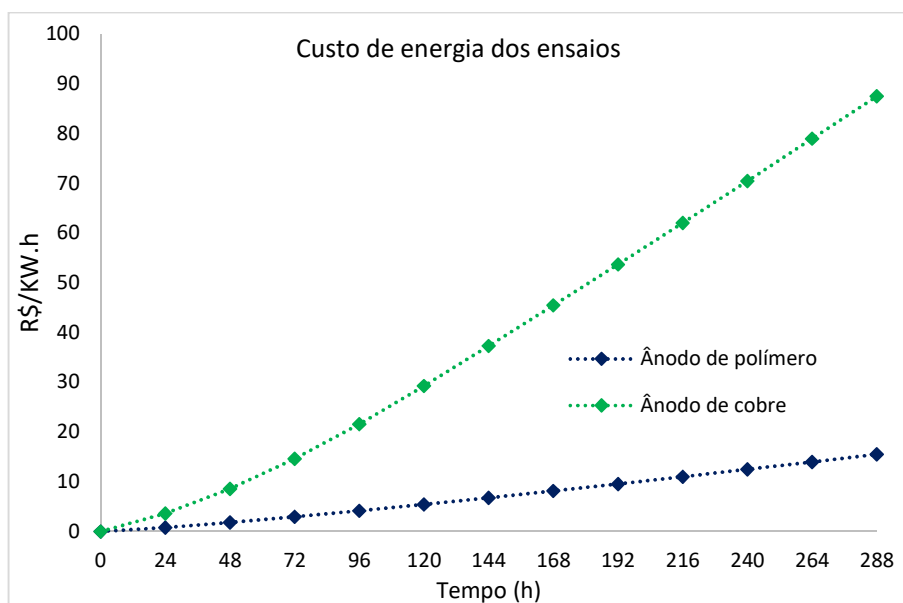


Figura 147 – Custo de energia nos ensaios com grau de tensão de 1,5 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Dos resultados obtidos no cálculo do consumo e custo da energia em cada ensaio, pode-se observar que os ensaios com eletrodos de polímeros apresentam um menor custo de energia.

6.8 Comparação do custo dos eletrodos

Um dos objetivos da presente tese foi desenvolver eletrodos com baixo custo que possam ser utilizados em processos de eletrodrenagem. Ao realizar a composição de preços vistos na Tabela 13, constatou-se que os materiais necessários à confecção de um anodo polimérico com 54 cm de comprimento e um diâmetro de 17cm custaram a quantia de R\$ 34,89 em 21 de fevereiro de 2017. Já para adquirir no mercado um anodo de cobre com as mesmas dimensões, seria necessário gastar R\$ 103,34. Neste item são analisados os custos de fabricação dos eletrodos de polímero, levando em conta os materiais e o custo comercial de cada um deles.

Tabela 13 Custo de fabricação dos eletrodos de polímero e de cobre.

Eletrodos de polímeros	Resina epóxi	Fios de latão	Tubos de PVC	Total \$R /unidade
	130ml	1.5 unidade	1 unidade	
Custo \$R	22,62	7,35	4,92	34,89
Eletrodos de Cobre	Tarugos de cobre de 1/4'-3m dividido em 6 partes		620 / 6 = 103,34	103,34

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

7 CONCLUSÕES

Na presente pesquisa foram desenvolvidos três tipos de eletrodos que empregaram nanomateriais (óxido de cobre), polímeros condutores (polianilina) e fios de material condutor (latão). Os eletrodos que empregaram nanomateriais apresentaram condutividade elétrica muito baixa, posto que as nanopartículas ficaram envoltas pelo polímero, isolando-as umas de outras e minimizando a passagem de corrente. No caso dos eletrodos confeccionados com um polímero condutor, verificou-se um melhor comportamento em relação a sua condutividade elétrica face à formação de aglomerados das partículas de cobre na matriz do polímero que podem conduzir a corrente parcialmente. No entanto, verificou-se que os aglomerados ficaram envoltos pelo polímero impedindo que o eletrodo venha a possuir uma condutividade adequada. No caso dos eletrodos com fios de metal, observou-se que a sua condutividade é superior aos demais posto que os fios metálicos perfazem um caminho contínuo na matriz do polímero facilitando a passagem da corrente elétrica.

O desempenho dos eletrodos poliméricos foi avaliado no processo de drenagem eletrocinética de um solo argiloso mole de origem marinha oriundo do Centro Metropolitano na Barra da Tijuca. A título de comparação, foram realizados ensaios com eletrodos de cobre. No decorrer do programa experimental, empregaram-se valores distintos de diferença de potencial (d.d.p.) por meio de uma fonte de alimentação DC ajustável e de um sistema desenvolvido pelo Laboratório de Conversão e Máquinas Elétricas do Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio. Os diferentes sistemas permitiram a aplicação de graus de tensão de 1,5 e 7,5 V/cm mantendo a mesma configuração geométrica.

Os resultados do programa experimental sugerem que a eficiência eletro-osmótica dos ensaios realizados com eletrodos poliméricos praticamente não é afetada pela variação do grau de tensão. No entanto, verificou-se que há uma redução na eficiência quando se empregam maiores graus de tensão e se utilizam eletrodos de cobre devido ao processo de eletrólise. A eletrólise afeta bastante a vida útil dos eletrodos. Verificou-se que os anodos poliméricos praticamente não perderam massa

devido aos filamentos neles existentes estarem protegidos pela resina e possuem um maior ciclo de vida. Constatou-se ainda que a vida útil de um anodo de cobre é muito reduzida e que estes anodos não podem ser reutilizados em outros ensaios, posto que a eletrólise induziu uma corrosão muito acentuada.

Verificou-se que o volume drenado com os anodos poliméricos é maior nas primeiras horas do ensaio. Com o passar do tempo, o ensaio que empregou anodos de cobre apresenta uma maior drenagem final. Uma possível explicação para o fato reside no processo de corrosão do cobre causado pelo processo de eletrólise. A massa de cobre extraída pela eletrólise ocorrida no anodo é transferida pelo fluxo eletro-osmótico para o solo, aumentando a condutividade elétrica do mesmo e proporcionando uma maior extração de umidade do meio terroso. Observou-se ainda que o ensaio com anodos de cobre apresenta um maior consumo de energia e atinge a polarização elétrica em um intervalo de tempo maior que o observado nos ensaios com os eletrodos poliméricos. Este fator também pode estar ligado ao processo integrado de eletrólise e eletro-osmose, que proporciona um aumento da condutividade elétrica do meio poroso a partir da corrosão do anodo de cobre. Vale a pena salientar que embora o processo de eletrodrenagem seja governado pela condutividade elétrica do meio, a passagem de corrente de alta intensidade pode ocasionar o aparecimento de fraturas que, com a secagem do solo, podem induzir um curto-circuito cessando a passagem de corrente no meio poroso e interrompendo o fluxo eletro-osmótico.

