Universidade Federal Fluminense

NATANAEL JÚNIOR SOARES BENTO

A Técnica de Remediação Eletrocinética e Modelagem Computacional

Volta Redonda

2017

NATANAEL JÚNIOR SOARES BENTO

A Técnica de Remediação Eletrocinética e Modelagem Computacional

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia. Área de Concentração: Modelagem Computacional.

Orientador:

Gustavo Benitez Alvarez

Coorientador:

Tiago Neves Araujo Fabiana Soares dos Santos Gilmar Clemente Silva

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

Volta Redonda

2017

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM

J95t	Júnior Soares Bento, Natanael A Técnica de Remediação Eletrocinética e Modelagem Computacional / Natanael Júnior Soares Bento ; Gustavo Benitez Alvarez, orientador ; Tiago Neves Araujo, coorientador. Volta Redonda, 2017. 115 f. : il.
	Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2017.
	1. Remediação eletrocinética. 2. Configurações de eletrodos. 3. Modelo eletrostático. 4. Método das diferenças finitas. 5. Produção intelectual. I. Título II. Benitez Alvarez,Gustavo , orientador. III. Neves Araujo, Tiago , coorientador. IV. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda.
	CDD -

Bibliotecária responsável: Helania Oliveira Madureira - CRB7/4250

A Técnica de Remediação Eletrocinética e Modelagem Computacional

Natanael Júnior Soares Bento

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia. Área de Concentração: Modelagem Computacional.

Aprovada por:

Prof. Gustavo Benitez Alvarez, D.Sc. / PPG-MCCT/UFF (Presidente)

Prof. Yoisell Rodríguez Núnez, D.Sc. / PPG-MCCT/UFF

aninas. aun

29

Prof^a. Vanessa da Silva Garcia, D.Sc. / PPG-MCCT/UFF

Prof. Valmir Pereira, D.Sc. / CNEN/MCTI

Prof. Eduardo Gomes Dutra do Carmo, D.Sc. / COPPE/UFRJ

Prof. Abimael Fernando Dourado Loula, D.Sc. / LNCC/MCTI

Volta Redonda, 05 de Setembro de 2017.

À minha mãe e amiga, Adilene Soares Bento

Agradecimentos

Aos meus avós, Oscarino, Georgina e Ana, por terem me ajudado a esculpir o que é de mais raro para um ser humano, que nada nesse mundo pode me tirar, o meu caráter.

Aos meus pais, Natanael e Adilene, por estarem ao meu lado durante todo o tempo e pela credibilidade que em mim depositaram.

Aos meus amigos, por terem me acompanhado e me apoiado desde antes da minha entrada na UFF e até agora, no final do meu mestrado.

Ao professor, Nirzi Gonçalves de Andrade, por ter ser até hoje um grande mentor sobre as questões profissionais e da vida.

Ao técnico do Laboratório de Solos e Água, Alexandre Vieira Lemos, pelas informações fornecidas a respeito de como se comportar dentro de um laboratório e como agir em situação complexas.

Aos professores, Ana Paula Marinazzo e Carlos Eduardo Teodoro, por terem cedido, gentilmente, o Laboratório de Biotecnologia para que eu pudesse dar continuidade aos meus experimentos.

Ao professor, Edwin Elard Garcia Rojas, por ter cedido o seu laboratório por um período de tempo, para que eu pudesse fazer algumas análises.

Ao professor, Diomar César Lobão, pelos conselhos sobre a vida e a minha profissão. Sou grato por toda a ajuda dada durante o trabalho.

Ao técnico do Laboratório de Análises Químicas, Luis Celso, por ter me acompanhado em todas as análises e pelos conselhos dados durante os experimentos.

Aos meus estagiários e amigos, Lívia Santomauro, Felipe Solia, Ramoon Barros Temporim e Jéssica Carvalho. Serei eternamente grato à vocês, devido ao esforço de cada um de vocês durante a execução do trabalho e os momentos agradáveis que vocês proporcionaram durante todo esse tempo. Obrigado pelo crescimento profissional que vocês me proporcionaram e por terem realmente abraçado o trabalho como se fossem de vocês durante todo o experimento.

Aos meus amigos e amigas da manutenção e da faxina. Obrigado por manter o local de trabalho sempre limpo e organizado, pois sem isso não poderia ser feito nenhum trabalho. Obrigado, Célia Regina, por ter me dado a honra de ser o seu padrinho de casamento.

A minha co-orientadora, Fabiana Soares dos Santos, por todos os momentos de ajuda, compreensão, incentivo e por todo o conhecimento transmitido durante a nossa convivência ao longo desses últimos anos.

Ao meu co-orientador, Tiago Neves Araujo, por ter contribuído no aperfeiçoamento dos meus algoritmos e por todo o conhecimento fornecido ao longo desses anos de convívio.

Ao meu co-orientador, Gilmar Clemente Silva, por toda a ajuda ao longo do trabalho.

Ao programa Altos Estudos e a todos os envolvidos em sua construção e manutenção. Neste programa tive uma das melhores experiências acadêmicas.

Ao professor Gustavo Benitez Alvarez, por sempre ter exigido o meu melhor desde a graduação. Sempre aguçando a minha curiosidade sobre o mundo da ciência. Sou grato por todas as broncas e elogios sinceros que eu recebi durante esses anos de convívio.

Finalmente, vou agradecer a pessoa que tornou toda esta caminhada possível. Ao meu grande amigo Otávio Duarte, iniciei a minha caminhada na UFF com você e agora encerro essa minha caminhada com a força que você me deu aos meus 18 anos de idade.

Resumo

A eficiência da remediação eletrocinética depende de diversos fatores tais como: o arranjo dos eletrodos, potencial elétrico aplicado, pH do solo, forma e dimensões dos eletrodos, composição e propriedades eletroquímicas da fase sólida, entre outras. Neste trabalho serão apresentados dois estudos, a aplicação da técnica em um experimento unidimensional para remediação de um solo contaminado com Cd e Zn e o estudo numérico de 11 configurações de eletrodos em um domínio bidimensional infinito. Esses solos foram contaminados igual, ao dobro, 10 vezes e 20 vezes os valores de investigação presentes na Resolução CONAMA 420/2009 [23]. Depois da remediação eletrocinética, percebeu-se o acúmulo de metais no cátodo de forma preferencial, entretanto o tratamento Zn III e IV apresentou um comportamento distinto dos outros em estudo, provavelmente a inversão do fluxo eletro-osmótico durante o tratamento influenciou de forma significativa o perfil da contaminação ao longo da amostra. Os resultados numéricos indicaram que não existe um único arranjo de eletrodos com a maior área efetiva para todos os espaçamentos entre eletrodos de polaridade oposta. Entretanto, os perfis de voltagem para todas as configurações de eletrodos são não lineares e a intensidade do campo elétrico varia de forma significativa nas regiões próximas aos eletrodos. A intensidade do campo elétrico tende a um valor constante, na região entre eletrodos, quando o espaçamento entre os eletrodos de polaridade oposta aumenta para as configurações de múltiplos ânodos e bipolos simples. Entretanto, para as configurações de múltiplos cátodos, a intensidade do campo elétrico tende ao perfil do campo elétrico de um dipolo, quando o espaçamento entre os eletrodos de polaridade oposta aumenta. Os códigos computacionais foram implementados no ambiente MATLAB[®] usando o método de diferenças finitas.

Abstract

The efficiency of electrokinetic remediation depends on several factors such as electrode arrangement, applied electric potential, soil pH, electrode shape and dimensions, composition and electrochemical properties of the solid phase, among others. In this work two studies will be presented, the remediation of a soil contaminated with Cd and Zn and the numerical study of eleven electrode configurations in an infinite two-dimensional domain. These soils were contaminated twice, twice and 20 times the research values present in Resolution CONAMA 420/2009 [23]. After the electrokinetic remediation, the accumulation of metals in the cathode was preferred, although the Zn III and IV treatment presented a different behavior from the others in the study, probably the inversion of the electro-osmotic flow during the treatment influenced in a significant way the Contamination profile along the sample. The numerical results indicated that there is no single array of electrodes with the largest effective area for all spacings between electrodes of opposite polarity. However, The voltage profiles for all electrode configurations is nonlinear and the electric field strength varies significantly in regions close to the electrodes. The intensity of the electric field tends to a constant value in the region between electrodes when the spacing between the electrodes of opposite polarity increases to the configurations of multiple anodes and simple bipoles. However, for the multiple cathode configurations, the electric field strength tends to the profile of the electric field of a dipole, when the spacing between the electrodes of opposite polarity increases. The computational codes were implemented in the MATLAB[®] environment using the finite difference method.

Palavras-chave

- 1. Remediação eletrocinética
- 2. Método das diferenças finitas
- 3. Configurações de eletrodos
- 4. Equação de Laplace
- 5. Domínio ilimitado
- 6. Solos contaminados com Cd e Zn
- 7. Modelo eletrostático

Glossário

ASE	:	Área Superficial Específica
BCR	:	Community Bureau of Reference
CGS	:	Conjugate Gradient Squared
CTC	:	Capacidade de Troca de Cátions
EDTA	:	Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
Н	:	Hexágono
HMA	:	Hexágono Múltiplo Ânodo
HMC	:	Hexágono Múltiplo Cátodo
MOS	:	Matéria Orgânica do Solo
NEC	:	Números de Eletrodos por Configuração
PCZ	:	Ponto de Carga Zero
PNP	:	Nernst-Planck-Poisson's
PMA	:	Pentágono Múltiplo Ânodo
PMC	:	Pentágono Múltiplo Cátodo
PVC	:	Polyvinyl Chloride
Q1D	:	Quadrado 1D
Q	:	Quadrado
QMA	:	Quadrado Múltiplo Ânodo
QMC	:	Quadrado Múltiplo Cátodo
TMA	:	Triângulo Múltiplo Ânodo
TMC	:	Triângulo Múltiplo Cátodo
VI	:	Valor de Investigação
VP	:	Valor de Prevenção

VRQ : Valor de Referência de Qualidade

Sumário

Li	sta de	Figura	IS		2	xiii
Li	Lista de Tabelas xv			vii		
1 Introdução					18	
	1.1	Conte	xtualização)		18
	1.2	Objeti				22
		1.2.1	Objetivos	Específicos		22
		1.2.2	Organiza	ção do Trabalho		23
2	Fund	lament	ação Teóric	ca		24
	2.1	Introd	ução à Ciê	ncia do Solo		24
		2.1.1	Fase Sólic	la		25
		2.1.2	Fase Líqu	ida		26
		2.1.3	Fenômeno	os de Superfície		27
			2.1.3.1	Cargas Elétricas Permanentes e Dependentes de pH		28
			2.1.3.2	Ponto de Carga Zero		29
			2.1.3.3	Dupla Camada Difusa		29
		2.1.4	Poluição	do Solo por Metais Pesados		30
			2.1.4.1	Fracionamento Geoquímico		31
	2.2	Reme	liação Elet	rocinética		32
		2.2.1	Transport	te de Contaminantes		35
			2.2.1.1	Fluxo do Fluído		35

			2.2.1.2 Fluxo de Massa	38
		2.2.2	Reações Químicas	40
			2.2.2.1 Eletrólise	41
		2.2.3	Fluxo de Cargas Elétricas	42
		2.2.4	Configurações dos Eletrodos	43
			2.2.4.1 Considerações Econômicas	44
	2.3	Model	amento da Técnica de Remediação Eletrocinética	47
		2.3.1	Métodos das Diferenças Finitas	48
		2.3.2	Métodos Iterativos	51
			2.3.2.1 Método de Gauss-Seidel	51
			2.3.2.2 Método do Conjugate Gradient Squared (CGS)	52
3	Met	odologi	a e Resultados Experimentais	55
	3.1	Metod	ologia	55
		3.1.1	Tratamentos Utilizados	55
			3.1.1.1 Remediação Eletrocinética	56
	3.2	Result	ados Experimentais	57
4	Mod	lelagem	e Resultados Numéricos	70
	4.1	Model	amento da Equação de Poisson	70
		4.1.1	Método Numérico para Resolver o Modelo Eletrostático	72
	4.2	Result	ados Numéricos	77
		4.2.1	Resultados Referentes aos Múltiplos Ânodos e Bipolos Simples	77
		4.2.2	Resultados Referentes aos Múltiplos Cátodos	85
		4.2.3	Resultados Referentes aos Múltiplos Ânodos e Bipolos Simples para Diferentes Voltagens	92
		4.2.4	Resultados Referentes aos Múltiplos Cátodos para Diferentes Vol- tagens	100

5	Conclusões e Trabalhos Futuros	105
Re	ferências	108

Lista de Figuras

2.1	Perfil do solo e seus principais horizontes (imagem do autor)	25
2.2	Esquema de instalação da técnica de remediação eletrocinética (imagem do autor).	34
2.3	Domínio discretizado unidimensional (à esquerda) e o domínio discretizado bidimensional (à direita)	49
3.1	Célula eletroquímica	57
3.2	Elétrodos utilizados durante a remediação eletrocinética.	57
3.3	Porcentagem de Zn, em relação ao pseudototal, nas diferentes frações ge- oquímicas nos solos contaminados com cloreto de zinco	59
3.4	Porcentagem de Cd, em relação ao pseudototal, nas diferentes frações ge- oquímicas nos solos contaminados com cloreto de cádmio	60
3.5	pH dos diferentes tratamentos de solos contaminados com cloreto de zinco e testemunha, na região próxima ao ânodo e cátodo	61
3.6	pH dos diferentes tratamentos de solos contaminados com cloreto de cádmio e testemunha, na região próxima ao ânodo e cátodo	62
3.7	pH dos diferentes tratamentos de solos contaminados com cloreto de zinco e a testemunha, ao longo da amostra do solo	63
3.8	pH dos diferentes tratamentos de solos contaminados com cloreto de cádmio e a testemunha, ao longo da amostra do solo	64
3.9	Perfil da concentração de Zn (a esquerda) e o fracionamento geoquímico (a direita) da testemunha depois da remediação eletrocinética	65
3.10	Teores pseudototais de Zn depois da remediação eletrocinética	65
3.11	Porcentagem de Zn, em relação ao pseudototal, nas diferentes frações ge- oquímicas nos solos depois da remediação eletrocinética.	66

3.12	Teores pseudototais de Cd depois da remediação eletrocinética	68
3.13	Porcentagem de Cd, em relação ao pseudototal, nas diferentes frações ge- oquímicas nos solos depois da remediação eletrocinética.	68
4.1	Resumo dos principais parâmetros das configurações.	71
4.2	As configurações Quadrado 1D (Q1D), Quadrado (Q) e Hexágono (H). $\ .$.	72
4.3	As configurações Triângulo (TMA), Quadrado (QMA), Pentágono (PMA) e Hexágono (HMA) múltiplos ânodos	72
4.4	As configurações Triângulo (TMC), Quadrado (QMC), Pentágono (PMC) e Hexágono (HMC) múltiplos cátodos.	72
4.5	Domínio discretizado 2D	73
4.6	Esquema do algoritmo iterativo para expandir a região $\Omega \cup \Gamma$ e aproximar a condição de contorno $V_{ext}(\Gamma_{\infty}) = 0$	74
4.7	Diagrama de blocos do código computacional.	75
4.8	Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configura- ções de múltiplos ânodos e bipolos simples para uma área fixa de $A_r = 1500$ cm ²	79
4.9	Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configura- ções de múltiplos ânodos e bipolos simples para uma área fixa de $A_r = 6300$ cm ²	80
4.10	Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configu- rações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para uma área fixa de $A_r = 14300 \text{ cm}^2 \dots \dots$	81
4.11	Comparação dos perfis de \tilde{A}_{ef} e \tilde{A}_{ef}/A_r para todas as configurações de múltiplos ânodos e bipolos simples.	82
4.12	comparação dos perfis de \tilde{A}_{inef} and \tilde{A}_{inef}/A_r para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples	83
4.13	Comparação dos perfis do $V_{ext}(x, y)$ (esquerda) e os perfis de intensidade do campo elétrico (direita) entre os bipolos simples e os bipolos de cada configuração de múltiplos ânodos, onde (x, y) são todos os pontos ao longo de uma linha que liga os elétrodos do bipolo	84
		Ът

4.14	Comparação do $\widetilde{A}_{ef} - \widetilde{A}_{inef}$ (à esquerda) e $(\widetilde{A}_{ef} - \widetilde{A}_{inef})/NEC$ (à direita) entre todas as configurações de múltiplos ânodos e bipolos simples como função de d	85
4.15	Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configurações de elétrodos com múltiplos cátodos para uma área fixa de $A_r = 1500$ cm ²	87
4.16	Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configu- rações de elétrodos com múltiplos cátodos para uma área fixa de $A_r = 6300$ cm ²	88
4.17	Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configura- ções de elétrodos com múltiplos cátodos para uma área fixa de $A_r = 14300$ cm ²	89
4.18	Comparação dos perfis de \widetilde{A}_{ef} e \widetilde{A}_{ef}/A_r para todas as configurações de múltiplos cátodos	89
4.19	Comparação dos perfis de \widetilde{A}_{inef} e \widetilde{A}_{inef}/A_r para todas as configurações de múltiplos cátodos	90
4.20	Comparação dos perfis do $V_{ext}(x, y)$ (esquerda) e os perfis de intensidade do campo elétrico (direita) entre os bipolos simples e os bipolos de cada configuração com múltiplos cátodos, onde (x, y) são todos os pontos ao longo de uma linha que liga os elétrodos do bipolo	91
4.21	Comparação do $\tilde{A}_{ef} - \tilde{A}_{inef}$ (à esquerda) e $(\tilde{A}_{ef} - \tilde{A}_{inef})/NEC$ (à direita) entre todas as configurações de múltiplos cátodos como função de d	92
4.22	Intensidade do campo elétrico externo para todas as configurações de elé- trodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para os potenciais de 50V, 75V e 100V	94
4.23	Comparação dos perfis de \tilde{A}_{ef} para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para os potenciais de 50V, 75V e 100V.	95
4.24	Comparação dos perfis de \tilde{A}_{ef}/A_r para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para os potenciais de 50V, 75V e 100V.	96
4.25	Comparação dos perfis de \tilde{A}_{inef} para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para os potenciais de 50V, 75V e 100V.	98

4.26	Comparação dos perfis de \tilde{A}_{inef}/A_r para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para os potenciais de 50V, 75V e 100V. 99
4.27	Intensidade do campo elétrico externo para todas as configurações de elétrodos de múltiplos cátodos para os potenciais de 50V, 75V e 100V 100
4.28	Comparação dos perfis de \tilde{A}_{ef} para todas as configurações de elétrodos de múltiplos cátodos para os potenciais de 50V, 75V e 100V
4.29	Comparação dos perfis de \tilde{A}_{ef}/A_r para todas as configurações de elétrodos de múltiplos cátodos para os potenciais de 50V, 75V e 100V 102
4.30	Comparação dos perfis de \tilde{A}_{inef} para todas as configurações de elétrodos de múltiplos cátodos para os potenciais de 50V, 75V e 100V 103
4.31	Comparação dos perfis de \tilde{A}_{inef}/A_r para todas as configurações de elétrodos de múltiplos cátodos para os potenciais de 50V, 75V e 100V 104

Lista de Tabelas

3.1	Propriedades e concentração inicial de metais pesados nos solos usados	
	neste estudo.	58
3.2	Teores pseudototais de Cd (ppm) e o pH nos diferentes tratamentos de	
	contaminação dos solos.	58
3.3	Teores pseudototais de Zn (ppm) e o pH nos diferentes tratamentos de	
	contaminação dos solos.	59
3.4	Concentrações dos metais pesados, em ppm, acumulados durante a reme-	
	diação eletrocinética.	69

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

A contaminação dos solos é considerada um problema recente entre os pesquisadores, sendo debatido na academia faz poucas décadas. Essa contaminação é acumulativa, ou seja, podem passar várias décadas até que as concentrações de metais pesados tornemse prejudiciais à população, fauna e flora [53]. Pode-se afirmar que o solo funcionou como o único "gestor de resíduos" por várias décadas, devido a sua capacidade de reter ou transformar contaminantes tóxicos em formas menos tóxicas ou atóxicas. Contudo, as atividades humanas ultrapassaram a capacidade de auto-regulação deste sistema. Quando a sua capacidade de auto-regulação é desrespeitada, tem-se a contaminação ambiental [53][56].

Pode-se afirmar que as atividades antrópicas ¹ são as únicas fontes de contaminação para o meio ambiente, devido ao uso de agroquímicos de forma inadequada, acidentes em transportes de petróleo em refinarias, manejo inadequado de fluídos de processamento industrial e resíduos provenientes de minas. A contaminação dos solos expõe animais e vegetais a concentrações de metais pesados, radionuclídeos e compostos orgânicos tóxicos em níveis não aceitáveis, provocando diversos danos para a sociedade [28][53][70][84]. Devido aos danos ocasionados ao meio ambiente, tornou-se imperativo o desenvolvimento de tecnologias de remediação de solos mais eficientes e o aprimoramento das já existentes [70].

Neste contexto, a remediação eletrocinética surge como uma proposta promissora para a descontaminação de solos, sedimentos e da água subterrânea. Devido ao seu potencial,

¹Atividades antrópicas são as atividades realizadas pelos humanos conforme [23].

diversos centros de pesquisa tem auxiliado o seu aprimoramento e na superação das limitações da técnica [2][70]. Apesar das limitações, esta tecnologia apresentou resultados satisfatórios na remoção de metais pesados e compostos orgânicos tóxicos em solos de baixa permeabilidade [70][84]. Essa tecnologia é eficiente e prática, sendo facilmente integrada com outras tecnologias convencionais tais como a fitorremediação, biorremediação e tratamento térmico. O uso de tecnologias integradas tem chamado a atenção dos pesquisadores, pois essa estratégia pode aumentar a eficiência final do processo de extração de contaminantes. Afinal, uma tecnologia supre a deficiência da outra durante a remediação de áreas contaminadas [53][70].

Durante a remediação eletrocinética das áreas contaminadas, é aplicado um potencial elétrico ou uma densidade de corrente elétrica entre os eletrodos de polaridade oposta. Esses eletrodos podem ser instalados em diversas configurações e possuir espaçamentos, entre o ânodo e cátodo, de tal forma a atender as exigências de cada aplicação especifica da técnica em estudo, tais como o aumento da área efetiva e a redução da área inefetiva. Preferencialmente, são utilizados eletrodos inertes, que podem permitir ou não a passagem do fluído. Assim o campo elétrico provocará o movimento do fluído intersticial e dos íons na região de interesse. As espécies químicas iônicas migram até os eletrodos de polaridade oposta, podendo ser atrasados quando o fluxo do fluído é oposto ao seu. Quando os contaminantes atingem os compartimentos dos eletrodos, eles podem ser removidos por bombeamento [64][70][86].

Apesar da implementação de um sistema de remediação eletrocinética seja relativamente fácil no campo, a manutenção de altos níveis de extração de contaminantes ao longo dos meses pode ser uma tarefa complicada [70]. As principais variáveis que impactam no desempenho desta tecnologia são: a mineralogia do solo, composição do fluído intersticial, condutividade elétrica do solo, propriedades eletroquímicas do solo, tipo de contaminante, teor de umidade e o arranjo dos eletrodos [9][70][86]. Diversos autores indicam a dificuldade de estabelecer qual arranjo seria mais eficiente para a descontaminação dos solos [9][10][41][47][66][84]. Como será discutido neste trabalho, a geometria dos eletrodos e o espaçamento entre eles, irá gerar áreas efetivas ou inefetivas, maiores ou menores, conforme o arranjo utilizado. Entretanto, pode ser encontrado na literatura que as configurações 2D, principalmente, a hexagonal com múltiplos ânodos é a mais eficiente [10].

Contudo, a maioria dos estudos desenvolvidos estão direcionados a otimização de uma aplicação específica da tecnologia e não no aprofundamento de todos os processos envolvidos durante o tratamento. Pode-se destacar que boa parte das tecnologias de remediação de solos e água, incluindo esta em estudo, são desenvolvidas por empresas. O que dificulta a difusão de informações essenciais sobre as estratégias mais eficientes, pois encontram-se protegidas por patentes [53]. As principais estratégias utilizadas para aumentar a eficiência ou reduzir os efeitos indesejados são: a despolarização dos eletrodos, neutralização das frentes ácida e alcalina, aplicação de condicionadores nos poços dos eletrodos, variações na intensidade do campo elétrico aplicado e a inversão da polaridade dos eletrodos [1][33][70].

Durante todo o tratamento, a reação de eletrólise da água nos eletrodos ocasionará a formação de H^+ e OH^- no ânodo e cátodo, respectivamente. Esses íons são transportados ao longo da região de tratamento, formando as frentes ácidas e básicas. Essas frentes irão influenciar no perfil do potencial elétrico e mudanças na condutividade elétrica do solo. A frente básica provocará a precipitação prematura de cátions, devido a formação de hidróxidos. Em alguns casos é adicionado ácidos orgânicos para a redução do pH no cátodo, prevenindo a precipitação prematura dos metais pesados [1][86]. Os reagentes utilizados no fluido condutor ou adicionados nos compartimentos dos eletrodos para auxiliar na remoção dos contaminantes são: ácido cítrico, ácido ascórbico e EDTA. Em alguns estudos, foram utilizados mais de um reagente, porém a remoção não foi muito diferente da encontrada com um único reagente. Constata-se que a concentração e o tipo de reagente ou condicionadores causam remoções distintas para cada metal pesado [76].

Neste trabalho, será estudada a migração dos metais pesados em um solo argiloso. Esses contaminantes tem auferido uma preocupação maior para a saúde pública. A maioria das indústrias utiliza diversos metais como matéria-prima em suas linhas de produção e alguns de seus produtos apresentam resíduos dessas substâncias como os fertilizantes minerais para a agricultura, corretivos de acidez do solo, entre outros. Diferentes dos contaminantes orgânicos, os metais não podem ser destruídos e causam problemas ambientais na sua forma elementar [36][56][59]. Apesar dos danos a fauna e flora, alguns deles são necessários para o desenvolvimento saudável e normal dos seres vivos. Pode-se citar o Cr, Co, Cu, Mn, Mo e o Zn, desde que as suas concentrações sejam baixas, sendo conhecidos como micronutrientes ou elementos traços [4].

São conhecidos como elementos traços, pois a sua concentração na crosta terrestre está abaixo de 0,1%. As suas principais fontes naturais são as rochas que compõem a paisagem [59]. A contaminação dos solos devido ao Cd é resultado do seu uso crescente na produção de plásticos e em pilhas secas, extração de minérios e rochas fosfáticas. Em compensação, o Zn possui um risco toxicológico menor quando comparado com o Cd. Todavia, existem evidências de que a sua acumulação no solo está causando profundas implicações para a fertilidade do mesmo, por causa de sua toxicidade em relação a alguns micro-organismos do solo [4].

O Zn e Cd são considerados metais muito móveis no solo e podem estar em formas mais biodisponíveis para as culturas comerciais, principalmente em solos ácidos [4][42]. A grande maioria dos solos brasileiros são ácidos, o que provoca o aumento da solubilidade dos metais pesados, de forma geral. O processo de acidificação ocorre de forma mais intensa nos solos tropicais e subtropicais, pois a própria água da chuva possui um pH ligeiramente baixo. Essa água entra em contato com o gás carbônico presente na atmosfera, formando íons H^+ . Os micro-organismos quimiossintetizantes podem tornar o meio ácido, devido oxidação dos compostos inorgânicos [13].

O solo é considerado um sistema aberto, sendo constantemente alterado pelo clima, fauna, flora e atividades antrópicas. Diversos fluxos de massa, fluído e energia estão ocorrendo e, ao longo do ano, tais fluxos sofrem influências climáticas, o que mostra a importância de um planejamento para a implantação de um sistema de remediação, pois ela enfrentará condições adversas durante o tratamento. Esses fluxos ocasionam a transferência, acumulação e remoção de metais pesados, minerais e matéria orgânica. Esse sistema evolui com o tempo e com taxas diferentes em cada estação do ano [50]. Devido à complexidade apresentada em remediações de solos contaminados, os modelos matemáticos auxiliam na compreensão dos processos que ocorrem durante a aplicação da técnica. Quando validados, podem funcionar como ferramentas extremamente úteis para prever o desempenho da remediação eletrocinética sob certas condições. Contudo, os modelos são pouco explorados quando comparados com os experimentos feitos em laboratório e escala de campo [55].

Esses modelos facilitam as aplicações de tecnologias, pois permitem avaliar os efeitos individuais de cada variável na eficiência destas técnicas. Essa avaliação ou exploração podem ser difíceis de explorar experimentalmente, devido ao consumo de tempo e recursos para cada ensaio, em alguns casos, devido a outras restrições práticas. Os resultados obtidos reduzem os casos a serem ensaiados experimentalmente, entretanto vale lembrar que os modelos não substituem os experimentos, mas servem como mais uma ferramenta para os pesquisadores. Durante a remediação eletrocinética, vários fenômenos ocorrem ao mesmo tempo, dificultando a comparação dos resultados obtidos pela técnica. Ao aplicar a mesma configuração de eletrodos e ou densidade de corrente elétrica, podem gerar resultados completamente diferentes em um mesmo solo com concentrações e misturas distintas de metais pesados [2][41][45][55].

1.2 Objetivos

Este trabalho pode ser dividido em duas partes, tais como a parte experimental e o desenvolvimento de um modelo matemático. O experimento tem como objetivo avaliar o desempenho da remediação eletrocinética em um solo argiloso. O ensaio foi realizado no Laboratório de solos e água da EEIMVR-UFF. O modelo matemático desenvolvido é utilizado para fazer a análise do campo elétrico gerado por diferentes configurações de eletrodos, sendo alguns não encontrados na literatura até o momento presente, tais como o Pentágono Múltiplo Ânodo e Hexagonal. Essa análise será feita em uma simulação computacional 2D, através da resolução da equação de Laplace pelo método de diferenças finitas.

1.2.1 Objetivos Específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Utilizar a equação de Laplace para simular o campo elétrico para diversas configurações de eletrodos;
- Propor duas novas configurações, o hexágono e pentágono com múltiplos ânodos e comparar as suas áreas efetivas e inefetivas com as outras configurações presentes na literatura;
- Estudar as configurações múltiplos cátodos e comparar as suas áreas efetivas e inefetivas com as configurações múltiplos ânodos;
- Quantificar as áreas efetivas e inefetivas de cada umas das configurações de eletrodos, com espaçamentos diferentes, e comparar os resultados obtidos com os apresentados em [10];
- Estudar as características químicas e físicas dos solos, que afetam a tecnologia em estudo;
- Aplicar a técnica de remediação eletrocinética em um solo argiloso contaminado com Cd e Zn em um experimento laboratorial unidimensional. A contaminação

realizada neste estudo tem como referência os valores de investigação obtidos na resolução presente CONAMA 420/2009 [23].

1.2.2 Organização do Trabalho

No capítulo 2 é feito uma revisão bibliográfica sobre as principais reações químicas e cargas elétricas presentes nos solos. Essa discussão servirá de base para o entendimento dos principais problemas enfrentados pela remediação eletrocinética em ensaios realizados nos laboratórios, escala piloto e de campo. Na seção 2.2 será apresentada a remediação eletrocinética e as principais estratégias utilizadas para melhorar a sua eficiência durante a remediação de solos contaminados. Além de serem apresentados os principais transportes de contaminantes devido a aplicação de um campo elétrico, sendo feito uma breve comparação entre eles. Isso servirá de base para a explicação dos efeitos encontrados durante o ensaio realizado no Laboratório de solos e água EEIMVR-UFF. No final deste capítulo serão descritos os método das diferenças finitas, Gauss-Seidel e CGS.

No capítulo 3 serão apresentados todos os procedimentos realizados no Laboratório de solos e água, incluindo as principais metodologias utilizadas durante os experimentos. No final deste capítulo serão exibidos os resultados experimentais, sendo comparado com os resultados apresentados por outros autores.

No capítulo 4 será exposto como foi abordado a resolução da equação de Laplace e quais configurações foram levadas em consideração neste estudo. No final deste capítulo serão exibidos os resultados numéricos, sendo comparados com os resultados apresentados por outros autores.