No decorrer da eletrodrenagem, constatou-se um aumento de resistência do solo argiloso, posto que proporciona a extração da água livre do solo por meio do processo de eletro-osmose e também reduz o teor da água adsorvida pela eletromigração. A redução do teor de umidade, por sua vez, conduz a um novo rearranjo da geometria das partículas dos argilominerais e resulta numa mudança na estrutura do solo tornando-o mais resistente.

Constatou-se ainda que a utilização de eletrodos poliméricos resulta em um menor custo energético.

Finalmente, sugere-se que o programa experimental tenha continuidade visando desenvolver novos processos eletrocinéticos de melhoria dos solos argilosos da Baixada de Jacarepaguá empregando os eletrodos poliméricos desenvolvidos. Neste sentido, sugere-se que sejam avaliados o uso de corrente intermitente, o uso da inversão de polaridade dos eletrodos e a injeção de compostos químicos que promovam a cimentação das partículas do solo argiloso.

Sugestões para Trabalhos Futuros

A presente pesquisa foi conduzida em escala laboratorial. Sugere-se que se amplie o programa experimental para uma escala-piloto em uma área do Centro Metropolitano. Neste caso, indica-se que se avalie a capacidade dos eletrodos no processo de adensamento dos solos moles da Baixada de Jacarepaguá, comparando os processos de drenagem a vácuo com geossintéticos e a aplicação conjunta de eletrocinese com sobrecarga imposta por um aterro de resíduo de construção civil.

Uma outra sugestão para trabalhos futuros seria a aplicação dos eletrodos aqui desenvolvidos em problemas de geotecnia ambiental como a remediação de solos contaminados por eletrocinese e a drenagem de resíduos cáusticos oriundos da fabricação de alumínio.

Referências bibliográficas

- A B Fourie, , D G Johns, and, CJ FP Jone. n.d. "Dewatering of Mine Tailings Using Electrokinetic Geosynthetics."
- Abdiryim, Tursun, Aminam Ubul, Ruxangul Jamal, and Adalet Rahman. 2012. "Solid-State Synthesis of Polyaniline/Single-Walled Carbon Nanotubes: A Comparative Study with Polyaniline/Multi-Walled Carbon Nanotubes." *Materials* 5 (7): 1219–31. doi:10.3390/ma5071219.
- Abdullah, W. S., and A. M. Al-Abadi. 2010. "Cationic-Electrokinetic Improvement of an Expansive Soil." *Applied Clay Science* 47 (3–4). Elsevier B.V.: 343–50. doi:10.1016/j.clay.2009.11.046.
- Acar, Y. B., and A. N. Alshawabkeh. 1993. "Principles of Electrokinetic Remediation." *Environmental Science and Technology* 27 (13): 2638–47. doi:10.1021/es00049a002.
- Acar, Yalcin B., Robert J. Gale, Akram N. Alshawabkeh, Robert E. Marks, Susheel Puppala, Mark Bricka, and Randy Parker. 1995. "Electrokinetic Remediation: Basics and Technology Status." *Journal of Hazardous Materials* 40 (2): 117–37. doi:10.1016/0304-3894(94)00066-P.
- Addicks, Lawrence. 1903. "The Electrical Conductivity of Commercial Copper." *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers* 22: 695–702. doi:10.1109/T-AIEE.1903.4764412.
- Ahmad, Kamarudin, Khairul Anuar Kassim, and Mohd Raihan Taha. 2006. "Electroosmotic Flows and Electromigrations during Electrokinetic Processing of Tropical Residual Soil." *Malaysian Journal of Civil Engineering* 18 (2): 74–88.
- Alaydi, Khaled. 2016. "The Application of Electroosmosis in Clay Improvement: A Laboratory Investigation of Electrokinetics Use on Clay," 39.
- Ali, Mohammad Amdad, Kuang Hsu Wu, Jake McEwan, and Jaegab Lee. 2018. "Translated Structural Morphology of Conductive Polymer Nanofilms Synthesized by Vapor Phase Polymerization." *Synthetic Metals* 244 (July). Elsevier: 113–19. doi:10.1016/j.synthmet.2018.07.007.
- Alshawabkeh, Akram N., Thomas C. Sheahan, and Xingzhi Wu. 2004. "Coupling of Electrochemical and Mechanical Processes in Soils under DC Fields." *Mechanics of Materials* 36 (5–6): 453–65. doi:10.1016/S0167-6636(03)00071-1.
- Alshawabkeh, By Akram N, Associate Member, Albert T Yeung, and Mark R Bricka. 1999. "Practical Aspects of In-Situ Electrokinetic Extraction." 125 (January): 27–35.

- Alvarado, E., L. M. Torres-Martinez, A. F. Fuentes, and P. Quintana. 2000. "Preparation and Characterization of MgO Powders Obtained from Different Magnesium Salts and the Mineral Dolomite." *Polyhedron* 19 (22–23): 2345–51. doi:10.1016/S0277-5387(00)00570-2.
- Anderson, John L. n.d. "Chapter 1 Electric Double Layer Phenomena : A Review On."
- Aqel, Ahmad, Kholoud M.M.Abou El-Nour, Reda A.A. Ammar, and Abdulrahman Al-Warthan. 2012. "Carbon Nanotubes, Science and Technology Part (I) Structure, Synthesis and Characterisation." *Arabian Journal of Chemistry* 5 (1). King Saud University: 1–23. doi:10.1016/j.arabjc.2010.08.022.
- Araruna, José Tavares Júnior, and Matilde Villela de Souza. 2003. "Remediação Eletrocinética de Um Resíduo Da Extração de Petróleo Da Bacia de Campos / RJ."
- Araruna Jr, José, Denise M Pessoa, Ana Júlia P P Mergulhão, Matilde V De Souza, and Ulisses N Rocha. 2003. "NUTRIENT TRANSPORT AND MICROBIAL STIMULATION IN RESIDUAL SOIL BY ELECTROKINETICS," no. June.
- Asadi, Afshin, Bujang B K Huat, Haslinda Nahazanan, and Hamed A. Keykhah. 2013. "Theory of Electroosmosis in Soil." *International Journal of Electrochemical Science* 8 (1): 1016–25.
- ASTM. 2018. Standard Test Methods for Resistivity of Semiconductor Materials 1, issued 2018.
- Azhar, A. T.S., M. A.M. Azim, N. N. Syakeera, I. F. Jefferson, and C. D.F. Rogers. 2017. "Application of Electrokinetic Stabilisation (EKS) Method for Soft Soil: A Review." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 226 (1). doi:10.1088/1757-899X/226/1/012075.
- Bacas, Belén M., Jorge Cañizal, and Heinz Konietzky. 2015. "Shear Strength Behavior of Geotextile/Geomembrane Interfaces." *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* 7 (6). Elsevier Ltd: 638–45. doi:10.1016/j.jrmge.2015.08.001.
- Bailey, Louise, Henk N. W. Lekkerkerker, and Geoffrey C. Maitland. 2015. "Smectite Clay – Inorganic Nanoparticle Mixed Suspensions: Phase Behaviour and Rheology." *Soft Matter* 11 (2): 222–36. doi:10.1039/C4SM01717J.
- Barany, S., I. Kozakova, L. Marcinova, and J. Skvarla. 2010. "Electrokinetic Potential of Bentonite and Kaolin Particles in the Presence of Polymer Mixtures." *Colloid Journal* 72 (5): 595–601. doi:10.1134/S1061933X10050030.
- Barclay, L., Harrington, A. and Ottewill. 1972. "The Clay Minerals," 1–34.