No capítulo 5 é feito a conclusão dos resultados obtidos e serão indicadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Introdução à Ciência do Solo

Os conceitos que contribuíram para o estudo dos solos são: o solo como produto da alteração das rochas e corpos naturais organizados; solo como meio para o desenvolvimento das plantas; e o solo como meio capaz de armazenar e transformar resíduos potencialmente poluidores. Essas substâncias tóxicas podem ser inativadas ou a sua toxicidade reduzida, devido às reações químicas presentes no interior deste sistema. O solo é formado a partir do intemperismo físico e químico das rochas, que alteram a composição dos minerais que compõem essas rochas. Como o intemperismo está atrelado com o relevo e clima, solos tropicais são diferentes dos solos das regiões temperadas, pois o intemperismo altera a composição das rochas [40][56][59][61][67]. A formação do solo é extremamente lenta, tornando esse recurso um bem valioso para qualquer sociedade. O uso deste recurso tem que ser estratégico, para que a população possa usufruir de todo o seu potencial por um intervalo de tempo maior [12][27][35][49][50][56][61][62].

Ao realizar um corte transversal em um terreno, percebe-se que o solo é formado por diversas camadas ligeiramente horizontais, posicionadas umas sobre as outras. Cada uma dessas camadas possuem espessuras, cores, composição mineralógica, teor de matéria orgânica, distribuição e arranjos das partículas do solo diferentes. O conjunto dessas camadas formam o perfil do solo e são denominadas de horizontes do solo conforme a Figura 2.1 [12][14][15][50][56]. Cada um dos horizontes do perfil são designados por letras maiúsculas tais como as letras A, B, C e R. O horizonte A é mais escuro devido ao acúmulo de material orgânica e o horizonte C apresenta, normalmente, a composição química, física e mineralógica semelhante à do material que deu origem ao solo. Finalmente, a rocha R é a rocha inalterada [56]. Devido ao que foi exposto anteriormente, pode-se classificar o solo como um sistema trifásico, aberto e extremamente complexo, sendo composto pela fase sólida, líquida e gasosa. A fase sólida possui diversos minerais e compostos orgânicos, em estágios diferentes de intemperização e decomposição, respectivamente. A fase líquida possui diversos solutos dissolvidos e o volume ocupado por essa solução varia ao longo do perfil do solo. Finalmente, tem-se a fase gasosa que possui praticamente os mesmos gases presentes na atmosfera, porém a concentração de gás carbônico pode ser até 100 vezes a apresentada na atmosfera. [12][20][50][56][77].



Figura 2.1: Perfil do solo e seus principais horizontes (imagem do autor).

2.1.1 Fase Sólida

A parte mineral da fase sólida é composta por partículas com tamanhos e formas distintas. As principais frações granulométricas do solo são: a argila, silte e areia. Apesar da proporção dessas partículas afetar o comportamento físico, químico e eletroquímico do solo, os minerais presentes nessas frações terão uma influência maior no comportamento do solo. A proporção relativa dessas partículas é definida como textura do solo. Vários fenômenos físicos-químicos importantes, que ocorrem ao longo de um perfil, estão relacionadas com a área superficial dessas partículas. Essas partículas apresentam uma grande área superficial em relação a sua massa, sendo chamadas também de coloides [16][49][56][60][77][88].

Dessa forma, pode-se definir a área superficial específica (ASE) como sendo a razão entre a área superficial e a massa das partículas do solo, sendo expressa em centímetros ou metros quadrados por grama. O valor da ASE pode variar entre as principais partículas do solo. Na argila, a ASE pode chegar até 800 m^2/g , no silte 1 m^2/g e na areia menos de 0,1 m^2/g . Diante dos valores mencionados anteriormente, pode-se afirmar que a argila é mais ativa quimicamente do que a fração areia do solo, devido a sua elevada ASE [12][60].

Nos solos brasileiros, podem ser encontrados minerais mais estáveis como, por exemplo, os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos, de Al, Fe e Mn [49]. Além da parte mineral, tem-se a Matéria Orgânica do Solo (MOS), que pode ser definida como todos os compostos de carbono orgânico que estão presentes no solo. Abrangendo desde as partes de plantas e animais parcialmente ou totalmente decompostos, até microrganismos vivos. Na maioria dos solos, ela pode atingir até 5% do volume do solo, apresentando a capacidade de interagir com outros minerais e solutos. Apesar da argila apresentar uma elevada ASE entre as frações granulométricas, a matéria orgânica do solo pode chegar até 900 m^2/g [77].

2.1.2 Fase Líquida

A fase líquida ou solução do solo, é uma solução aquosa de diversos íons, minerais, compostos orgânicos, gases e substâncias antropogênicas. O estudo desta fase pode fornecer informações que podem dizer se um determinado solo está poluído, salino e para o diagnóstico da sua fertilidade. Na interface entre as fase líquida e sólida, ocorrem constantes transferências de espécies químicas entre elas. Por isso, a composição da solução do solo depende da fase mineral. Esta fase serve como um meio propício para vários tipos de reações químicas. Entre elas as reações de sorção, dissolução e precipitação, que regulam a concentração e composição da solução do solo. Diversos íons podem estar presentes na solução do solo e entre eles alguns metais pesados. Por isso, pode-se dizer que a concentração total de um determinado metal será justamente o somatório de todas as formas possíveis que ele se apresenta ou de todas as suas espécies químicas [18][58][61][78][79].

De forma resumida, as principais rotas que auxiliam na retirada dos componentes da fase líquida são: os nutrientes podem ser absorvidos pelas plantas; os íons presentes na solução podem ser adsorvidos a componentes da fase sólida; caso algum dos solutos encontre-se supersaturado, eles irão precipitar-se; os íons podem ser lixiviados ao longo do perfil do solo; os microrganismos podem remover os íons da solução; e gases podem ser liberados. Contudo, o contrário também é verdadeiro, ou seja, os íons possuem rotas em que eles podem ser adicionados a solução do solo e elas são: através da exsudação de resíduos dos vegetais; podem ser dissolvidos da fase sólida; caso algum componente da solução diminua a sua concentração, esse componente poderá dissolver-se; podem ser adicionados através do uso de herbicidas, fertilizantes e pesticidas; e da morte dos microrganismos. Entretanto, o foco será dado principalmente as reações de adsorção, precipitação, dessorção e complexação. Essas reações serão devidamente definidas e explicadas na próxima seção[56][61][78].

2.1.3 Fenômenos de Superfície

Na região de contato ou na interface entre a fase líquida e sólida, ocorrem as reações de sorção. Esse termo pode ser definido como qualquer mecanismo que provoca a retenção de íons e moléculas nesta interface. Pode-se citar as reações de precipitação e adsorção. A reação de precipitação irá ocorrer quando algum dos solutos encontrar-se supersaturado ou devido as variações de pH da solução do solo. A reação de adsorção é definida como a acumulação dos componentes da solução do solo na interface sólidolíquido. Entretanto, para ocorrer essa reação, é necessário a existência de cargas elétricas de superfície, positivas e negativas, que atraem os solutos carregados eletricamente. As ligações geradas por essa interação são: a ligação iônica, covalente e a do tipo de *Van de Waals* [6][29][60][63][86].

Devido a essas cargas na superfície dos componentes da fase sólida, os íons são atraídos de tal forma a balancear essas cargas elétricas. Entretanto, essas ligações não são específicas, pois são mantidas à partir de forças eletrostáticas que são relativamente fracas. Os cátions retidos podem ser facilmente trocados por outros presentes na solução do solo, de forma estequiométrica por uma quantidade equivalente, em termos de cargas elétricas. Apesar de serem trocados de forma estequiométrica, aqueles que apresentam uma carga elétrica maior, serão preferidos em relação a aqueles que possuem uma menor carga. Isso quer dizer que íons Zn^{2+} terão preferência na hora de deslocar dois íons K^+ [6][60][77].

Entretanto, apesar dos íons Zn^{2+} ter uma maior preferência nas reações de adsorção, íons como H^+ podem deslocar aqueles dos componentes da fase sólida pelo princípio da ação das massas. Caso as concentrações dos íons de menor carga elétrica, aumentem na solução do solo, eles poderão deslocar os íons de maior carga dos componentes da fase sólida, segundo o princípio da ação das massas. Esse princípio irá ser extremamente útil na técnica em estudo, pois o íons H^+ produzidos durante a eletrólise irão deslocar os metais pesados, que estão adsorvidos, tornando-os passíveis de serem transportados ao longo dos horizontes do solo [6][29][60].

Quando os componentes da solução do solo, íons e moléculas, ligam-se com os grupos

funcionais de superfície da fase sólida, ocorre a formação de complexos de superfície, podendo ser classificados como complexos de esfera externa e interna. Os complexos de esfera externa acontece quando os íons mantêm a sua água de hidratação, tornando esse tipo de ligação mais fraca quando comparada com a complexo de esfera interna. Contudo, essa ligação é forte o suficiente para evitar que os íons e moléculas sejam lixiviados através do perfil do solo. Esse tipo de ligação não é específica e apresenta uma atração eletrostática com o grupo funcional [54][60][77].

Entretanto, quando não existe nenhuma molécula de água entre os íons e o grupo funcional dos componentes da fase sólida, ocorre a formação do complexo de esfera interna. Como os íons e moléculas ligam-se diretamente ao grupo funcional, essa ligação é chamada de adsorção específica ou quimissorção. Neste caso, tem-se a combinação de ligações covalentes e iônicas. Esse tipo de ligação reduz a mobilidade de metais pesados e outras moléculas potencialmente tóxicas no perfil do solo, diminuindo o impacto deles na fauna e flora. Os íons e moléculas ligadas a fase sólida, pelas reações de complexo esfera externa, podem ser facilmente substituídos por outros solutos. Eles podem passar espontaneamente de uma fase para a outra, de tal forma a repor os íons que estão sendo removidos da fase líquida. Devido ao que foi exposto anteriormente, a soma de todos os cátions adsorvidos de forma não específica é definida como a Capacidade de Troca de Cátions (CTC) de um solo [54][60][77].

2.1.3.1 Cargas Elétricas Permanentes e Dependentes de pH

Durante o processo de formação de minerais, é provável que ocorra a substituição de um ou mais íons na estrutura do mineral. Quando essa substituição mantêm a mesma estrutura cristalina, ela é definida como substituição isomórfica. Isso ocorre quando um íon diferente, porém com raio iônico semelhante ao presente na estrutura são trocados. Entretanto, essa substituição pode ocasionar um desbalanço das cargas elétricas desses minerais, provocando o surgimento de cargas elétricas negativas, que se manifestam na superfície do mineral. Isso ocorre, porque o íon substituto possui uma carga elétrica positiva menor que o substituído. Essas cargas elétricas são ditas permanentes, pois a sua carga permanece inalterada apesar das mudanças do pH da solução do solo. Pode-se observar que as cargas permanentes são importantes para a manutenção da CTC do solo [29][49][54][85].

Além das cargas elétricas permanentes, os componentes da fase sólida podem apresentar cargas elétricas dependentes do pH da solução do solo. Dependendo do pH da solução, os componentes podem ter cargas elétricas positivas ou negativas. Elas surgem devido a dissociação ou protonação dos íons H^+ nos grupos funcionais da MOS, das extremidades dos minerais do solo e dos óxidos. Em solos tropicais como o do Brasil, os solos são abundantes em óxidos na fração argilosa. O principal grupo funcional da matéria orgânica do solo é o grupo carboxil (-COOH), já o grupo hidroxil (-OH) é o principal grupo funcional dos minerais e óxidos. Os solos tropicais e subtropicais possuem como principal fonte de cargas elétricas a matéria orgânica do solo, pois esta apresenta uma maior facilidade para perder íons H^+ e por apresentar uma ASE maior em relação aos minerais [48][60][87].

2.1.3.2 Ponto de Carga Zero

Devido a composição tão diversa e heterogênea da fase sólida, o solo pode apresentar cargas elétricas positivas e negativas ao mesmo tempo. Contudo, como o solo possui uma distribuição heterogênea de MOS e minerais, a quantidade de cargas elétricas positivas e negativas podem variar ponto a ponto ao longo de um perfil. Entretanto, quando a solução do solo atinge um determinado valor de pH, a quantidade de cargas elétricas positivas é bem próxima ou igual a de cargas elétricas negativas. Quando a somatória dessas cargas é igual a zero, pode-se dizer que foi atingido o ponto de carga zero do solo (PCZ) [60][85].

Cada componente da fase sólida apresenta um PCZ diferente, a MOS tem um valor baixo em relação aos óxidos puros que apresentam um PCZ elevado. Geralmente, a MOS atinge o seu valor máximo de cargas elétricas negativas para pH acima de 9,0 e de forma predominante em relação a cargas positivas acima do pH 6,0. Diferente dos óxidos, a MOS possui somente cargas dependentes de pH da solução do solo. Entretanto, quando o pH da solução do solo está acima do PCZ do solo ou de um determinado componente, tem-se o predomínio de cargas elétricas negativas e quando está abaixo cargas elétricas positivas. Devido ao que foi discutido nesta seção, pode-se afirmar que o pH da solução do solo impacta diretamente na CTC do solo, pois o aumento de cargas elétricas postivas irá ocasionar a redução da CTC [30][60][77].

2.1.3.3 Dupla Camada Difusa

Na solução do solo estão presentes diversos ânions e cátions, esses íons são atraídos pelas cargas elétricas presentes nos componentes da fase sólida. Ocasionando uma distribuição de cargas elétricas e o surgimento de um potencial elétrico. Vários modelos tentam explicar essa distribuição dos ânions e cátions em torno das partículas do solo. O primeiro modelo foi proposto por Helmholtz, segundo esse modelo, as cargas negativas presentes na partícula são distribuídas por toda superfície de forma homogênea e os cátions estão dispostos paralelamente à superfície da partícula. Os cátions neutralizam a carga negativa da superfície e a concentração de ânions é praticamente zero na camada de Helmholtz [28][29][60].

Entretanto, um dos modelos mais utilizados foi aquele proposto por Gouy e Chapman em 1910 e 1913, respectivamente. Esse modelo é utilizado muitas vezes para explicar a reação de adsorção na superfície dos componentes da fase sólida e na dispersão das partículas no solo. Segundo este modelo, há uma maior concentração de cátions ao redor da partícula carregada negativamente e os ânions são repelidos desta região. Como discutido anteriormente, os cátions são atraídos pela partícula e ao mesmo tempo tendem a se difundir, para contrabalançar os ânions presentes na solução do solo, e são repelidos pelos outros cátions nas regiões mais próximas da partícula com carga elétrica negativa. Para surgir um certo equilíbrio dessas forças, forma-se uma camada difusa de íons em volta da partícula. Por conseguinte, a concentração de cátions e ânions tendem a diminuir e aumentar com o afastamento da partícula, respectivamente. De forma que a concentração de cátions e ânions são iguais na solução do solo. Portanto, forma-se duas camadas, a de Stern e a dupla camada difusa, a primeira está adjacente à superfície e a outra representa a mudança gradual das concentrações de íons [28][29][60].

Como mencionado no início desta seção, os íons que estão ao redor da partícula geram um potencial elétrico. Devido a presença das cargas elétricas negativas das partículas do solo e as presentes na solução do solo, forma-se o potencial zeta do solo. Esse potencial influenciará de forma significativa a tecnologia em estudo, porém essa discussão ficará para a seção 2.2.1.1. A espessura da dupla camada difusa é sensível a concentração de íons na solução do solo, sendo menor para elevadas concentrações e maior para concentrações menores. Por conseguinte, impacta na intensidade do potencial zeta, pois a sua intensidade será maior para concentrações menores e menor para concentrações maiores [28][29][60].

2.1.4 Poluição do Solo por Metais Pesados

Diferentemente dos contaminantes orgânicos, os metais pesados não podem ser destruídos ou transformados. Então, pode-se afirmar que esses contaminantes causam problemas para o meio ambiente na sua forma elementar. Caso nenhuma medida seja tomada, esses problemas ambientais irão agravar-se com o passar dos anos, devido o seu efeito acumulativo nos solos. Podendo se espalhar para outras regiões devido a lixiviação, provocando a contaminação de águas subterrâneas. Ocasionando a contaminação de plantações e animais, que ingerem a água e alimentos de regiões contaminadas, levando a acumulação de metais pesados ao longo da teia alimentar [28][36]. Para facilitar a compreensão da gravidade do problema, foram adotadas listas orientadoras com valores de referência da qualidade do solo, como também valores de prevenção e investigação. O Valor de Referência de Qualidade (VRQ) pode ser definido como a concentração de qualquer substância presente nos solos, em concentrações consideradas naturais. O valor de Prevenção (VP) é a concentração máxima ou limite que uma determinada substância pode atingir no solo, sem que ela cause danos ao meio ambiente. Finalmente, o Valor de Investigação (VI) pode ser definido como a concentração de determinada substância a partir da qual podem ocorrer riscos potenciais, diretos ou indiretos, a população. Portanto, os metais pesados presentes no solo só oferecerão riscos para a população, quando estiverem acima do valor de investigação, este valor equivale a concentração total do contaminante no solo [19][23].

Contudo, comprovou-se em diversos trabalhos que a especiação química dos metais impacta na sua mobilidade ao longo do perfil. Podendo influenciar o desempenho de uma técnica de remediação de solos ou reduzir a sua biodisponibilidade. Desta forma, regiões com contaminações similares, podem representar riscos ambientes diferentes. Essa especiação química ou a ligação dos contaminantes nos componentes da fase sólida irá depender da composição da solução do solo e da fase sólida, o tipo e a concentração dos contaminantes e a geoquímica da região. Para que a região possa ser considerada descontaminada, a concentração dos metais pesados tem que ser igual ou inferior ao VP para cada um dos contaminantes presentes na região a ser remediada [6][19][71].

2.1.4.1 Fracionamento Geoquímico

A concentração total de um nutriente e metal pesado em um volume específico do solo, não implicará em uma maior biodisponibilidade e toxicidade para a fauna e flora. Pode-se dizer que a concentração total de um contaminante é um forte indicador de contaminação por substâncias tóxicas, entretanto, o fracionamento geoquímico fornecerá informações mais detalhadas sobre o comportamento dos metais pesados em cada solo e o percentual da concentração total em suas respectivas frações [17][19][25][72].

A mobilidade e disponibilidade desses metais dependerá das condições ambientais em que eles se encontram, tais como o pH da solução do solo, potencial redox, presença de matéria orgânica e a mineralogia do solo. Os metais pesados podem ser encontrados na fração solúvel ou disponível; adsorvidos eletrostaticamente aos sítios de troca dos minerais; ligados aos óxidos de Al, Fe e Mn; precipitados e ligados aos compostos orgânicos. Como essas variáveis modificam-se significativamente para cada horizonte, em regiões de várzea e dependendo do clima da região com as estações do ano, os metais podem apresentar mudanças na concentração de cada uma das frações apresentadas [24][72].

Desta forma, os métodos de extrações sequenciais são ferramentas valiosas, pois através deles pode-se quantificar a distribuição de cada um dos metais nas frações do solo e sedimentos. As amostras são submetidas a diversas extrações que ocorrem de forma contínua, obtendo em cada etapa a concentração do contaminante na fração de interesse, sendo que em cada etapa o poder de extração dos reagentes utilizados aumentam. Esses extratores possuem a finalidade de modificar as propriedades da amostra que influenciam a interação dos metais com os componentes da fase sólida [37][72]. Pode-se encontrar diversos métodos para o fracionamento químico, entretanto o método de Tessier (1979) é um dos mais citados na literatura. Contudo, esse método sofreu ao longo do tempo várias adaptações para aperfeiçoar a seletividade dos extratores dos metais pesados nas frações de interesse. Este método foi desenvolvido, inicialmente, para a determinação de metais pesados na fração trocável, carbonácea, oxidável, redutível e residual. Contudo, neste trabalho será utilizado o procedimento BCR (Community Bureau of Reference), esse método foi desenvolvido na tentativa de padronizar os métodos de extração sequencial entre laboratórios e facilitar a comparação dos resultados obtidos, pois o aumento de etapas de extração sequencial pode ocasionar a perda da amostra durante a análise. Diferente do método desenvolvido por Tessier, esse método envolve quatro etapas de extração relacionada com as frações ácido-solúvel, redutível, oxidável e residual [3][24][34][37][80][82].

2.2 Remediação Eletrocinética

A tecnologia que será estudada neste trabalho possui os seguintes nomes: remediação eletrocinética, processamento eletrocinético do solo e descontaminação eletroquímica. Ela será referida como remediação eletrocinética neste trabalho. Essa técnica utiliza um gradiente elétrico de baixa intensidade ou uma densidade de corrente elétrica na ordem de $10^{-3}A/cm^2$, na região de tratamento. O campo elétrico irá provocar o transporte de íons ou moléculas carregadas eletricamente até os eletrodos de polaridade oposta. Além deste transporte, o fluído intersticial será transportado até o cátodo, preferencialmente, ocasionando a remoção de contaminantes solúveis [70][86]. O fluxo de massa e fluído são mais uniformes durante a remediação eletrocinética, o que reduz a dispersão e a mistura das espécies químicas nos poros do solo. O desenvolvimento desses fluxos irá ocasionar a separação de ânions, cátions e contaminantes orgânicos ao longo da região de interesse. Por conseguinte, esses contaminantes serão concentrados em pontos específicos da região de tratamento, podendo ser extraídos nos compartimentos dos eletrodos por galvanoplastia e bombeamento [65][68][70][74][84]. De forma geral, os tratamentos de solos, sedimentos e águas subterrâneas são caros e a maioria dos resultados satisfatórios serão obtidos no longo prazo. Por ser uma técnica *in situ*, ela tende a ser mais econômica, pois não é necessário remover o solo contaminado e efetuar o seu transporte até um local para ser remediado, o que reduz a perturbação da estrutura do solo [21].

Geralmente, são utilizados eletrodos inertes e condutores, de tal forma a transmitir a corrente elétrica na região de interesse sem a introdução de novas espécies químicas. Os principais materiais para a confecção dos eletrodos, em ensaios de laboratório são: a grafite, platina, ouro e prata. Entretanto, em escala piloto são instalados eletrodos mais baratos como o de titânio e aço inoxidável. Geralmente, os eletrodos são construídos nas seguintes formas: chapas e cilíndricos [38][84]. Para a instalação dos eletrodos, são escavados poços ou trincheiras na área a ser remediada e em seguida é adicionado ao solo o fluído condutor ou de processamento, sua principal função é manter a umidade e a condutividade elétrica do solo adequados para a tecnologia, como pode ser visto na Figura 2.2. Para facilitar o bombeamento do fluído de processamento, os eletrodos possuem locais por onde podem escoar em seu interior ou são instalados dentro de invólucros de PVC, permitindo a passagem do fluído, condicionadores e o bombeamento de efluentes com altas concentrações de metais [1][21] [41][45][74].

Vários estudos têm sido realizados para determinar a influência da composição da fase sólida e das propriedades eletroquímicas dos contaminantes nesta tecnologia. Contudo, a maioria dos estudos realizados, foram utilizadas condições ideais e controladas tais como: solos cauliníticos e com um único contaminante catiônico, em concentrações pré determinadas. Solos cauliníticos possuem baixa permeabilidade. De forma geral, lições importantes sobre o comportamento desta tecnologia foram obtidos desses estudos laboratoriais. Em relação a esses trabalhos, poucos são os estudos feitos com solos retirados de regiões poluídas, com mais de um contaminante, e com vários tipos de minerais e teores de matéria orgânica, em escala piloto. Apesar de poucos estudos em escala piloto, as informações obtidas e as lições aprendidas são úteis para facilitar o entendimento das complexas interações químicas sob potencial elétrico e das relações sinérgicas de uma



Figura 2.2: Esquema de instalação da técnica de remediação eletrocinética (imagem do autor).

mistura de contaminantes [70].

A remediação eletrocinética fez recentemente avanços significativos. Pode-se citar o resultado obtido pela companhia Geokinetics, que concluiu diversos estudos de campo com sucesso; e a Electrokinetic, In., que obteve resultados significativos em diversos estudos em escala piloto de 2-4 toneladas de solos [86]. Essa tecnologia obteve resultados satisfatórios na remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos. Entre os inorgânicos pode-se citar o Pb, Cr, Cd, Cu, U, Hg, Zn, Ni, As, Sr, Se, NO_3 e fluoreto; e entre os orgânicos o tolueno, tricloroetano e clorofenol. Entretanto, a eficiência da remoção desses poluentes dependerá das mudanças do pH durante a remediação, potencial redox do solo, composição mineralógica do solo, concentração de cada um dos contaminantes, especiação química de cada um dos poluentes, densidade de corrente elétrica e a tensão elétrica aplicada ao solo [70][84]. Ao comparar os resultados obtidos na remoção dos metais pesados com as outras tecnologias já estabelecidas, a remediação eletrocinética é considerada inovadora para esse tipo de contaminante [84][87].

Apesar dessas peculiaridades, essa tecnologia tem recebido atenção de pesquisadores e empresários por causa de suas vantagens em relação a outras tecnologias convencionais. Estas vantagens são: pode ser aplicada tanto *ex situ* como *in situ*; pode ser aplicada em solos de baixa permeabilidade e heterogêneos; o solo pode estar saturado ou insaturado; pode ser utilizada para remediar solos contaminados com metais pesados, radionuclídeos e contaminantes orgânicos; e é de fácil integração com tecnologias convencionais tais como a fitorremediação, biorremediação, lavagem do solo (Soil washing), dessorção térmica (Thermal desorption) e extração do vapor do solo (Soil vapour extraction) [1][70][84].
2.2.1 Transporte de Contaminantes

Diversos processos naturais podem gerar o transporte das espécies químicas ao longo do perfil do solo, pode-se citar: a variação da profundidade do lençol freático, difusão, lixiviação, percolação e pela elevação da umidade do solo devido a evaporação na região de tratamento. Esses processos poderão competir com a tecnologia em estudo, podendo causar algumas variações dos fluxos de contaminantes e da solução do solo. Os principais fenômenos de transporte devido a aplicação de uma baixa densidade de corrente elétrica são: eletromigração, eletro-osmose e eletroforese. A eletromigração é a migração dos íons nos poros do solo. A eletro-osmose é o movimento do fluído em relação às partículas fixas do solo. A eletroforese é o movimento das partículas carregadas em relação ao fluído [2][86]. As espécies químicas presentes na fração solúvel do solo serão transportadas em direção aos eletrodos de polaridade oposta, no caso dos íons. Cátions e ânions tenderão a se acumular nas regiões próximas do cátodo e ânodo, respectivamente [2][52][54][63][84].

O transporte das espécies químicas solúveis sofre a influência da composição mineralógica do solo; composição e condutividade da solução do solo; pH da solução do solo; porosidade e tortuosidade do perfil do solo; condutividade hidráulica do solo; densidade de corrente elétrica aplicada; e das propriedades eletroquímicas das espécies químicas de interesse [2][8][31][70][86]. Se o horizonte ou amostra a ser remediada apresentar elevadas concentrações de espécies iônicas e o pH do solo for ácido, a eletro-osmose será menos eficiente durante o tratamento até que essas condições sejam corrigidas, quando possível [70].

Em compensação, se o solo estiver contaminado com poluentes orgânicos solúveis, a eletro-osmose será dominante. Pode-se afirmar, que o transporte de massa total devido a esses dois mecanismos de transporte, terão contribuições distintas para um determinado tipo de contaminante e em alguns casos podendo ocorrer a dominância de um em relação ao outro. Quando é feita a comparação entre a advecção e a eletro-osmose, em solos argilosos e siltosos, o fluxo hidráulico pode ser desprezível devido a dificuldade do fluído escoar dentro dos poros do solo, pois são exigidas elevados gradientes hidráulicos nesses solos [70].

2.2.1.1 Fluxo do Fluído

Durante a remediação eletrocinética, mudanças na condutividade elétrica do solo irão induzir a formação de um perfil não linear do campo elétrico ao longo da zona de tratamento. Essa não linearidade irá provocar a variação da pressão nos poros do solo devido ao fluxo eletro-osmótico não constante no solo. O aumento das pressões negativas na região próxima ao cátodo provocará a consolidação e redução da permeabilidade do solo. Isso acontecerá, quando a condutividade hidráulica do solo for muito baixa, pois o escoamento do fluido nos poros não serão suficientes para manter o escoamento de forma contínua. Com a ampliação do uso da tecnologia, destaca-se a importância da compreensão dos efeitos da consolidação e redução da permeabilidade do solo na remoção dos metais pesados. Dependendo da pressão, pode ocorrer a formação de fissuras e a redução drástica no conteúdo de água [1][2][8][31][38].

A lei de Darcy pode ser escrita da seguinte forma [2]:

$$Q_w = -k_h \left(\frac{\Delta h}{\Delta l}\right) A; \tag{2.1}$$

- Q_w é o fluxo do fluído devido a um gradiente hidráulico (m^3/s) ;
- k_h é a condutividade hidráulica do solo (m/s);
- $\frac{\Delta h}{\Delta l}$ é o gradiente hidráulico;
- A é área da seção transversal da amostra (m^2) .

Sabendo que:

$$\nu = \frac{Q_w}{A}.\tag{2.2}$$

Então a lei de Darcy pode ser escrita da seguinte forma [2]:

$$\nu = -k_h \left(\frac{\Delta h}{\Delta l}\right);\tag{2.3}$$

• ν é a velocidade de descarga m/s.

O fluxo eletro-osmótico pode ser definido como o movimento do fluído e seus solutos, em relação aos componentes da fase sólida estacionária, em direção aos eletrodos. Os coloides do solo apresentam carga elétrica permanente ou pH dependente. Geralmente, esses coloides apresentam cargas elétricas negativas. Devido a essas cargas, os íons de carga oposta tendem a se aproximar dessas partículas e em menor quantidade os ânions, formando a dupla camada difusa. Ao impor um gradiente elétrico no solo, esses íons irão migrar paralelamente a esses coloides. Esse movimento dos íons irão transferir *momentum* para a solução do solo através das forças viscosas, produzindo o fluxo eletro-osmótico. Como a dupla camada difusa apresenta um excesso de cátions, o fluido irá se movimentar do ânodo para o cátodo. De acordo com a teoria de Helmholtz-Smoluchowski, a velocidade eletro-osmótica pode ser escrita da seguinte forma [1][2][70]:

$$\nu_{eo} = -\frac{\Phi\xi}{\eta}E; \qquad (2.4)$$

- ν_{eo} é a velocidade eletrosmótica;
- Φ é a constante dielétrica do fluído;
- ξ é o potencial zeta;
- *E* é o campo elétrico aplicado;
- η é a viscosidade do fluído.

Entretanto, a equação acima pode ser escrita em termos do fluxo volumétrico da seguinte forma [2][70]:

$$Q_{eo} = -nA \frac{\Phi\xi}{\eta} E; \qquad (2.5)$$

• n é a porosidade do solo;

O coeficiente de permeabilidade eletrosmótica pode ser escrito da seguinte forma [2][70]:

$$k_{eo} = nA \frac{\Phi\xi}{\eta}.$$
(2.6)

A remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos são dependentes do fluxo eletroosmótico gerado na região de tratamento. Todavia, este fluxo varia espacialmente e durante o processo de remediação, pois a sua intensidade varia conforme a concentração dos íons e do pH da solução do solo. Se o pH do solo ficar abaixo do PCZ, a direção desse fluxo poderá reverter ou cessar. A condutividade elétrica, a corrente elétrica e o gradiente elétrico desenvolvido ao longo do solo também influenciam de forma significativa esse fluxo. A redução da corrente elétrica ou um gradiente elétrico irão reduzir o fluxo eletro-osmótico nesta região [1][70].

2.2.1.2 Fluxo de Massa

A lei de Fick diz que os contaminantes irão deslocar-se na solução do solo de um ponto de maior concentração para regiões de menor concentração. O coeficiente de difusão dos íons e moléculas são cerca de 40 vezes menor do que a mobilidade iônica das espécies químicas. Em algumas casos esse transporte é negligenciado por ser muito pequeno em relação aos outros transportes [2][70].

$$Q_d = -D_k \frac{\partial C_k}{\partial x}; \tag{2.7}$$

- Q_d é o fluxo de massa devido ao gradiente de concentração (Mm^{-2}/s) ;
- C_k é a concentração molar da *k-ésimo* espécie química (M/m^3) ;
- D_k é o coeficiente de difusão da espécie química (m^2/s) .

Entretanto, o coeficiente de difusão, D_k , tem que ser corrigido conforme a equação (2.8), pois o valor de D_k representa o valor de difusão da espécie química em uma solução aquosa. Para ser utilizado em meios porosos, deve-se levar em consideração a porosidade e a tortuosidade do volume de solo que a espécie química deverá percorrer para se difundir em todo volume [2]:

$$D_k^* = n\tau D_k; \tag{2.8}$$

• τ é a tortuosidade do solo.