- Barends, Frans. 2011. *Introduction to Soft Soil Geotechnique*.
- Barton, C D, and A D Karathanasis. 2002. "Clay Minerals." *Clay Minerals*, 187–92. doi:10.1081/E-ESS-120001688.
- Bear, Jacob. 1975. "Dynamics of Fluids in Porous Media." *Soil Science* 120 (2): 162–63. doi:10.1097/00010694-197508000-00022.
- Bergaya, F., and G. Lagaly. 2006. "Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science." *Developments in Clay Science* 1 (C): 1–18. doi:10.1016/S1572-4352(05)01001-9.
- Bjerrum, L., J. Moum, and O. Eide. 1967. "Application of Electro-Osmosis to a Foundation Problem in a Norwegian Quick Clay." *Géotechnique* 17 (3): 214–35. doi:10.1680/geot.1967.17.3.214.
- Bleam, William F., and Roald Hoffmann. 1988. "Isomorphous Substitution in Phyllosilicates as an Electronegativity Perturbation: Its Effect on Bonding and Charge Distribution." *Inorganic Chemistry* 27 (18): 3180–86.
- Bourgès-Gastaud, Sébastien, Patricia Dolez, Eric Blond, and Nathalie Touze-Foltz. 2017. "Dewatering of Oil Sands Tailings with an Electrokinetic Geocomposite." *Minerals Engineering* 100: 177–86. doi:10.1016/j.mineng.2016.11.002.
- Bourgès-Gastaud, Sébastien, Guillaume Stoltz, Patricia Dolez, Éric Blond, and Nathalie Touze-Foltz. 2014. "Laboratory Device to Characterize Electrokinetic Geocomposites for Fluid Fine Tailings Dewatering."
- Brigatti, M. F., E. Galan, and B. K G Theng. 2006. "Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals." *Developments in Clay Science* 1 (C): 19–86. doi:10.1016/S1572-4352(05)01002-0.
- Butoi, Bogdan, Andreea Groza, Paul Dinca, Adriana Balan, and Valentin Barna. 2017. "Morphological and Structural Analysis of Polyaniline and Poly(o-Anisidine) Layers Generated in a DC Glow Discharge Plasma by Using an Oblique Angle Electrode Deposition Configuration." *Polymers* 9 (12). doi:10.3390/polym9120732.
- Cameselle, Claudio. 2015. "Enhancement of Electro-Osmotic Flow during the Electrokinetic Treatment of A Contaminated Soil." *Electrochimica Acta* 181. Elsevier Ltd: 31–38. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.191.
- Cameselle, Claudio, Reshma A. Chirakkara, and Krishna R. Reddy. 2013. "Electrokinetic-Enhanced Phytoremediation of Soils: Status and Opportunities." *Chemosphere* 93 (4). Elsevier Ltd: 626–36. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.06.029.
- Cameselle, Claudio, Susana Gouveia, Djamal Eddine Akretche, and Boualem Belhadj. 2013. "Advances in Electrokinetic Remediation for the Removal of Organic Contaminants in Soils." *Organic Pollutants -*

Monitoring, Risk and Treatment, 209–29.
doi:http://dx.doi.org/10.5772/54334.

- Casagrande, L. 1983. "Stabilization of Soils by Means of Electro-Osmosis - State-of-the-Art." *Journal of Boston Society of Civil Engineers, ASCE* 69 (2): 255–302.
- Chemica, Der Pharma, K Kaviyarasu, and Prem Anand Devarajan. 2011. "A Versatile Route to Synthesize MgO Nanocrystals by Combustion Technique" 3 (5): 248–54.
- Chen, Jie, Yun-yun Shi, Jing-hui Yang, Nan Zhang, Ting Huang, Chen Chen, Yong Wang, and Zuo-wan Zhou. 2012. "A Simple Strategy to Achieve Very Low Percolation Threshold via the Selective Distribution of Carbon Nanotubes at the Interface of Polymer Blends." *Journal of Materials Chemistry* 22 (42): 22398. doi:10.1039/c2jm34295b.
- Chiang, Jin Chih, and Alan G. MacDiarmid. 1986. "'Polyaniline': Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime." *Synthetic Metals* 13 (1–3): 193–205. doi:10.1016/0379-6779(86)90070-6.
- Chien, Shao Chi, Chang Yu Ou, and Ying Chiang Lee. 2010. "A Novel Electroosmotic Chemical Treatment Technique for Soil Improvement." *Applied Clay Science* 50 (4). Elsevier B.V.: 481–92. doi:10.1016/j.clay.2010.09.014.
- Cuevas, O., R. A. Herrada, J. L. Corona, M. G. Olvera, S. Sepúlveda-Guzmán, I. Sirés, and E. Bustos. 2016. "Assessment of IrO₂-Ta₂O₅|Ti Electrodes for the Electrokinetic Treatment of Hydrocarbon-Contaminated Soil Using Different Electrode Arrays." *Electrochimica Acta* 208. Elsevier Ltd: 282–87. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.045.
- Daoush, Walid M., Byung K. Lim, Chan B. Mo, Dong H. Nam, and Soon H. Hong. 2009. "Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Copper Nanocomposites Fabricated by Electroless Deposition Process." *Materials Science and Engineering A* 513–514 (C): 247–53. doi:10.1016/j.msea.2009.01.073.
- Das, BM. 1985. "Advanced Soil Mechanics, 1st Edition."
- DENG, Yong-feng, Song-yu LIU, Ding-wen ZHANG, and Hai-bo XU. 2011. "Comparison among Some Relationships between Permeability and Void Ratio." *Northwestern Seismological Journal* 33 (1): 64–67. doi:10.3311/ppci.13108.
- Dercz, G., K. Prusik, L. Pajak, R. Pielaszek, J. J. Malinowski, and W. Pudlo. 2009. "Structure Studies on Nanocrystalline Powder of MgO Xerogel Prepared by the Sol-Gel Method." *Materials Science- Poland* 27 (1): 201–7.
- Deshpande, Milind D., and Subhash B. Kondawar. 2016. "Transport Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes Based Conducting

Polythiophene / Polyaniline Nanocomposites.” *Advanced Materials Letters* 7 (10): 844–50. doi:10.5185/amlett.2016.6193.