Então, pode-se reescrever da seguinte forma a lei de Fick com o coeficiente de difusão da espécie química efetiva [2]:

$$Q_d = -D_k^* \frac{\partial C_k}{\partial x}.$$
(2.9)

A eletromigração é o movimento de íons dissolvidos na solução do solo. Esses íons migram nos poros do solo até os eletrodos de polaridade oposta. Entretanto, a velocidade desenvolvida por cada íon irá depender do campo elétrico aplicado e da sua mobilidade iônica. Os valores da mobilidade das espécies iônicas encontram-se em sua maioria na ordem de $10^{-8}m^2/Vs$. Contudo, os íons H^+ e OH^- possuem a sua mobilidade na ordem de $10^{-7}m^2/Vs$. Os íons são transportados preferencialmente por este transporte, podendo ser de 10 a 300 vezes maior do que o atingido pela eletro-osmose. Contudo, a formação de hidróxidos e óxidos podem retardar a remoção de cátions em regiões alcalinas [2][38][70][74].

Como será discutido mais a frente, esse mecanismo de transporte sofre influência da condutividade elétrica do solo, da porosidade do solo, da distribuição do pH na solução do solo, do campo elétrico aplicado e da concentração inicial das espécies químicas presentes em cada fração do solo. Pode-se dizer que a velocidade de eletromigração ν_{em} do solo é dada por [2][70]:

$$\nu_{el} = u_k z_k n \tau F E; \tag{2.10}$$

- u_k é a mobilidade iônica do k-ésimo íon (m^2/Vs) ;
- z_k é a valência do k-ésimo íon;
- F é a constante de Faraday (96, 487/mol de elétrons);

A mobilidade iônica pode ser definida como a velocidade de um íon sob o efeito de uma unidade de campo elétrico. O valor da mobilidade iônica pode ser aproximada pela equação de Nernst-Einstein-Townsend [2][70]:

$$u_k = \frac{D_k |z_k| F}{RT}; \tag{2.11}$$

- R é a constante universal dos gases (8.314J/Kmol);
- T é a temperatura absoluta (K).

Como dito anteriormente, a eletromigração é dependente da porosidade e da tortuosidade do solo. Pode-se corrigir o valor da mobilidade iônica da seguinte forma [2][70]:

$$u_k^* = n\tau u_k. \tag{2.12}$$

A eletroforese é o transporte de partículas e coloides carregados eletricamente em relação ao fluido presente nos poros do solo, sob o efeito de um campo elétrico. Esse transporte é mais intenso em suspensões coloidais, sendo negligenciável em solos de baixa permeabilidade ou solos compactados. Pode-se afirmar que os mecanismos mais intensos em solos com elevados teores de argila são a eletromigração e eletro-osmose [2][38] [70].

2.2.2 Reações Químicas

Realizar a descontaminação de solos de textura argilosa é uma tarefa complicada ou até impraticável, devido a sua baixa condutividade hidráulica, em tecnologias que empregam somente bombeamento de fluídos. Outra característica desses solos é a sua grande ASE e CTC, que aumentam a retenção dos contaminantes na fase sólida [9]. Os metais pesados presentes na fração solúvel são facilmente transportados pela remediação eletrocinética. Com a variação do pH na solução do solo, os contaminantes serão redistribuídos entre as frações geoquímicas do solo, podendo aumentar ou diminuir a fração solúvel. Em alguns casos, será necessário adicionar reagentes capazes de controlar o pH nos compartimentos dos eletrodos e ao longo da amostra [9][71].

Entretanto, o controle de pH não é a única estratégia que pode ser utilizada para aumentar a eficiência da tecnologia. Podem ser adicionados reagentes no fluído de processamento com o objetivo de aumentar a solubilidade dos contaminantes carregados positivamente e negativamente. Permitindo que os contaminantes catiônicos entrem no compartimento do cátodo sem sofrer precipitação no solo ou dentro do compartimento. Além de ácidos, podem ser utilizados agentes complexantes no cátodo. Contudo, esses agentes irão formar complexos metálicos negativos que podem ser transportados até o ânodo [33][70].

Porém, a extração de um metal pesado não será o mesmo para reagentes diferentes. Pode-se supor, que a mistura de agentes quelantes e ácidos poderiam otimizar a remoção, quando aplicado os agentes e ácidos individualmente, porém isso pode não ser verdade [76]. Devido a composição heterogênea da fase sólida e líquida, os agentes de melhoramento para a tecnologia em estudo precisam atender a maioria das seguintes exigências: eles não podem gerar compostos insolúveis dentro de uma ampla faixa de pH; os complexos formados têm que possuir uma mobilidade adequada nos poros do solo; os complexos formados tem que ser estáveis em condições ácidas e alcalinas; o produto adicionado ao fluido deve possuir uma afinidade maior com os contaminantes do que com os componentes da fase sólida; não podem ser tóxicos; devem ser economicamente viáveis; e finalmente, devem ligar-se preferencialmente com o contaminante alvo [9]. Os mais utilizados são: NaOH, EDTA, ácido lático, ácido oxálico, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido adípico e ácido lático [7][41][46][76]. Em relação a frente básica, a frente ácida avança mais rapidamente no solo, pois essa será transportada pela eletro-osmose e eletromigração. A mobilidade iônica dos íons H^+ são até 1,76 vezes maior do que o apresentado pelo OH^- [38].

2.2.2.1 Eletrólise

Durante todo o tratamento, as reações de eletrólise dominam as reações químicas nos eletrodos. Impactando na dinâmica das reações químicas e nos mecanismos de transporte de contaminantes. Caso a técnica seja aplicada na região de interesse sem nenhum controle das reações de oxidação e redução da água, frentes ácidas (2.13) e básicas (2.14) são formadas no ânodo e cátodo, respectivamente. Quando essas frentes se encontram é formado água no interior dos poros do solo. A reação de eletrólise pode ser escrita da seguinte forma [32][46][84][86]:

$$2H_2O - 4e^- \Rightarrow O_{2(gás)} \uparrow + 4H^+ \qquad \psi_0 = -1,229V;$$
 (2.13)

$$2H_2O + 2e^- \Rightarrow H_{2(gás)} \Uparrow + 2OH^- \qquad \psi_0 = -0,829V.$$
 (2.14)

Onde ψ_0 é definido como sendo o potencial eletroquímico de redução padrão, esse valor mostra a tendência de um ou mais reagentes, nos seus respectivos estados padrões, em tornarem-se produtos em seus respectivos estados padrões. Devido ao transporte de cátions, ânions e compostos orgânicos para os compartimentos dos eletrodos podem ocorrer reações secundárias. Essas reações podem ocasionar a deposição de metais nos eletrodos e a liberação de gases tóxicos, por exemplo. Podem ser apresentadas da seguinte forma [8][63][86]:

$$H^+ + e^- \Rightarrow (1/2)H_{2(gás)} \uparrow; \tag{2.15}$$

$$M_e^{n+} + ne^- \Rightarrow M_e; \tag{2.16}$$

$$M_e(OH)_n(s) + ne^- \Rightarrow M_e + nOH^-.$$
 (2.17)

 M_e representa os metais pesados presentes nos compartimentos dos cátodos e ânodos. Para que essas reações possam ocorrer, é necessário uma concentração adequada próxima aos eletrodos e dos seus respectivos potenciais eletroquímicos padrões. Caso a frente básica não seja controlada nas regiões próximas aos cátodos, as reações de precipitação irão retardar a migração de cátions e radionuclídeos devido ao baixo valor da solubilidade dos hidróxidos formados [86]. Entretanto, se a concentração for baixa, podem ser formados complexos carregados negativamente fazendo com o que metais migrem em direção ao ânodo [48][86]. Em alguns ensaios, foi possível observar o entupimento dos poros do solo devido a concentrações elevadas de metais pesados que precipitaram nessas regiões [70].

Em contrapartida, a frente ácida gerada nos ânodos provoca a dessorção das espécies químicas da superfície dos coloides do solo e a dissolução dos precipitados. Apesar de auxiliar o transporte dos metais pesados ao longo do horizonte do solo, em situações extremamente ácidas, os íons hidrogênio irão competir com a migração dos íons de interesse. Nesses casos, é importante o controle do pH para a manutenção da eficiência da técnica [86]. Solos com baixo tamponamento para a frente ácida, não irá ocasionar problemas no transporte da mesma. Quando as frentes ácidas e básicas encontram-se, ocorre o processo de neutralização das frentes. O ponto em que essas frentes irão se encontrar no solo irá depender do tamponamento do solo, adição de substâncias nos eletrodos e a corrente elétrica gerada entre os eletrodos. Geralmente, os fluidos presentes nos compartimentos dos eletrodos sofrem uma variação do pH maior do que a do solo para um mesmo intervalo de tempo [33][70][86].

2.2.3 Fluxo de Cargas Elétricas

Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos instalados na região de tratamento, dar-se-á o início do transporte das cargas elétricas. As cargas elétricas podem seguir 3 caminhos preferencialmente: matriz do solo, dupla camada difusa e solução do solo. Geralmente, é assumido que o transporte das cargas elétricas ao longo do terreno será feito pelos íons presentes na solução do solo, pois como a solução do solo apresenta uma maior concentração de íons, a resistência ao transporte de cargas será bem menor. Portanto, assume-se que a eletromigração é o mecanismo que irá transportar a corrente iônica. Ao modelar a técnica de remediação eletrocinética, os pesquisadores assumem que todos os poros do solo são conectados entre si, permitindo o transporte da corrente iônica entre os eletrodos [2].

Como foi discutido no parágrafo anterior, a eletromigração é o principal mecanismo de transporte de cargas elétricas ou espécies químicas iônicas. Como a solução do solo é composta por diversos cátions e ânions, tendo cada um deles cargas elétricas, concentrações e mobilidades iônicas distintas. Percebe-se que a corrente iônica que percorre a região de tratamento é o somatório da corrente transportada por cada uma das espécies químicas presentes na fase líquida. Como os íons apresentam concentrações variáveis na solução do solo e elas mudam com o transcorrer da remediação, afirma-se que a taxa de extração ou remoção de cada uma das espécies químicas irão variar ao longo do tempo, pois os íons em maior concentração serão favorecidos no transporte da corrente elétrica [2][70][86].

Como pode ser visto na equação (2.18), o t_j é o percentual da corrente total que é atribuída ao íon j ou o número de transferência do íon j. Pode-se observar na equação

(2.18), que o somatório dos números de transferência de todos os íons na solução do solo é igual a 1 ou 100%. Pode-se afirmar que a transferência de um determinado íon irá aumentar ou diminuir conforme a sua concentração aumenta ou diminui na solução do solo. Por conseguinte, é razoável supor que a eficiência da remoção de uma determinada espécie química irá diminuir conforme a duração do tratamento, pois a sua concentração irá diminuir devido a eletromigração e eletro-osmose [2][70][86].

$$I = \sum_{j} t_{j}I = \frac{\sum_{j} z_{j}u_{j}^{*}C_{j}}{\sum_{i}^{N} z_{i}u_{i}C_{i}}I.$$
(2.18)

Existem basicamente duas formas de operar a remediação eletrocinética, em modo potenciostático ou galvanostático [68]. Quando operada em modo potenciostático, o potencial elétrico imposto ao solo é fixado e a densidade de corrente elétrica é livre para variar ao longo da região de interesse. Afirma-se que a densidade de corrente elétrica que irá passar entre os eletrodos dependerá da condutividade elétrica do terreno. Caso a resistência elétrica seja elevada, a corrente será baixa inicialmente e atingirá um pico ao longo do tratamento. Logo após esse pico ela irá cair até atingir o estado estacionário, caso nenhum agente ou condicionador seja utilizado [41][46].

Em contrapartida, no modo galvanostático mantem-se a densidade de corrente elétrica entre os eletrodos constante e o potencial elétrico aplicado ao solo irá modificar-se durante todo a remediação eletrocinética. Esse modo de operação foi investigado por diversos modelos matemáticos e experimentos. Percebe-se a variação do gradiente elétrico local, devido a variação da condutividade elétrica na região de interesse. Essa variação é devida a não uniformidade do perfil do pH no solo, causando um perfil não linear do potencial elétrico. Tendo gradientes mais intensos perto do cátodo e menos intensos no ânodo [1][5][68].

2.2.4 Configurações dos Eletrodos

Ao analisar a literatura, é possível encontrar diversas disposições dos eletrodos no solo. Podendo ser agrupados como configurações 1D e 2D. Nas configurações 1D, os eletrodos são instalados paralelamente e na 2D, são instalados ânodos nos vértices de uma determinada geometria e o cátodo no centro desta geometria, ou vice-versa. As principais configurações 2D são: triângulo, quadrado e hexágono. Sabe-se que a forma do eletrodo, as suas dimensões, a distância entre eles e a configuração utilizada, irão impactar na taxa de descontaminação e no comportamento do campo elétrico aplicado ao solo. Diversos autores relatam que a configuração 2D é mais eficiente do que a 1D por apresentar uma área efetiva maior, ou seja, campo elétrico mais intenso e que pode aumentar a eficiência da técnica [10][66][84].

Vários estudos em escala piloto e de bancada foram feitos para analisar a eficiência das configurações mencionadas anteriormente. Estudos relacionados a arranjos hexagonais e quadrados podem ser encontrados em [44][41][43][46][47]. Entretanto, é difícil comparar a eficiência dessas configurações, pois o resultado final obtido depende do tempo de processamento, densidade elétrica utilizada ou gerada, do perfil do pH desenvolvido, dos solos tratados e dos contaminantes presentes. Na necessidade de estabelecer um método de comparação entre os arranjos, em [10] foi estabelecido um método para a comparação das áreas efetivas e inefetivas das configurações 1D e 2D. Constatou-se que o arranjo de eletrodos dispostos de forma hexagonal são mais eficientes quando comparado com a 1D e retangular. Contudo, o autor não contabilizou a área efetiva e inefetiva dos eletrodos dispostos em uma configuração triangular, não estipulando um valor a partir do qual o campo elétrico pode ser considerado efetivo ou inefetivo.

Como apresentado em seções anteriores, a mobilidade dos cátions é favorecida em meios ácidos. Por isso, são utilizados, em configurações 2D, ânodos nos vértices e um cátodo no centro da configuração. Essa disposição irá favorecer a extração desses contaminantes e concentrando-os em uma região específica próxima ao cátodo [9][45][84]. Na descontaminação de espécies químicas com cargas negativas, são utilizados cátodos instalados no vértice e um ânodo no centro da configuração [41]. Percebe-se que as configurações 2D, principalmente a hexagonal e retangular, cobrem uma área maior quando comparadas com a 1D para uma mesma distância entre eletrodos de polaridade oposta, reduzindo o custo com as instalações de eletrodos [46].

2.2.4.1 Considerações Econômicas

Diante de todos as variáveis mencionadas até agora, é complicado estabelecer um custo e tempo médio que essa tecnologia deverá utilizar para obter percentuais de extração elevados. Os dados relacionados aos custos da aplicação da remediação eletrocinética estão limitados, pois os estudos relacionados em laboratórios não fornecem uma estimativa confiável do custo total desta tecnologia. As principais fontes são provenientes de aplicações de campo, implementadas na Europa e nos EUA, sendo que nos EUA as aplicações ainda são modestas. Percebeu-se que o custo para a descontaminação de poluentes inorgânicos fica entre US\$115 - 400 por metro cúbico, se estiver contaminado com poluentes orgânicos o custo fica entre US\$90 - 275 por metro cúbico. O custo médio da remediação eletrocinética é da ordem de US\$200 por metro cúbico de solo ou US\$90 por tonelada de solo, em solos argilosos saturados [70].

Quando comparado com os custos referentes a escavação e eliminação de resíduos perigosos. Pode-se concluir, que conforme novas estratégias de melhoramento da técnica forem sendo implementadas, mais estudos de campo e o amadurecimento da tecnologia, a confiança dos pesquisadores e empresários irão aumentar, reduzindo os custos [70]. Devido ao que foi exposto, fez-se necessário a criação de estimativas para o custo total desta tecnologia. A seguir serão mostradas fórmulas que auxiliam na tomada de decisão de qual espaçamento, configurações de eletrodos, o tempo de tratamento de cada configuração e outros custos que podem surgir com uso de estratégias de neutralização de frentes. O tempo de processamento para a configuração 1D pode ser dado da seguinte forma [8][9][10]:

$$T_{1D} = \frac{dR_d}{(nu\tau + k_{eo})|\vec{\nabla}(-V)|};$$
(2.19)

- $|\nabla(-V)|$ é o modulo do campo elétrico V/m
- d é a distância entre eletrodos de polaridade diferente (m);
- R_d é o fator de retardamento.

Onde R_d depende dos fenômenos de superfície, do pH do solo e tipo de contaminante. O tempo de processamento para os eletrodos em configuração 2D pode ser escrito da seguinte forma [10]

$$T_{2D} = \frac{d^2 R_d}{(nu\tau + k_{eo})|\vec{\nabla}(-V)|};$$
(2.20)

Pode-se observar que o aumento do espaçamento entre eletrodos de polaridade oposta irá ocasionar um aumento linear e quadrático no tempo de processamento da técnica na configuração 1D e 2D, respectivamente. Como dito anteriormente o número de eletrodos irá depender da configuração utilizada e do espaçamento entre eletrodos para cobrir uma determinada área. O custo de cada eletrodo utilizado dependerá do material que ele é feito, das suas dimensões e da profundidade em que ele foi posicionado. Desta forma, pode-se escrever o custo total dos eletrodos por unidade de área da seguinte forma [9]:

$$C_{eletrodo} = C_1 N_e; \tag{2.21}$$

- C_1 é o custo unitário de cada eletrodo instalado por unidade de comprimento $(US\$/m^{-1});$
- N_e é o número de eletrodos por unidade de área (m^{-2}) .

Pode-se estimar o gasto de energia elétrica por unidade de volume de solo em tratamento da seguinte forma [9]:

$$C_{energia} = \frac{C_2 V R_d \sigma^*}{3.600.000 (nu\tau + k_e)};$$
(2.22)

• σ^* é a condutividade elétrica do solo (S/m).

Onde C_2 é o custo da energia elétrica (US\$/kWh). Se a remedição for operada com a adição de agente de melhoramento ou condicionadores é possível estimar o seu custo para a técnica. O cálculo do custo do agente utilizado por unidade de volume de solo tratado é feito por [9]:

$$C_{quimico} = \frac{C_3}{\varrho}; \tag{2.23}$$

- C_3 é o custo do condicionador utilizado por unidade de volume $(US\$/m^3)$;
- ϱ é a eficiência do condicionador utilizado na remediação.

Os custos de pós-tratamento da tecnologia será dependente da eficiência da remediação. Se ao término da operação, o solo próximo ao cátodo ainda tiver concentrações elevadas do contaminante será necessário a remoção desse solo para um pós-tratamento. O próprio efluente deverá ser tratado, porém há casos em que o fluído de processamento é reciclado durante o processo, o que pode reduzir os custos finais. Além dos custos mencionado acima, existem os custos fixos que são relacionados a montagem e instalação de todos os equipamentos, preparação do local, mão de obra, entre outras despesas. O custo total da tecnologia por unidade de volume de solo tratado pode ser escrito da seguinte forma [9]:

$$C_{\text{total}} = C_{\text{eletrodo}} + C_{\text{energia}} + C_{\text{químico}} + C_{\text{pós-tratamento}} + C_{\text{custo-fixo}}.$$
 (2.24)

2.3 Modelamento da Técnica de Remediação Eletrocinética

Essa tecnologia abrange uma gama de variedade de processos físico-químicos que podem favorecer ou retardar o transporte das espécies químicas. Para a simulação mais realista desta técnica, exige-se a compreensão mais aprofundada sobre a técnica para a formulação adequada desses processos. A maioria desses processos varia de forma espacial e ao longo do tratamento, pois são dependentes do pH da solução do solo, condutividade elétrica, densidade de corrente elétrica aplicada ao solo, da concentração das espécies iônicas, das reações químicas, composição da fase sólida e da eletroquímica dos contaminantes. Devido a complexidade, os pesquisadores acabam desenvolvendo modelos mais simples ou que abordem partes do problema [69][73].

O transporte das espécies químicas em solução, de cargas elétricas e o movimento do fluído pode ser modelado com um conjunto de equações diferenciais parciais acopladas. Além de um conjunto de equações algébricas para descrever as reações químicas presentes na região de tratamento [2][6]. Geralmente, os pesquisadores lançam mão do princípio da parcimônia, ou seja, utilizam-se equações de transporte mais simples e com poucas equações de equilíbrio para descrever: a taxa de remoção dos contaminantes do solo; adição de ácidos e agentes quelantes; necessidades energéticas e perfil do pH gerado no solo [2][70][73]. A equação da conservação de massa para as espécies químicas pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_k + R_k; \qquad (2.25)$$

- C_k é a concentração do *k-ésimo* íon por unidade de volume;
- \vec{j}_k é o fluxo do *k-ésimo* íon por unidade de volume;
- R_k é a taxa de produção do *k-ésimo* íon por unidade de volume.

Na sua forma geral, o fluxo presente na equação (2.26) inclui os principais mecanismos de transporte que estão presentes na remediação eletrocinética. Esses mecanismos são: eletromigração, eletro-osmose, difusão e advecção. Cada uma delas sendo expressa como função dos gradientes elétricos, de concentração e hidráulico [70]:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \left(-C_k u_k \vec{\nabla} V - C_k k_{eo} \vec{\nabla} V - \mathbf{D}_k \vec{\nabla} C_k + C_k \vec{\nu} \right) + R_k \tag{2.26}$$

A equação (2.26), também é conhecida como a equação de Nernst-Planck-Poisson's

(PNP). Como visto na seção (2.2.1), a aplicação de um campo elétrico externo irá provocar o movimento dos íons na solução do solo. O que provocará a variação da condutividade elétrica ao longo da área de interesse durante o tratamento. Essa variação irá ocasionar mudanças no campo elétrico local, essa mudança terá impactos significativos na eletromigração e eletro-osmose. O potencial e gradiente elétrico local pode ser calculado pela equação de Poisson [70]:

$$-\varepsilon_s \nabla^2 V = \sum_k z_k F C_k = \rho; \qquad (2.27)$$

- ε_s é a permitividade elétrica do solvente (F/m);
- z_k é a carga elétrica do *k*-ésimo íon;
- ρ é a densidade de carga elétrica;
- F é a constante de Faraday (96.485 C/mol de elétrons).

Entretanto, quando o sistema eletroquímico apresenta distribuição uniforme de cargas elétricas positivas e negativas, gerando uma uniformidade da condutividade elétrica, ou a inexistência de cargas elétricas em todo o volume a ser estudado, a condição de eletroneutralidade pode ser assumida e isso torna o lado direito da equação (2.27) igual a zero. Podendo ser escrita como a equação de Laplace [70]:

$$\nabla^2 V = 0. \tag{2.28}$$

2.3.1 Métodos das Diferenças Finitas

A essência do método de diferenças finitas é a aproximação das soluções das equações diferenciais parciais. Primeiramente, é realizado a discretização do domínio contínuo em um número finito de pontos ou nós discretos. Essa mudança do domínio contínuo para discreto impõe que as variáveis dependentes do problema existam somente nesses pontos discretos, gerando assim uma malha 1D ou 2D como apresentado na Figura 2.3. Na prática isso significa a substituição das derivadas das equações (2.26), (2.27) e (2.28), por aproximações envolvendo os valores numéricos da função ou por diferenças finitas obtidas pelas séries de Taylor, que serão demonstradas a seguir. A solução do problema é obtido a partir da resolução de um sistema finito de equações algébricas [26][51].

Assume-se que x_0 pertence aos reais e h número real positivo. Pode ser definida o



Figura 2.3: Domínio discretizado unidimensional (à esquerda) e o domínio discretizado bidimensional (à direita).

passo da malha (h) associado a x_0 como [26]:

$$x_i = x_0 \pm ih,$$
 $i = 1, 2, 3, ..., N.$ (2.29)

Pode-se obter os valores aproximados da função nos pontos da malha i e isso será feito a partir da série de Taylor, que relaciona os valores da função e suas derivadas em um determinado ponto x_i , com os valores da mesma função e de duas derivadas na vizinhança de x_i . Pode-se escrever isso da seguinte forma [26]:

$$g(x+h) = g(x) + g'(x)h + \frac{g''(x)}{2!}h^2 + \dots + \frac{g^{(n)}(x)}{n!}h^n + \frac{g^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}h^{n+1}, \quad x < \xi < x+h.$$
(2.30)

Onde g(x) é uma função que possui derivadas até a ordem n + 1 em x. O último termo de 2.30 representa o erro de aproximação pelo seguinte polinômio de grau n [26]:

$$P_n(h) = g(x) + g'(x)h + \frac{g''(x)}{2!}h^2 + \dots + \frac{g^{(n)}(x)}{n!}h^n.$$
 (2.31)

Assumindo n = 1, pode-se obter uma aproximação para a derivada de primeira de ordem de g(x). Podendo ser escrita como [26]:

$$g'(x) = \frac{g(x+h) - g(x)}{h} - \frac{h}{2}g''(\xi).$$
(2.32)

Entretanto, se substituirmos na equação (2.30) h por -h e assumindo n = 1, podese obter uma outra aproximação para a derivada de primeira ordem de g(x). Portanto teremos [26]:

$$g'(x) = \frac{g(x) - g(x - h)}{h} + \frac{h}{2}g''(\xi).$$
(2.33)

As diferenças finitas (2.32) e (2.33) são chamadas também de fórmula progressiva e regressiva, respectivamente. Seja n = 2 em (2.30), e reescrevendo 2.30 para $h \in -h$, obtêm-se [26]:

$$g(x+h) = g(x) + hg'(x) + \frac{h^2}{2!}g''(x) + \frac{h^3}{3!}g'''(\xi)$$
(2.34)

е

$$g(x-h) = g(x) - hg'(x) + \frac{h^2}{2!}g''(x) - \frac{h^3}{3!}g'''(\xi_2)$$
(2.35)

Subtraindo 2.35 de 2.34 obtêm-se a fórmula centrada de segunda ordem para a primeira derivada [26]:

$$g'(x) = \frac{g(x+h) - g(x-h)}{2h} - \frac{h^2}{3!}g'''(\xi).$$
(2.36)

Pode-se continuar o raciocínio anterior e fazer n = 3 em 2.30 com h e -h, obtêm-se [26]:

$$g(x+h) = g(x) + hg'(x) + \frac{h^2}{2!}g''(x) + \frac{h^3}{3!}g'''(x) + \frac{h^4}{4!}g^{(IV)}(\xi_3)$$
(2.37)

е

$$g(x+h) = g(x) - hg'(x) + \frac{h^2}{2!}g''(x) - \frac{h^3}{3!}g'''(x) + \frac{h^4}{4!}g^{(IV)}(\xi_4)$$
(2.38)

Subtraindo 2.37 de 2.38 obtêm-se a fórmula centrada de segunda ordem para a segunda derivada [26]:

$$g''(x) = \frac{g(x+h) - 2g(x) + g(x-h)}{2h^2} - \frac{h^2}{12}g^4(\xi).$$
 (2.39)

Contudo, outras expressões podem ser obtidas para a resolução das equações diferenciais parciais. Essas expressões podem utilizar mais pontos da malha, de tal forma a reduzir o erro proveniente da aproximação gerada pelo método das diferenças finitas. Essas fórmulas podem ser obtidas utilizando o método dos coeficientes indeterminados [51][55]. Entretanto, elas não serão demonstradas neste trabalho, mas podem ser encontradas em [26][51][55].

2.3.2 Métodos Iterativos

Na seção anterior foi apresentado o método das diferenças finitas. Percebe-se que ao substituir as formulas de diferenças finitas nas equações diferenciais parciais, é gerado um sistema de equações algébricas para um conjunto discreto de nós. Por conseguinte, o problema representado pela equação governante do problema passa a ser descrito pelo sistema gerado pela discretização do domínio. Logo, a solução numérica do problema é obtida resolvendo-se o sistema (2.40). Como a matriz **A** e o vetor independente \vec{b} , é distinto para cada equação diferencial, ordem da diferença finita utilizada e condição de contorno, eles serão tratados de forma geral. O foco desta seção é apresentar os métodos utilizados para a resolução do sistema [55].

$$\mathbf{A}\vec{w} = \vec{b}.\tag{2.40}$$

Neste trabalho serão utilizados dois métodos iterativos, o método de Gauss-Seidel e o Gradiente Conjugado Quadrado (CGS). Diferente dos métodos diretos, esses métodos necessitam de um certo número de iterações para convergirem sob uma dada precisão estabelecida previamente. Logo, soluções mais precisas irão necessitar mais iterações. Esse processo de aproximação da solução exata através de sucessivas iterações é definido como convergência. Por conseguinte, qualquer método iterativo apresentará o erro de convergência. Podendo ser eliminado caso a precisão de máquina seja atingindo. A convergência nem sempre será monótona, como é o caso do método do CGS, pois apresenta uma convergência oscilante [55].

2.3.2.1 Método de Gauss-Seidel

Esse método possui uma certa semelhança ao método de Jacobi e é classificado como um método de iteração ponto-a-ponto. Para a implementação deste método, o sistema de equações em (2.40) é reescrito como [55][51]:

$$\vec{w} = \vec{\beta} + \boldsymbol{\alpha}_{N \times N} \vec{w}, \qquad (2.41)$$

onde

$$\beta_i = \frac{b_i}{a_{i,i}},\tag{2.42}$$

$$\alpha_{i,j} = -\frac{a_{i,j}}{a_{i,i}}, \tag{2.43}$$

$$w_i^{k+1} = \beta_i + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{i,j} w_j^{k+1} + \sum_{j=i+1}^N \alpha_{i,j} w_j^k.$$
(2.44)

Portanto, ao invés de utilizar somente os valores de $w_j^{(k)}$ para o cálculo de $w_j^{(k+1)}$, ele utiliza os valores atualizados assim que estes se tornam disponíveis. O código para a implementação deste método pode ser encontrado em [55]. O método de Gauss-Seidel, geralmente, converge cerca de duas vezes mais rápida do que método de Jacobi [55].

2.3.2.2 Método do Conjugate Gradient Squared (CGS)

Esse método difere do anterior, pois neste é resolvido um problema de otimização para encontrar a solução do sistema de equações (2.40). A formulação deste método, tem como o seu ponto de partida o método do gradiente conjugado (CG). Por isso será formulado inicialmente o CG e no final desta seção será apresentado o algoritmo do CGS, que é uma generalização do método do CG. Para facilitar o entendimento, observe a seguinte função escalar multidimensional [55]:

$$f(w_1, w_2, w_3, \cdots, w_N) = \frac{1}{2} \vec{w} \cdot (\mathbf{A}\vec{w}) - \vec{b} \cdot \vec{w} + c.$$
 (2.45)

Onde c é uma constante arbitrária. Como pode ser observado em 2.45, a função $f(w_1, w_2, w_3, \dots, w_N)$ é uma função quadrática. Por conseguinte, ela possuirá somente um valor de máximo ou mínimo caso a matriz **A** seja negativa ou positiva definida, respectivamente. Entretanto, como estamos interessados no máximo ou minimo da função, se houver, realiza-se a diferenciação desta função em relação as suas variáveis da seguinte forma [55]:

$$\vec{\nabla_w}f = \frac{1}{2}(\mathbf{A}^T \vec{w}) + \frac{1}{2}(\mathbf{A} \vec{w}) - \vec{b} = \vec{0}.$$
(2.46)

Na equação 2.46, $\vec{\nabla}_w f$ é o gradiente da função f em um espaço hiperdimensional. Caso a matriz **A** seja uma matriz simétrica, a equação 2.46 pode ser reduzida para

$$\vec{\nabla}_w f = \mathbf{A} \vec{w} - \vec{b} = \vec{0}. \tag{2.47}$$

Como pode ser facilmente observado na equação 2.47, $\vec{\nabla}_w f^k$ é igual ao vetor resíduo $-\chi^k$ para todas as iterações. Desta forma, pode-se encontrar a solução \vec{w}^{k+1} em todas as iterações como apresentado na equação (2.48).

$$\vec{w}^{(k+1)} = \vec{w}^{(k)} - \vartheta^k \vec{\nabla}_w f^k = \vec{w}^{(k)} + \vartheta^k \chi^n.$$
(2.48)

Onde ϑ é uma constante arbitrária, esta constante representa a distância que será percorrida ao longo do vetor gradiente em um espaço hiperdimensional, em cada iteração. O valor de ϑ pode ser calculado em cada iteração conforme a equação (2.49).

$$\vartheta^k = \frac{\chi^k \cdot \chi^k}{\chi^k \cdot (\mathbf{A}\chi^k)}.$$
(2.49)

Ao analisar a equação (2.49), percebe-se que o vetor resíduo é a melhor direção a ser percorrida em cada iteração. Percebe-se que o vetor residual ou de busca será sempre ortogonal ao valor encontrado anteriormente. Contudo, isso mostrar-se-á ineficiente, pois o padrão de degrau tem que ser seguido, ou seja, todos os novos vetores de busca serão ortogonais aos obtidos na iteração anterior. O método CG reduz as iterações necessárias para a convergência, pois a direção do vetor de busca é obtido a partir de uma combinação linear entre o vetor de direção antigo e o novo vetor residual. Desta forma, o novo vetor de busca não é necessariamente ortogonal ao vetor de direção antigo. Portanto, o método CG irá atingir a solução do sistema de forma mais rápida, pois não precisa percorrer um longo caminho de passos padrões [55].