Dhand, Chetna, Maumita Das, Monika Datta, and B. D. Malhotra. 2011. “Recent Advances in Polyaniline Based Biosensors.” *Biosensors and Bioelectronics* 26 (6). Elsevier B.V.: 2811–21. doi:10.1016/j.bios.2010.10.017.

Dongqing Li. 2004. *Electrokinetics in Microfluidics*. Elsevier. doi:10.1016/S1573-4285(04)80024-3.

Duman, Osman, and Sibel Tunç. 2009. “Electrokinetic and Rheological Properties of Na-Bentonite in Some Electrolyte Solutions.” *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (1–2). Elsevier Inc.: 331–38. doi:10.1016/j.micromeso.2008.07.007.

Erzin, Yusuf, and Yeliz Yukselen. 2009. “The Use of Neural Networks for the Prediction of Zeta Potential of Kaolinite.” *Mathematical Geosciences* 41 (7): 779–97. doi:10.1007/s11004-008-9210-4.

Esrig, Melvin I. 1968. “Pore Pressure, Consolidation, and Electrokinetics.” *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division Proceedings of the American Society of Civil Engineers*. 94 (SM4) : 899-920 ; Vol. 94 (Issue 4): Pg. 899-922.

Estabragh, A. R., M. Naseh, and A. A. Javadi. 2014. “Improvement of Clay Soil by Electro-Osmosis Technique.” *Applied Clay Science* 95. Elsevier B.V.: 32–36. doi:10.1016/j.clay.2014.03.019.

Faez, Roselena, Cristiane Reis, Patrícia Scandiucci De Freitas, Oscar K Kosima, Giacomo Ruggeri, and Marco-a De Paoli. 2000. “Polímeros Condutores.” *Química Nova Na Escola* 11: 13–18. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.

Fernandes, Manuel de Matos. 2006. *Mecânica Dos Solos: Conceitos e Princípios Fundamentais*. 2 edição. Porto: Oficina de Textos.

FEYNMAN., R. 1960. “There’s Plenty of Room at the Bottom.” *Engineering and Science*. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.04.038.

Fourie, A B, D G Johns, and CJ FP Jones. 2007. “Dewatering of Mine Tailings Using Electrokinetic Geosynthetics.” *Canadian Geotechnical Journal* 44 (2): 160–72. doi:10.1139/t06-112.

Gerald R. Eykholt and David E. Daniel, Members, ASCE. 1994. “Impact of System Chemistry on Electroosmosis in Contaminated Soil.” *Journal of Geotechnical Engineering* 120 (5): 797–815.

Gillen, M. 2006. “The Use of Electrokinetics for Remediation of Contaminated Groundwater in Low Permeability Sediments.” *Current*, no. October.

- Giroto, Emerson M., and Ivair A. Santos. 2002. "Medidas de Resistividade Elétrica DC Em Sólidos: Como Efetuá-Las Corretamente." *Quimica Nova* 25 (4): 639–47. doi:10.1590/S0100-40422002000400019.
- Glendinning, Stephanie, Colin J. F. P. Jones, John Lamont-Black, Jean A. Hall, and Chris P. White. 2012. "Stabilization of a Railway Embankment Using Electrokinetic Geosynthetics." *Geological Society, London, Engineering Geology Special Publications* 26 (1): 125–39. doi:10.1144/egsp26.15.
- Gongadze, E, S Petersen, U Beck, and U Van Rienen. 2009. "Classical Models of the Interface between an Electrode and an Electrolyte." *Proceedings of the COMSOL Conference Milan*.
- Gray, D. H. 1970. "Electrochemical Hardening of Clay Soils." *Géotechnique* 20 (1): 81–93. doi:10.1680/geot.1970.20.1.81.
- Gray, D H., and James K Mitchell. 1969. "Fundamental Aspects of Electro-Osmosis in Soils: Closure Discussion." *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division* 95 No SM3: 875–79.
- Gray, Donald H., and James K. Mitchell. 1967. "Fundamental Aspects of Electro-Osmosis in Soils." *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division* 93 (6): 209–36.
- Guo, Shuhai, Ruijuan Fan, Tingting Li, Niels Hartog, Fengmei Li, and Xuelian Yang. 2014. "Synergistic Effects of Bioremediation and Electrokinetics in the Remediation of Petroleum-Contaminated Soil." *Chemosphere* 109. Elsevier Ltd: 226–33. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.02.007.
- Guozhong, Cao, and Wang Ying. 2011. *Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications*. 2nd Editio. Singapore: World Scientific.
- Ho, Kai Sing. 1990. "Electrical Strengthening Of Soft Sensitive Clays(Volume I and II)." *Digitalized Theses. Paper 2012*, no. 1990: 1–576.
- Hosokawa, Masuo Nogi, Kiyoshi Naito, Makio Yokoyama, and Toyokazu. 2012. *Characterization Methods for Nanostructure. Nanoparticle Technology Handbook (2nd Edition)*. Elsevier B.V. doi:10.1016/B978-0-444-53122-3.50008-8.
- Hu, Liming, Hui Wu, and Jay N Meegoda. 2013. "Effect of Electrode Material on Electro-Osmotic Consolidation of Bentonite." *The 15th Asian Regional Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering*, no. January: 2027–32. doi:10.3208/jgssp.SEA-09.
- Hung, Chung Hsuang, Ching Yuan, Min Hao Wu, and Yung Chuan Chang. 2018. "Electrochemical Degradation of Ibuprofen-Contaminated Soils over Fe/Al Oxidation Electrodes." *Science of the Total Environment*