Para efetuar-se a combinação linear entre o novo vetor resíduo e vetor de direção antigo, é imposto que esses dois vetores sejam ortogonais. Desta forma, é calculado a constante ς da seguinte forma [55]:

$$\varsigma^{k+1} = \frac{\chi^{k+1} \cdot \chi^{k+1}}{\chi^k \cdot (\mathbf{A}\chi^k)}.$$
(2.50)

Desta forma, a constante ς é utilizada para combinar os dois vetores mencionados anteriormente. Apesar de a sua convergência ser superior ao método de Gauss-Seidel, ele apresenta as seguintes desvantagens: a sua convergência não é monotônica e a matriz tem que ser simétrica. Como serão testadas diferentes configurações de eletrodos, a matriz não será simétrica tornando o seu uso inviável neste trabalho. Na verdade, essa é uma das grandes limitações deste método, pois a maioria dos problemas da engenharia não irão cumprir esta exigência do método. Por isso, o CG é pouco usado em cálculos para a resolução de sistemas gerados pela aplicação do método de diferenças finitas. Devido a esse problema, será utilizado o CGS para a obtenção dos resultados das configurações dos eletrodos. Acredita-se que esse método foi o primeiro a contornar a exigência de simétrica do método CG. Pode ser implementado conforme o algoritmo abaixo. Como pode ser visto, o método de Gauss Seidel é mais simples de ser implementado quando comparado com o CGS [55].

Passo 1: é fornecido ao algoritmo uma solução inicial denotada por $w^{(0)}$;

Passo 2: O vetor resíduo é calculado conforme a equação: $\chi^{(0)} = \vec{b} - \mathbf{A}\vec{w}^{(0)}$;

Passo 3: Serão inicializados o vetor de direção e o vetor de direção conjugada,

$$\vec{\Lambda}^{(0)} = \vec{\chi}^{(0)},$$

 $\vec{\Lambda_*}^{(0)} = \vec{\chi}^{(0)};$

respectivamente:

Passo 4: Será calculado o valor de $\vartheta^{(k+1)}$ usando a equação: $\vartheta^{(k+1)} = \frac{\chi^{(0)} \cdot \chi^{(k)}}{\chi^{(0)} \cdot (\mathbf{A}\vec{\Lambda}^{(k)})};$

Passo 5: Será calculado o valor de $\vec{G}^{(k+1)} = \vec{\Lambda}_*^{(0)} - \vartheta^{(k+1)}(\mathbf{A}\vec{\Lambda}^{(k)});$

- **Passo 6:** Será calculado a solução no passo k + 1 usando a equação $\vec{w}^{(k+1)} = \vec{w}^{(k)} + \vartheta^{(k+1)}(\vec{\Lambda_*}^{(k)} + \vec{G}^{(k+1)});$
- **Passo 7:** Será calculado neste passo o novo vetor resíduo, da seguinte forma $\vec{\Lambda}^{(k+1)} = \vec{b} - \mathbf{A}\vec{w}^{(k+1)};$

Passo 8: Será calculado o $\varsigma^{(k+1)} = \frac{\chi^{(0)} \cdot \chi^{(k+1)}}{\chi^{(0)} \cdot \chi^{(k)}};$

Passo 9: A direção do vetor de pesquisa conjugado $\vec{\Lambda_*}^{(k+1)} = \chi^{(k+1)} + \varsigma^{(k+1)} \vec{G}^{(k+1)};$

Passo 10: A direção do vetor de pesquisa é calculado conforme $\vec{\Lambda}^{(k+1)} = \vec{\Lambda}_*^{(k+1)} + \varsigma^{(k+1)}(\vec{G}^{(k+1)} + \varsigma^{(k+1)}\vec{\Lambda}^{(k)});$

Passo 11: É computado $|w^{(k+1)} - w^{(k)}| \leq \epsilon_{tol}$. Caso seja satisfeita o critério de convergência, a iteração irá cessar e será mostrado o resultado obtido. Caso não seja satisfeita o algoritmo voltará para o passo 4.

Capítulo 3

Metodologia e Resultados Experimentais

3.1 Metodologia

3.1.1 Tratamentos Utilizados

Foram coletadas amostras de solo no município de Pinheiral - RJ na profundidade de 20 - 40 cm. Para a determinação da textura do solo, foram utilizadas 3 repetições e seguindo o método estabelecido em [22]. Primeiramente foi realizada a dispersão das partículas que compõe o solo com hidróxido de sódio. Logo após, o solo foi colocado dentro de uma proveta de 1000 ml com água deionizada. Com auxilio de uma pipeta, foi adicionada uma alíquota do volume em suspensão em cadinhos. Esses recipientes foram levados para a estufa e deixados lá até secar para a determinação da argila. O resto do volume da proveta foi peneirado e o solo retido na peneira foi acondicionado em cadinhos para serem secas em estufa. Com os valores da argila e areia, foi obtido o percentual de silte por diferença, pois a somatória das 3 frações tem que corresponder a 100% da amostra original.

Foram utilizados, separadamente, Cloreto de Zn $(ZnCl_2)$ e Cloreto de Cd $(CdCl_2)$, visando comparar o efeito isolado da contaminação com Zn e Cd na eficiência da remediação eletrocinética. As doses de cloreto de Zn e Cd adicionadas ao solo foram calculadas com o objetivo de se obter tratamentos com concentração igual (I), o dobro (II), 10 vezes (III) e 20 vezes (IV) o valor de investigação de Zn (450 $mgkg^{-1}$) e Cd (3 $mgkg^{-1}$) em solos de acordo com a resolução CONAMA 420/2009 [23], que dispõe valores orientadores de qualidade do solo contaminado por substâncias em decorrência das atividades antrópicas.

Esses tratamentos foram armazenados em sacos plásticos e deixados incubando por um período de 30 dias para a realização das análises químicas e os estudos de remediação eletrocinética. Após esse período, as amostras de cada experimento foram coletadas para a realização das análises químicas. Foram utilizadas três repetições de cada amostra de solo, totalizando 27 unidades experimentais distribuídas em um delineamento inteiramente casualizado.

Os teores pseudototais de Cd e Zn foram determinados utilizando como extrator ácido nítrico (HNO_3) , de acordo com a metodologia em [81], utilizando o equipamento Multiwave GO. Em seguida, os extratos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com chama ar/acetileno, usando o equipamento VARIAN AA-600, com limite de detecção de 0,021 e 0,025 mgl^{-1} para Cd e Zn, respectivamente.

O fracionamento geoquímico foi realizado pelo método BCR (Community Bureau of Reference) desenvolvido em [82] e utilizado no trabalho de [75], visando determinar as frações químicas em que cada um dos metais se encontram associados. Os procedimentos adotados para a determinação das frações geoquímicas são definidos como solúvel em ácido [F1], ligados a óxidos de ferro e manganês [F2], ligados a matéria orgânica [F3] e fração residual [F4]. A marcha analítica baseia-se em várias etapas de extração sequencial, usando soluções químicas de menor energia e, posteriormente, de maior energia, adotando ataques químicos sucessivos na amostra do solo com soluções extratoras de ácido acético $0,11 \ mol/l$, cloridrato de hidroxilamina $0,1 \ mol/l$ pH $\pm 2,0$ e na terceira etapa solução de peróxido de hidrogênio 8,8 mol/l estabilizado a pH $\pm 2,0 - 3,0$ e posteriormente acetato de amônio $1 \ mol/l$ pH $\pm 2,0$. As concentrações de Cd e Zn nas diferentes frações geoquímicas foram obtidas nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica.

3.1.1.1 Remediação Eletrocinética

Para a aplicação da remediação eletrocinética, foi implementado um sistema experimental apresentado na Figura 3.1. Foi construído um reator eletroquímico cilíndrico com quatro tubos de vidro e dois compartimentos para os eletrodos, totalizando 6 zonas. Nas zonas 1 e 6 estão dispostos o ânodo e o cátodo, respectivamente. Dois eletrodos de forma espiral feitos de Titânio revestido com Ródio, serviram de cátodo e ânodo como é representado na Figura 3.2. Adicionou-se aproximadamente $6, 72 \cdot 10^{-5}m^3$ de solo e $5, 00 \cdot 10^{-5}m^3$ de água nos compartimentos, mantendo o volume de água constante ao longo do tratamento. A célula foi mantida totalmente na horizontal para diminuir os efeitos provenientes da advecção. Foi aplicado um potencial de 50 V entre eletrodos por aproximadamente 152 h, totalizando um gradiente elétrico médio de 1,20 V/cm. Foi feito a medição do pH da solução nos compartimentos dos eletrodos a cada 12 horas.



Figura 3.1: Célula eletroquímica.



Figura 3.2: Elétrodos utilizados durante a remediação eletrocinética.

Para a contabilização dos metais pesados nos compartimentos dos eletrodos, a solução desses compartimentos foi retirada. Depois da retirada do anolito e católito, foi realizada a limpeza do compartimento com solução de HCl a 0,001 mol/l para a solubilização dos metais precipitados. Depois desse procedimento, foi adicionada água deionizada até completar o volume de operação da célula. Depois das 152 horas de remediação, a célula foi desmontada e o solo remediado foi retirado de cada uma das zonas da Figura 3.1. As amostras obtidas de cada uma das zonas foram secas ao ar. Os teores pseudototais de Cd e Zn foram determinados utilizando como extrator ácido nítrico (HNO_3) , de acordo com a metodologia em [81], utilizando o equipamento Multiwave GO.

3.2 Resultados Experimentais

Conforme os resultados apresentados na Tabela 3.1, as amostras de solo retiradas do município de Pinheral - Rj possuem pH ácido. Essa acidez ocasiona o aumento da biodisponibilidade dos metais pesados no solo. Esse valor era esperado, pois os solos brasileiros possuem pH ácido ou ligeiramente ácidos. Como discutido anteriormente, o pH é uma variável importante que influencia a dinâmica de metais pesados no solo, sendo que o pH ácido tende a aumentar a solubilidade de metais pesados com carga positiva no solo, aumentando a concentração desses elementos na fração F1 [13]. Como pode ser observado na Tabela 3.1, sendo sua textura classificado como solo argiloso. Podese esperar deste solo uma CTC significativa, quando comparado com solos com teores maiores de areia.

estudo.		
Textura do solo $(\%)$	Areia	33,2
	Silte	0,1
	Argila	66,7
pH do solo		$5,34 \pm 0,34$
	Concentração inic	ial no solo (ppm)
	Zn	$18,95 \pm 0,61$
	Cd	0,0

Tabela 3.1: Propriedades e concentração inicial de metais pesados nos solos usados neste estudo.

Ao adicionar-se os metais pesados no solo, percebeu-se uma redução do pH do solo (Tabelas 3.2 e 3.3). Isso pode ser explicado pelo contaminante utilizado, já que o cloreto de Zn e Cd são sais ácidos. Esses sais quando são dissolvidos tendem a acidificar o meio. Conforme a dosagem desses sais é aumentada para atingir as concentrações desejadas de contaminantes no solo, o pH do solo reduziu cada vez mais. O mesmo comportamento foi encontrado por [71], ao adicionar Cr(III) o pH inicial do solo caolinitico reduziu de 5,0 para 3,83. Neste trabalho, a maior variação ocorreu no tratamento Zn IV. O pH inicial era de 5,35 e atingiu 4,21. Ao analisar as Tabelas 3.2 e 3.3, pode-se concluir que os teores pseudototais de Cd e Zn estão de acordo com os estabelecidos pela resolução presente em [23], ou seja, os teores obtidos estão acima dos valores de investigação dos metais em estudo e dentro dos limites estabelecidos de acordo com as doses programadas de contaminação.

Tabela 3.2: Teores pseudototais de Cd (ppm) e o pH nos diferentes tratamentos de contaminação dos solos.

taininagao aos soros.		
Tratamentos	pH	Teores pseudototais
Cd I	$5,12 \pm 0,05$	$3,85 \pm 0,21$
Cd II	$5,16 \pm 0,06$	$6,70 \pm 0,42$
Cd III	$5,02 \pm 0,03$	$23,95 \pm 0,64$
Cd IV	$4,\!86\pm0,\!07$	$77,95 \pm 1,20$

Tratamentos	pH	Teores pseudototais
Zn I	$4,43 \pm 0,03$	$483,13 \pm 2,72$
Zn II	$4,43 \pm 0,03$	$841,58 \pm 4,84$
Zn III	$4,25 \pm 0,03$	$5290,95 \pm 872,711$
Zn IV	$4,21 \pm 0,02$	$8180,833 \pm 287,508$

Tabela 3.3: Teores pseudototais de Zn (ppm) e o pH nos diferentes tratamentos de contaminação dos solos.

De acordo com as Figuras 3.3 e 3.4, tanto Cd como o Zn estão presentes na fração de maior biodisponibilidade, ou seja a fração F1. Esses resultados estão de acordo com a teoria, pois com a redução do pH na solução do solo, as espécies químicas dotadas de carga positiva tendem a se dessorver, provocando o aumento das suas concentrações na fração F1. O meio ácido é essencial para a remoção de metais em solos de granulação fina, como é o caso do solo em estudo [84]. A Figura 3.3 mostra que o percentual de Zn na fração F4 nos tratamentos I, II, III e IV são bem menores quando comparados com os valores encontrados na testemunha. Isso indica que ao adicionar-se o cloreto de Zn no solo, boa parte concentrou-se principalmente na fração F1. A parcela de Zn nas frações F2 e F3 reduziram também. Isso indica que o pH da solução do solo favoreceu o aumento de Zn na F1, em detrimento das outras frações. Contudo, ao analisar os valores absolutos de cada fração, as concentrações de Zn aumentaram com o aumento das dosagens. Variando de 0,675 ppm na testemunha para 34,35, 97,17, 284,35 e 474,92 ppm no tratamento I, II, III e IV, respectivamente, na F1. Entretanto, a fração F3 não obteve aumento significativo, isso ocorreu, provavelmente, devido aos baixos teores de matéria orgânica no solo.



Figura 3.3: Porcentagem de Zn, em relação ao pseudototal, nas diferentes frações geoquímicas nos solos contaminados com cloreto de zinco.

Como não foi encontrado nenhum Cd na testemunha, não foi possível realizar a comparação deste contaminante como foi feito para o Zn. Entretanto, a Figura 3.4 indica que o Cd presente nos solos encontra-se principalmente na fração F1. Não foi detectado concentração de Cd na F3, isso pode indicar ausência deste contaminante ou uma concentração abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado para a leitura de $0,021mgl^{-1}$. A concentração na fração F2 aumentou com o aumento das dosagens, mas o aumento não foi tão expressivo como o observado nos tratamentos de Zn.



Figura 3.4: Porcentagem de Cd, em relação ao pseudototal, nas diferentes frações geoquímicas nos solos contaminados com cloreto de cádmio.

Todos os tratamentos duraram aproximadamente 152 horas. O pH dos compartimentos dos eletrodos foram medidos duas vezes ao dia conforme os resultados apresentados em [1], sendo o erro da medida igual ao erro do equipamento utilizado. Para a realização dessas medições, a corrente elétrica que passa pela célula eletroquímica foi desligada. Isso deve-se ao fato de que a medição do pH pode sofrer interferência da corrente elétrica, pois é colocado o eletrodo nessas soluções para efetuar-se a medição [1]. A maioria dos tratamentos apresentaram pH abaixo de 4 no ânodo e acima de 8 no cátodo depois das seis primeiras horas de ensaio como pode ser visto nas figuras 3.5 e 3.6. O tratamento Zn III apresentou o menor pH no ânodo, atingindo o valor de 2,55 em 128 horas de tratamento.