- 640–641. Elsevier B.V.: 1205–13. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.001.
- Hunter, Robert J. 2002. “Foundations of Colloid Science.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 210 (1): 125. doi:10.1016/S0927-7757(02)00170-X.
- Hunter, Robert J. 1981. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Colloid Science CN - QD549 .H95 1981. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-361961-7.50004-3.
- Ibrahim, Kuestan A. 2017. “Synthesis and Characterization of Polyaniline and Poly(Aniline-Co-o-Nitroaniline) Using Vibrational Spectroscopy.” *Arabian Journal of Chemistry* 10. King Saud University: S2668–74. doi:10.1016/j.arabjc.2013.10.010.
- Ingold, T. S. (Terry S.). 1994. “The Geotextiles and Geomembranes Manual,” 610.
- Jabur, Akram R. 2018. “Effect of Polyaniline on the Electrical Conductivity and Activation Energy of Electrospun Nylon Films.” *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (1). Elsevier Ltd: 530–36. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.005.
- James K. Mitchell; Donald H Gray; A M. ASCE. 1967. “Selected Geotechnical Papers of James K. Mitchell: Civil Engineering Classics.” *Medical & Biological Engineering & Computing*. I.M. Idriss. doi:10.1007/BF02464037.
- Jayasekera, S. 2015a. “Electrokinetics to Modify Strength Characteristics of Soft Clayey Soils: A Laboratory Based Investigation.” *Electrochimica Acta* 181. Elsevier Ltd: 39–47. doi:10.1016/j.electacta.2015.06.064.
- . 2015b. “Electrokinetics to Modify Strength Characteristics of Soft Clayey Soils: A Laboratory Based Investigation.” *Electrochimica Acta* 181. Elsevier Ltd: 39–47. doi:10.1016/j.electacta.2015.06.064.
- Jenkins., R, and R L Snyder. 1996. “An Introduction to X-Ray Powder Diffraction.” *Chemical Analysis* 138.
- Jeyakanthan, V., T. Gnamendran, and S.-C.R. Lo. 2010. “Laboratory Assessment of Eelectro-Osmotic Stabilization of Soft Clay.” Canberra Australia: NRC Research Press. doi:10.1139/T11-073.
- Jeyakanthan, V., C.T. Gnanendran, and S.-C.R. Lo. 2011. “Laboratory Assessment of Electro-Osmotic Stabilization of Soft Clay.” *Canadian Geotechnical Journal* 48 (12): 1788–1802. doi:10.1139/t11-073.
- Kaolinite, Pilot-scale Tests With Lead-spiked, B Acar, and Akram N Alshawabkeh. 1996. “ELECTROKINETIC REMEDIATION. PILOT-SCALE TESTS WITH LEAD-SPIKED KAOLINITE By” 122 (March): 173–85.

- Karim, Mohammed. 2014. "Electrokinetics and Soil Decontamination: Concepts and Overview (Review)." *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 4 (4): 297–313. doi:10.5599/jese.2014.0054.
- Karl, Schulte. 1999. "Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in an Epoxy Matrix and the Resulting Electrical Properties Matrix and the Resulting Electrical Properties" 40 (April 2016): 5967–71. doi:10.1016/S0032-3861(99)00166-4.
- Karstunen, Minna, and Martino Leoni. 2008. *Geotechnics of Soft Soil Focus on Ground Improvement*. Edited by CRC Press. CRC Press. London. doi:10.1201/9780203883334.
- Kelnar, Ivan, Jaroslav Kratochvíl, Ivan Fortelný, Ludmila Kaprálková, Alexander Zhigunov, and Martina Nevoralová. 2017. "Effect of Graphite Nanoplatelets on Melt Drawing and Properties of PCL/PLA Microfibrillar Composites." *Polymer Composites*, no. February. doi:10.1002/pc.24322.
- Ketterings, Quirine M, Shaw Reid, and Renuka Rao. 2007. "Cation Exchange Capacity (CEC)." *Cornell University Cooperative Extension*, 1–2. doi:10.1080/01431160305010.
- Kongahge, Dharshika, Javad Foroughi, Sanjeev Gambhir, Geoffrey M. Spinks, and Gordon G. Wallace. 2016. "Fabrication of a Graphene Coated Nonwoven Textile for Industrial Applications." *RSC Advances* 6 (77): 73203–9. doi:10.1039/c6ra15190f.
- Kulikov, A. V., V. R. Bogatyrenko, O. V. Belonogova, L. S. Fokeeva, A. V. Lebedev, T. A. Echmaeva, and I. G. Shunina. 2002. "ESR Study of Mechanism of Polyaniline Conductivity." *Russian Chemical Bulletin* 51 (12): 2216–23. doi:10.1023/A:1022127100633.
- Kuo, Ching-Te, and Cheng-Hsien Liu. 2008. "A Novel Microfluidic Driver via AC Electrokinetics." *Lab on a Chip* 8 (5): 725. doi:10.1039/b719968f.
- L. Casagrande. 1948. "ELECTRO-OSMOSIS." *In Proceedings of the 2nd International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering* 1: 218–23.
- . 1949. "Electro-Osmosis in Soils" 1 (3): 159–77. doi:1949.1.3.159.
- . 1952. "ELECTRO-OSMOTIC STABILIZATION OF SOILS." *Journal of the Boston Society of Civil Engineers* 39: 51–83.
- Lai, Jiahui, Yingchun Yi, Ping Zhu, Jing Shen, Kesen Wu, Lili Zhang, and Jian Liu. 2016. "Polyaniline-Based Glucose Biosensor: A Review." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 782. Elsevier B.V.: 138–53. doi:10.1016/j.jelechem.2016.10.033.
- Lamont-Black, J., C. J.F.P. Jones, and D. Alder. 2016. "Electrokinetic Strengthening of Slopes - Case History." *Geotextiles and*

Geomembranes 44 (3). Elsevier Ltd: 319–31.
doi:10.1016/j.geotexmem.2016.01.001.

- Lee, Jae Keun, Hee Soo Shin, Chan Jung Park, Chang Geon Lee, Jung Eun Lee, and Young Whan Kim. 2002. "Performance Evaluation of Electrodewatering System for Sewage Sludges." *Korean Journal of Chemical Engineering* 19 (1): 41–45. doi:10.1007/BF02706872.
- Levin, Z. S., C. Robert, J. F. Feller, M. Castro, and J. C. Grunlan. 2013. "Flexible Latex - Polyaniline Segregated Network Composite Coating Capable of Measuring Large Strain on Epoxy." *Smart Materials and Structures* 22 (1). doi:10.1088/0964-1726/22/1/015008.
- Li, Miao, Chuanping Feng, Zhenya Zhang, and Norio Sugiura. 2009. "Efficient Electrochemical Reduction of Nitrate to Nitrogen Using Ti/IrO₂-Pt Anode and Different Cathodes." *Electrochimica Acta* 54 (20): 4600–4606. doi:10.1016/j.electacta.2009.03.064.
- Liu, Zhibin, Songyu Liu, Yi Cai, and Wei Fang. 2015. "Electrical Resistivity Characteristics of Diesel Oil-Contaminated Kaolin Clay and a Resistivity-Based Detection Method." *Environmental Science and Pollution Research* 22 (11): 8216–23. doi:10.1007/s11356-014-3964-7.
- Lo, K. Y., and K. S. Ho. 2008. "The Effects of Electroosmotic Field Treatment on the Soil Properties of a Soft Sensitive Clay." *Canadian Geotechnical Journal* 28 (6): 763–70. doi:10.1139/t91-093.
- Lo, K. Y., K. S. Ho, and I. I. Inculet. 2008. "Field Test of Electroosmotic Strengthening of Soft Sensitive Clay." *Canadian Geotechnical Journal* 28 (1): 74–83. doi:10.1139/t91-008.
- Lo, K. Y., S. Micic, J. Q. Shang, Y. N. Lee, and S. W. Lee. 2000. "Electrokinetic Strengthening of a Soft Marine Sediment." *International Journal of Offshore and Polar Engineering* 10 (2): 137–44.
- Lockhart, N. C. 1983. "Electro-Osmotic Dewatering of Fine Tailings from Mineral Processing." *International Journal of Mineral Processing* 10 (2): 131–40. doi:10.1016/0301-7516(83)90038-8.
- Mahmoud, Akrama, Jérémy Olivier, Jean Vaxelaire, and Andrew F A Hoadley. 2010. "Electrical Field: A Historical Review of Its Application and Contributions in Wastewater Sludge Dewatering." *Water Research* 44 (8): 2381–2407. doi:10.1016/j.watres.2010.01.033.
- . 2011. "Electro-Dewatering of Wastewater Sludge: Influence of the Operating Conditions and Their Interactions Effects." *Water Research* 45 (9): 2795–2810. doi:10.1016/j.watres.2011.02.029.
- Maia, D J, M A De Paoli, O L Alves, A J G Zarbin, and S das Neves. 2000. "Conductive Polymer Synthesis in Solid Host Matrices." *Quimica Nova* 23 (2): 204–15. doi:10.1590/S0100-40422000000200011.

- Malliaris, Angelos, and D. T. Turner. 1971. "Influence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymeric and Metallic Powders." *Journal of Applied Physics* 42 (2): 614–18. doi:10.1063/1.1660071.
- Masliyah, Jacob H., and Subir Bhattacharjee. 2006. *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena Electrokinetic and Colloid Transport*.
- Mattarozzi, Luca, Sandro Cattarin, Nicola Comisso, Paolo Guerriero, Marco Musiani, Lourdes Vázquez-Gómez, and Enrico Verlato. 2013. "Electrochemical Reduction of Nitrate and Nitrite in Alkaline Media at CuNi Alloy Electrodes." *Electrochimica Acta* 89. Elsevier Ltd: 488–96. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.074.
- McWatters, Rebecca S., Allison Rutter, and R. Kerry Rowe. 2016. "Geomembrane Applications for Controlling Diffusive Migration of Petroleum Hydrocarbons in Cold Region Environments." *Journal of Environmental Management* 181. Elsevier Ltd: 80–94. doi:10.1016/j.jenvman.2016.05.065.
- Méndez, E., M. Pérez, O. Romero, E. D. Beltrán, S. Castro, J. L. Corona, A. Corona, M. C. Cuevas, and E. Bustos. 2012. "Effects of Electrode Material on the Efficiency of Hydrocarbon Removal by an Electrokinetic Remediation Process." *Electrochimica Acta* 86. Elsevier Ltd: 148–56. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.042.
- Meshkani, Fereshteh, and Mehran Rezaei. 2009. "Facile Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Oxide with High Surface Area." *Powder Technology* 196 (1). Elsevier B.V.: 85–88. doi:10.1016/j.powtec.2009.07.010.
- . 2010. "Effect of Process Parameters on the Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Oxide with High Surface Area and Plate-like Shape by Surfactant Assisted Precipitation Method." *Powder Technology* 199 (2). Elsevier B.V.: 144–48. doi:10.1016/j.powtec.2009.12.014.
- Messrs, G R Kozan, and W B Fenwick. 1961. "Electrical Stabilization of Fine-Grained Soils," 29. doi:80227072.
- Micic, S, J Q Shang, K Y Lo, Y N Lee, and S W Lee. 2011. "Electrokinetic Strengthening of a Marine Sediment Using Intermittent Current." *Canadian Geotechnical Journal* 38 (2): 287–302. doi:10.1139/t00-098.
- Mirmohseni, Abdolreza, and Ali Oladegaragoze. 2000. "Anti-Corrosive Properties of Polyaniline Coating on Iron." *Synthetic Metals* 114 (2): 105–8. doi:10.1016/S0379-6779(99)00298-2.
- Mitchell, James K, and K Soga. 2005. "Soil Formation." *Fundamentals of Soil Behavior*, 5–33.
- Moon, Jong Min, Neeta Thapliyal, Khalil Khadim Hussain, Rajendra N.

- Goyal, and Yoon Bo Shim. 2018. "Conducting Polymer-Based Electrochemical Biosensors for Neurotransmitters: A Review." *Biosensors and Bioelectronics* 102 (November 2017). Elsevier B.V.: 540–52. doi:10.1016/j.bios.2017.11.069.
- Mosavat, Nasim. 2014. "Electrokinetic Treatment of Fine-Grained Soils with Chemical Enhancement Solutions," no. March.
- Mostafaei, Amir, and Ashkan Zolriasatein. 2012. "Synthesis and Characterization of Conducting Polyaniline Nanocomposites Containing ZnO Nanorods." *Progress in Natural Science: Materials International* 22 (4). Elsevier: 273–80. doi:10.1016/j.pnsc.2012.07.002.
- Nascimento, Gustavo M. Do. 2016. "Structure of Clays and Polymer – Clay Composites Studied by X-Ray Absorption Spectroscopies." *Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals*, 1–24. doi:1057726178815.
- Nicholls, Robert L., and Rene L. Herbst. 1967. "Consolidation Under Electrical-Pressure Gradients." *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division* 93 (5): 139–51.
- O'Brien, Shane, Mehmet Çopuroglu, Paul Tassie, Mark G. Nolan, Jeff A. Hamilton, Ian Povey, Luis Pereira, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, and Martyn E. Pemble. 2011. "The Effect of Dopants on the Morphology, Microstructure and Electrical Properties of Transparent Zinc Oxide Films Prepared by the Sol-Gel Method." *Thin Solid Films* 520 (4). Elsevier B.V.: 1174–77. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.210.
- Ou, Chang Yu, Shao Chi Chien, Yu Ting Syue, and Chun Tao Chen. 2018. "A Novel Electroosmotic Chemical Treatment for Improving the Clay Strength throughout the Entire Region." *Applied Clay Science* 153 (November 2017). Elsevier: 161–71. doi:10.1016/j.clay.2017.11.031.
- Paillat, T., E. Moreau, P. O. Grimaud, and G. Touchard. 2000. "Electrokinetic Phenomena in Porous Media Applied to Soil Decontamination." *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 7 (5): 693–704. doi:10.1109/94.879363.
- Paiva, L. B. De, a. R. Morales, and F. R. V. Díaz. 2008. "Argilas Organofílicas: Características, Metodologias de Preparação, Compostos de Intercalação e Técnicas de Caracterização." *Cerâmica* 54 (330): 213–26. doi:10.1590/S0366-69132008000200012.
- Pamukcu, Sibel, and J. Kenneth Wittle. 1992. "Electrokinetic Removal of Selected Heavy Metals from Soil." *Environmental Progress* 11 (3): 241–50. doi:10.1002/ep.670110321.
- Pang, Huan, Ling Xu, Ding Xiang Yan, and Zhong Ming Li. 2014. "Conductive Polymer Composites with Segregated Structures." *Progress in Polymer Science* 39 (11). Elsevier Ltd: 1908–33. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.07.007.

- Parel, Marco Miguel P., Armida V. Gillado, and Marvin U. Herrera. 2018. "Morphology and Electrical Conductivity of Polyaniline Coating on Acetate Film." *Surfaces and Interfaces* 10 (December 2017). Elsevier: 74–77. doi:10.1016/j.surfin.2017.12.001.
- Philips. 1998. "Basic XRD Theory."
- Pierre, A C, and Universite Claude Bernard-lyon. 1997. "Porous Sol-Gel Ceramics" 23: 229–38.
- Pinto, Carlos de Souza. 2002. "Curso Básico Mecânica Dos Solos .Pdf." SP Brasil: Oficina de Textos.
- Pötschke, Petra, Arup R. Bhattacharyya, and Andreas Janke. 2003. "Morphology and Electrical Resistivity of Melt Mixed Blends of Polyethylene and Carbon Nanotube Filled Polycarbonate." *Polymer* 44 (26): 8061–69. doi:10.1016/j.polymer.2003.10.003.
- Qi, Xuejiao, Hongtao Wang, Chenfan Huang, Lu Zhang, Jiyu Zhang, Bolin Xu, Fengting Li, and Jose Tacaes Araruna. 2018. "Analysis of Bauxite Residue Components Responsible for Copper Removal and Related Reaction Products." *Chemosphere* 207. Elsevier Ltd: 209–17. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.05.041.
- Qian, Shizhi, and Ya Ai. 2012. "Electrokinetic Particle Transport in Micro-/Nanofluidics : Direct Numerical Simulation Analysis." 153: 382.
- Ramos, Antonio, Pablo García Sanchez, and Hywel Morgan. 2016. "AC Electrokinetics of Conducting Microparticles: A Review." *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 24. Elsevier Ltd: 79–90. doi:10.1016/j.cocis.2016.06.018.
- Ravindrakumar, G. n.d. "Synthesis and Characterization of Thin Films of Conducting Polymers for Gas Sensing Applications," no. 2014: 1–22.
- Riaz, Ufana, and S. M. Ashraf. 2013. *Conductive Polymer Composites and Blends: Recent Trends. Nanostructured Polymer Blends*. Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-1-4557-3159-6.00015-8.
- Robertson, Gp, P Sollins, G.Ellis Boyd, and Kate Lajtha. 1999. "Exchangeable Ions, PH, and Cation Exchange Capacity." *Standard Soil Methods for Long-Term Ecological Research. Oxford University Press, New York*, 106–14. http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=n3FUQdCjSpEC&oi=fnd&pg=PA106&dq=Exchangeable+ions,+pH+and+cation+exchange+capacity&ots=QE43I0pHKW&sig=BjUkc-pEQ7nzS_Ag2ys00QVnat4%5Cnhttp://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=n3FUQdCjSpEC&oi=fnd&pg=PA106&dq=Exch.
- Rogério dos Santos Alves; Alex Soares de Souza, et all. 2014. "Eletroquímica." *Igarss 2014*, no. 1: 1–5. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.

- Sabourimanesh, Amirmasoud, Alimorad Rashidi, Katayoun Marjani, Parizad Motamedara, and Yousef Valizadeh. 2015. "Effects of Process Parameters on the Size of Nanostructure Magnesium Oxide Synthesized by a Surfactant and Ligand Assisted Wet Chemical Method." *Crystal Structure Theory and Applications* 4 (June): 28.
- Sagadevan, Suresh, Kaushik Pal, Zaira Zaman Chowdhury, and Mike Foley. 2017. "Controllable Synthesis of Graphene/ZnO-Nanocomposite for Novel Switching." *Journal of Alloys and Compounds* 728. Elsevier B.V.: 645–54. doi:10.1016/j.jallcom.2017.09.061.
- Saichek, Richard E., and Krishna R. Reddy. 2003. "Effect of PH Control at the Anode for the Electrokinetic Removal of Phenanthrene from Kaolin Soil." *Chemosphere* 51 (4): 273–87. doi:10.1016/S0045-6535(02)00849-4.
- Schofield, Andrew N., and C.P. Wroth. 1968. "Critical State Soil Mechanics," 228. doi:10.1111/j.1475-2743.1987.tb00718.x.
- Science, Applied Polymer. 1973. "Electrical Conductivity of a Polyurethane Elastomer of Nickel" 17: 1631–33.
- Shang, J. Q., K. Y. Lo, and K. M. Huang. 1996. "On Factors Influencing Electro-Osmotic Consolidation." *Geotechnical Engineering* 27 (2): 23–36.
- Shaw, Duncan J. 1992. "Colloid & Surface Chemistry," 315. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- Shen, Yang, Chenchen Qiu, Yande Li, Wen Shi, and Xiaoxi Rui. 2017. "An Analytical Solution for Two-Dimensional Vacuum Preloading Combined with Electro-Osmosis Consolidation Using EKG Electrodes." *PLoS ONE* 12 (8): 1–15. doi:10.1371/journal.pone.0180974.
- Spectrum Analytic Inc. 2006. "Basic Information about CEC, Buffer PH, and Percent Saturation of the Soil." *Spectrum Analytic Inc 1087 Jamison Rd NW*. <https://www.spectrumanalytic.com/support/library/>.
- Sposito, G., N. T. Skipper, R. Sutton, S.-h. Park, A. K. Soper, and J. A. Greathouse. 1999. "Surface Geochemistry of the Clay Minerals." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96 (7): 3358–64. doi:10.1073/pnas.96.7.3358.
- Stanchi, S., M. Catoni, M. E. D'Amico, G. Falsone, and E. Bonifacio. 2017. "Liquid and Plastic Limits of Clayey, Organic C-Rich Mountain Soils: Role of Organic Matter and Mineralogy." *Catena* 151. Elsevier B.V.: 238–46. doi:10.1016/j.catena.2016.12.021.
- Sterrett, Robert J. 1985. *Advanced Soil Mechanics*. *Eos, Transactions American Geophysical Union*. Vol. 66. doi:10.1029/EO066i042p00714-02.

- Stru"mpler, R, and J Glatz-Reichenbach. 1999. "FEATURE ARTICLE Conducting Polymer Composites." *Journal of Electroceramics* 3 (4): 329–46. doi:10.1023/a:1009909812823.
- Su, Liuhua, Kan Li, Hongbo Zhang, Maohong Fan, Diwen Ying, Tonghua Sun, Yalin Wang, and Jinping Jia. 2017. "Electrochemical Nitrate Reduction by Using a Novel Co₃O₄/Ti Cathode." *Water Research* 120 (3). Elsevier Ltd: 1–11. doi:10.1016/j.watres.2017.04.069.
- Tahmasbian, Iman. 2012. "Soil Electerokinetic Remediation and Its Effects on Soil Microbial Activity- A Review." *African Journal of Microbiology Research* 6 (10): 2233–38. doi:10.5897/AJMR11.967.
- Teixeira-Neto, Érico, and Ângela Albuquerque Teixeira-Neto. 2009. "Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos Para Obtenção de Novos Produtos Com Maior Valor Agregado." *Química Nova* 32 (3): 809–17. doi:10.1590/S0100-40422009000300023.
- Terzaghi, Karl. 1960. "From Theory to Practice in Soil Mechanics."
- Terzaghi, Karl, Ralph B. Peck, and Gholamreza Mesri. 1996. "Soil Mechanics in Engineering Practice, Third Edition." *Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc.*, 664 pp. doi:10.1016/S0013-7952(97)81919-9.
- Virkutyte, Jurate, Mika Sillanpää, and Petri Latostenmaa. 2002. "Electrokinetic Soil Remediation - Critical Overview." *Science of the Total Environment* 289 (1–3): 97–121. doi:10.1016/S0048-9697(01)01027-0.
- Vocciente, Marco, Antonio Caretta, Letizia Bua, Roberto Bagatin, and Sergio Ferro. 2016. "Enhancements in ElectroKinetic Remediation Technology: Environmental Assessment in Comparison with Other Configurations and Consolidated Solutions." *Chemical Engineering Journal* 289 (June 2016): 123–34. doi:10.1016/j.cej.2015.12.065.
- Wan, Tai-Yeu & K. Mitchell, James. 1976. "ELECTRO-OSMOTIC CONSOLIDATION OF SOILS." *Geotech Eng* 102: 473–491.
- Wang, Huaquan, Hongsheng Luo, Xingdong Zhou, Yinglei Lin, Guoru Zhao, Guobin Yi, Xiaoling Cheng, Han Wang, and Jiedong Li. 2017. "Conductive Multi-Shape Polymer Composites towards Stimuli Sensing." *Materials Letters* 198. Elsevier B.V.: 132–35. doi:10.1016/j.matlet.2017.04.009.
- Wang, Liujiang, Yaoming Wang, Sihong Liu, Zhongzhi Fu, Chaomin Shen, and Weihai Yuan. 2019. "Analytical Solution for One-Dimensional Vertical Electro-Osmotic Drainage under Unsaturated Conditions." *Computers and Geotechnics* 105 (June 2018). Elsevier: 27–36. doi:10.1016/j.compgeo.2018.09.011.

- Wang, Wei, Fang Zhou, Liang Zhao, Jian-Rong Zhang, and Jun-Jie Zhu. 2007. "Measurement of Electroosmotic Flow in Capillary and Microchip Electrophoresis." *Journal of Chromatography. A* 1170 (1–2): 1–8. doi:10.1016/j.chroma.2007.08.083.
- Wu, Hui, and Liming Hu. 2014. "Microfabric Change of Electro-Osmotic Stabilized Bentonite." *Applied Clay Science* 101. Elsevier B.V.: 503–9. doi:10.1016/j.clay.2014.09.014.
- Wu, Hui, Liming Hu, Wengang Qi, and Qingbo Wen. 2016. "Analytical Solution for Electroosmotic Consolidation Considering Nonlinear Variation of Soil Parameters." *International Journal of Geomechanics* 17 (5): 06016032. doi:10.1061/(asce)gm.1943-5622.0000821.
- Wu, Hui, Liming Hu, and Guoping Zhang. 2016. "Effects of Electro-Osmosis on the Physical and Chemical Properties of Bentonite." *Journal of Materials in Civil Engineering* 28 (8): 06016010. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001572.
- Wu, Pan, Yafei Shi, Zheng Wang, Ziming Xiong, Defu Liu, Andrea R. Gerson, and Kewu Pi. 2019. "Effect of Electric Field Strength on Electro-Dewatering Efficiency for River Sediments by Horizontal Electric Field." *Science of the Total Environment* 647: 1333–43. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.464.
- Yang, Zengjun, Xuebin Lu, Shuting Zhang, Keqiang Zhang, Suli Zhi, Haigang Guo, Qian Li, and Xiaoyan Yu. 2018. "Pressurized Electro-Dewatering of Activated Sludge: Analysis of Electrode Configurations (Anode)." *Waste Management* 81. Elsevier Ltd: 157–67. doi:10.1016/j.wasman.2018.10.001.
- Yeung, A. T. 1994. "Electrokinetic Flow Processes in Porous Media and Their Applications." *Advances in Porous Media*, no. January 1994: 309–95.
- Yuan, J., and M. A. Hicks. 2013. "Large Deformation Elastic Electro-Osmosis Consolidation of Clays." *Computers and Geotechnics* 54. Elsevier Ltd: 60–68. doi:10.1016/j.compgeo.2013.05.012.
- Yuan, Jiao, and Michael A. Hicks. 2008. "Influence of Gas Generation in Electro-Osmosis Consolidation Jiao." *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics* 32 (March 2007): 189–213. doi:10.1002/nag.
- Zhai, Wei, Shuaiguo Zhao, Yan Wang, Guoqiang Zheng, Kun Dai, Chuntai Liu, and Changyu Shen. 2018. "Segregated Conductive Polymer Composite with Synergistically Electrical and Mechanical Properties." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 105. Elsevier Ltd: 68–77. doi:10.1016/j.compositesa.2017.11.008.
- Zhang, Lin, and Liming Hu. 2019. "Laboratory Tests of Electro-Osmotic Consolidation Combined with Vacuum Preloading on Kaolinite Using

- Electrokinetic Geosynthetics.” *Geotextiles and Geomembranes* 47 (2). Elsevier: 166–76. doi:10.1016/j.geotexmem.2018.12.010.
- Zhongming, Li, Ji Wei Yu, and Ivars Neretnieks. 1997. “Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from Sand by Electromigration.” *Journal of Hazardous Materials* 55 (1–3): 295–304. doi:10.1016/S0304-3894(97)00021-6.
- Zhou, Jian, Yan Li Tao, Chang Jie Xu, Xiao Nan Gong, and Ping Chuan Hu. 2015. “Electro-Osmotic Strengthening of Silts Based on Selected Electrode Materials.” *Soils and Foundations* 55 (5). Elsevier: 1171–80. doi:10.1016/j.sandf.2015.09.017.
- Zhuang, Y Huang, F Liu, W Zou, and Z Li. 2014. “Case Study on Hydraulic Reclaimed Sludge Consolidation Using Electrokinetic Geosynthetics.” *10th International Conference on Geosynthetics* 1996 (October): 710.
- Zhuang, Yan-Feng, and Zhao Wang. 2007. “Interface Electric Resistance of Electroosmotic Consolidation.” *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 133 (12): 1617–21. doi:10.1061/(asce)1090-0241(2007)133:12(1617).