O aumento do pH no compartimento do cátodo provocou a precipitação de Zn e Cd [57]. Espera-se que as frentes ácidas e básicas migrem ao longo da amostra, provocando a dessorção e adsorção dos íons metálicos [1][86]. Todos os tratamentos de Zn apresentaram uma rápida mudança no pH da solução dos compartimentos dos eletrodos, nas primeiras seis horas de remediação (3.5). Como o tratamento é mantido sobre potencial constante, a corrente elétrica será dependente da condutividade elétrica do solo. Ao verificar a Figura 3.3, percebe-se que os maiores percentuais de Zn estão na fração F1. Isso pode ser um indicador de que a corrente iônica é mais intensa do que nos outros tratamentos. Provocando uma rápida mudança no pH dos eletrodos nas primeiras horas de tratamento [1][45][46]. Todos os tratamentos referentes ao Cd apresentaram praticamente a mesma variação de pH nos compartimentos dos eletrodos da testemunha, o que significa que



Figura 3.5: pH dos diferentes tratamentos de solos contaminados com cloreto de zinco e testemunha, na região próxima ao ânodo e cátodo.

adição das dosagens de Cd não afetou significativamente a condutividade elétrica do solo e por conseguinte a corrente elétrica gerada ao longo da amostra conforme é mostrado na Figura 3.6.

As Figuras 3.7 e 3.8, mostram o perfil do pH ao longo da amostra no final da remediação. Geralmente, as amostras são remediadas por semanas ou meses. Neste estudo, ela permaneceu em funcionamento por apenas 152 horas, o que ocasionou uma leve mudança no perfil do pH, quando comparado com outros estudos [1][87]. Praticamente, todos os tratamentos tiveram uma redução significativa no pH da zona 2, essa zona é a mais próxima do ânodo. Como é discutido por diversos autores, a frente ácida avança mais



Figura 3.6: pH dos diferentes tratamentos de solos contaminados com cloreto de cádmio e testemunha, na região próxima ao ânodo e cátodo.

rapidamente no solo, quando este não possui altos teores de carbonato, pois a mobilidade dos íons H^+ é cerca de 1,76 vezes maior do que a apresentada pelo OH^- [38].

Devido o avanço da frente ácida, espera-se dois possíveis cenários. O primeiro é o aumento da concentração de metais pesados na F1 e o segundo é a redução da concentração dos metais em estudo na zona 2. O aumento da F1 e a redução da concentração na zona dois é devido a dessorção de metais e o seu transporte para as outras zonas, respectivamente [86]. Este solo não ofereceu muita resistência ao movimento da frente ácida, pois ela atingiu a zona 4 nos tratamentos de Cd e a zona 3 nos tratamentos Zn I e II. Conforme [86], se o meio não oferecer nenhuma resistência a frente ácida, as reações químicas serão



Figura 3.7: pH dos diferentes tratamentos de solos contaminados com cloreto de zinco e a testemunha, ao longo da amostra do solo.

dominadas pelo transporte de íons H^+ . Percebe-se que a frente ácida moveu-se de forma mais significativa nos tratamentos de Cd do que nos tratamentos de Zn. Como discutido na seção 2.2.3, a corrente iônica é transportada principalmente pelos íons que estiverem em maior concentração. Como as dosagens de Cd são menores, pode-se dizer que a maior parcela da corrente foi transportada pelo íons H^+ em detrimento dos íons de Cd.

Percebeu-se uma redução do Zn na zona 2 após as 152 horas de remediação eletrocinética. Conforme a Figura 3.9, a concentração de Zn aumentou nas zonas 3 e 4, principalmente na zona 3. O aumento da concentração do metal nessas regiões, indica o movimento preferencial do Zn para o compartimento do cátodo. Entretanto, o trans-



Figura 3.8: pH dos diferentes tratamentos de solos contaminados com cloreto de cádmio e a testemunha, ao longo da amostra do solo.

porte deste metal foi pouco significativo, pois a maior parte do metal de interesse estava na fração F4, aumentando assim, a resistência do metal ao transporte. Percebe-se o aumento da fração F1 na zona 2 e isso indica que a frente ácida obteve sucesso no aumento desta fração nas 152 horas. Devido a baixa concentração de Zn na fração F1 e no solo, o transporte da frente ácida foi favorecido em detrimento do Zn.

Conforme a Figura 3.10, todos os tratamentos de Zn apresentaram o mesmo comportamento: redução na zona 2 e aumento nas zonas 3 e 4, sendo que no tratamento Zn III o predomínio foi na zona 3. Acredita-se que essa diferença é devida ao surgimento de um fluxo reverso durante a remediação. Percebe-se nas Figuras 3.10 e 3.11, que a frente ácida



Figura 3.9: Perfil da concentração de Zn (a esquerda) e o fracionamento geoquímico (a direita) da testemunha depois da remediação eletrocinética.

causou a redução de Zn no tratamento I na zona 2. As zonas 3-4 apresentaram o aumento deste metal, isso deve-se ao transporte do metal da zona 2 para essas zonas. Os resultados mostram que ocorreu apenas uma redistribuição do Zn nas 4 frações com uma redução da F2 e F3 nas zonas 3-4. Entretanto, não é observada uma extração expressiva neste tratamento. A frente ácida provocou a redução da F4 em todas as zonas no tratamento I, a variação foi de 15% para 2% na zona 2. A F1 não variou muito nas zonas 3-4 quando comparada com o solo sem ser remediado. Ao longo das 152h, contabilizou-se um total



Figura 3.10: Teores pseudototais de Zn depois da remediação eletrocinética.

de 36 ppm de Zn no cátodo (Figura 3.10).

Pode-se observar na Figura 3.10, que houve movimento de Zn da zona 2 para, principalmente, as zonas 3 e 4 no tratamento Zn II. O Zn acumulou significantemente no cátodo depois das 152 horas de remediação, isso evidencia que o transporte deste metal é preferencialmente na direção do elétrodo negativo. A Figura 3.11 mostra que o aumento de Zn nas frações 3 e 4 pode ser devido ao movimento do Zn na fração F1 para essas zonas. A fração F3 reduziu de forma significativa nas zonas 2, 4 e 5 da célula eletroquímica. Como dito anteriormente, o Zn acumulou predominantemente na zona 3 do tratamento Zn III. Acredita-se que este tratamento apresentou inversão do fluxo eletro-osmótico, o principal indicio deste fenômeno é o aumento do pH da amostra nas zonas 3-5, como é mostrado na Figura 3.7. A elevação do pH nestas zonas mostra que a frente básica migrou ao longo de toda amostra com uma intensidade maior do que em todos os outros tratamentos. Como o pH da amostra de trabalho é ácida, a variação do pH não é esperada ser tão intensa em aplicações da técnica por um intervalo de tempo maior. Como discutido no capitulo 2 na seção 2.2.2, quando íons H^+ encontram com os íons OH^- forma-se água, reduzindo o efeito da frente básica. O percentual de Zn na fração F1 reduziu nas zonas 2, 4 e 5. A



Figura 3.11: Porcentagem de Zn, em relação ao pseudototal, nas diferentes frações geoquímicas nos solos depois da remediação eletrocinética.

F4 aumentou significativamente nas zonas 3 e 5, atingindo 165 ppm na zona 5. Apesar desta anomalia, foi encontrado cerca 86 ppm no compartimento do cátodo.

No tratamento Zn IV percebeu-se o mesmo padrão do tratamento Zn III, porém este teve uma menor intensidade (Figura 3.10). Ao contrário do perfil de concentração encontrado no tratamento Zn III, Zn acumulou-se principalmente nas zonas 3-4 indicando o movimento preferencial na direção do cátodo. Foi encontrado nos compartimentos dos eletrodos cerca de 70 e 191 ppm no ânodo e cátodo, respectivamente. Dentre todos os experimentos, esse apresentou a maior concentração no ânodo. O fluxo eletro-osmótico poderá favorecer o movimento de cátions no solo quando este vai do ânodo para o cátodo e a migração de ânions é retardada ou até mesmo desfavorecida, causando a redução da extração de ânions do solo. Por outro lado, se o fluxo eletro-osmótico inverter a sua direção, os ânions serão favorecidos em detrimento dos cátions até que o pH da amostra ou anomalia seja corrigida. Conforme os resultados encontrados em [48], percebeu-se que a remoção de Zn foi pouco significativa devido a inversão do fluxo eletro-osmótico. O pH da amostra encontrou-se no intervalo semelhante ao encontrado neste estudo, entre 3 e 4.

De acordo com a Figura 3.12, os tratamentos, com exceção do Cd IV, apresentaram concentração inferior a 1 ppm no cátodo. O tratamento Cd IV apresentou ao final das 152 horas de remediação cerca de 2,09 ppm no compartimento do cátodo. De forma geral, percebe-se que a remediação eletrocinética não foi eficiente na remoção do Cd. Essa baixa remoção está de acordo com o que foi discutido na seção 2.2.3, pois metais pesados em baixas concentrações são removidos mais lentamente do que quando presentes em altas concentrações no solo. Todavia, percebeu-se um ligeiro aumento do transporte de Cd com o aumento das dosagens em cada um dos 4 tratamentos utilizados. A zona 2 apresentou uma redução em todos os tratamentos, isso é devido a formação da frente ácida e a sua migração ao longo da amostra. Devido aos perfis de concentração apresentados na Figura 3.12, percebe-se que o transporte de Cd ocorre preferencialmente na direção do cátodo. Conforme a Figura 3.13, percebe-se que o aumento do Cd em todas as zonas é devido a redução da fração F4 e na redução da fração F1 na zona dois em praticamente todos os tratamentos. A diminuição da concentração de Cd na fração F4 é devido, principalmente, a redução do pH da amostra nas zonas da célula eletroquímica, como foi mostrado na Figura 3.8. Os resultados indicam que houve apenas uma redistribuição deste metal nas frações geoquímicas durante a remediação eletrocinética.

Constatou-se que não ocorreu uma extração significativa do Cd nos quatro tratamentos nas 152 horas de remediação eletrocinética. O aumento da concentração destes



Figura 3.12: Teores pseudototais de Cd depois da remediação eletrocinética.



Figura 3.13: Porcentagem de Cd, em relação ao pseudototal, nas diferentes frações geoquímicas nos solos depois da remediação eletrocinética.

metais no ânodo chamou a atenção em todos os tratamentos dos dois metais. No caso do Zn tem-se a participação do fluxo eletro-osmótico inverso com maior intensidade, pois as dosagens de Zn são duas ordens de grandeza superior as apresentadas nos solos contaminados com Cd. O mesmo comportamento foi encontrado em [32][76], mostrando o aumento dos metais nos compartimentos dos eletrodos. Segundo [76], os metais podem formar espécies químicas iônicas com polaridades opostas. Como foi visto neste trabalho, os íons apresentaram concentrações superiores nos compartimentos de polaridade oposta. Em outras palavras, o Zn e o Cd por serem cátions concentram-se preferencialmente no cátodo, como pode ser visto na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Concentrações dos metais pesados, em ppm, acumulados durante a remediação eletrocinética.

<u>orourouniourou</u> .			
Tratamentos	Ânodo	Cátodo	
Testemunha	0,063	0,531	
Zn I	1,852	$36,\!355$	
Zn II	4,79	$56,\!645$	
Zn III	11,459	$86,\!459$	
Zn IV	70,064	191,063	
Cd I	0,038	0,017	
Cd II	0,012	0,084	
Cd III	0,026	$0,\!435$	
Cd IV	$0,\!170$	2,096	

Capítulo 4

Modelagem e Resultados Numéricos

4.1 Modelamento da Equação de Poisson

Como foi discutido na seção 2.2.4, cada configuração de eletrodos irá gerar diferentes intensidades de campos elétricos ao longo da área de interesse. O campo elétrico gerado por essas configurações será denotado por \vec{E}_{ext} e este não terá influência das especies químicas iônicas no solo. Contudo, essas espécies irão produzir um campo elétrico interno \vec{E}_{int} e este poderá se opor ao \vec{E}_{ext} , causando diversas influências na tecnologia. Desta forma, o campo elétrico resultante (\vec{E}_r) ao longo da área de interesse pode ser escrito como [11]:

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{int}. \tag{4.1}$$

Sob o ponto de vista da eletrostática, o campo elétrico resultante pode ser escrito $\vec{E}_r = -\vec{\nabla}V_r = -\vec{\nabla}(V_{ext} + V_{int})$. Para obter-se o valor de V_r , é necessário um ponto de referência, geralmente, V_r é assumido zero no infinito. O domínio infinito bidimensional é denotado por Ω_{∞} . O domínio infinito será aproximado por um algoritmo iterativo, que irá expandir o domínio finito Ω com contorno Γ , até que uma tolerância seja satisfeita. Neste problema, a tecnologia funcionará em regime potenciostático, de tal forma que será mantido um potencial constante no cátodo e ânodo. Como os eletrodos são feitos de material condutor, todo o material apresentará um potencial constante e campo elétrico nulo em seu interior. Devido a isto, será imposto na superfície dos eletrodos Γ_c e Γ_a condições de contorno de Dirichlet, onde $V_r(\Gamma_c) = V_c$ e $V_r(\Gamma_a) = V_a$ serão os valores dos potenciais na superfície do cátodo e ânodo, respectivamente. As cargas elétricas estão contidas na região finita $\Omega \cup \Gamma$. Como dito anteriormente, este problema requer que $V_r(\Gamma_{\infty}) = 0$ [11].
Desta forma, o problema eletrostático poderá ser desacoplado em dois problemas eletrostáticos. O problema referente ao campo elétrico externo é definido pela equação de Laplace como [11]:

$$\vec{\nabla} \cdot \epsilon \vec{E_{ext}} = -\vec{\nabla} \cdot \epsilon \vec{\nabla} V_{ext} = 0 \text{ em } \Omega_{\infty}; \qquad (4.2)$$

$$V_{ext}(\Gamma_{c,j}) = V_c, \ V_{ext}(\Gamma_{a,m}) = V_a \in V_{ext}(\Gamma_{\infty}) = 0.$$
(4.3)

Onde $j = 1, \dots, N_c, m = 1, \dots, N_a, N_c \in N_a$ são os números de cátodos e ânodos, respectivamente. O segundo problema pode ser escrito da seguinte forma [11]:

$$\vec{\nabla} \cdot \epsilon \vec{E}_{int} = -\vec{\nabla} \cdot \epsilon \vec{\nabla} V_{int} = \sum_{i=1}^{N_i} z_i F C_i = \rho \text{ em } \Omega_{\infty}; \qquad (4.4)$$

$$V_{int}(\Gamma_{c,j}) = 0, \ V_{int}(\Gamma_{a,m}) = 0 \ e \ V_{int}(\Gamma_{\infty}) = 0.$$
 (4.5)

Percebe-se que este problema é governado pela equação de Poisson. Serão calculadas neste trabalho o campo elétrico externo gerados por 11 configurações de eletrodos. Os eletrodos possuem seção axial quadrada com 10 cm de lado, como apresentado na Figura 4.1. Com uma distância d entre os eletrodos de polaridade oposta.



Figura 4.1: Resumo dos principais parâmetros das configurações.

As 11 configurações serão divididas em três grupos. O primeiro grupo apresenta as configurações de bipolos simples. Neste grupo estão presentes as configurações Quadrado 1D (Q1D), Quadrado (Q) e Hexágono (H) conforme a Figura 4.2. Enquanto que o segundo grupo apresenta as configurações Triângulo (TMA), Quadrado (QMA), Pentágono (PMA) e Hexágono (HMA) conforme a Figura 4.3. Este grupo será chamado de configurações com múltiplos ânodos [11]. O terceiro grupo apresenta as configurações Triângulo (TMC), Quadrado (QMC), Pentágono (PMC) e Hexágono (HMC) conforme a Figura 4.4. Este grupo será chamado de configurações com múltiplos cátodos.



Figura 4.2: As configurações Quadrado 1D (Q1D), Quadrado (Q) e Hexágono (H).



Figura 4.3: As configurações Triângulo (TMA), Quadrado (QMA), Pentágono (PMA) e Hexágono (HMA) múltiplos ânodos.



Figura 4.4: As configurações Triângulo (TMC), Quadrado (QMC), Pentágono (PMC) e Hexágono (HMC) múltiplos cátodos.

4.1.1 Método Numérico para Resolver o Modelo Eletrostático

O problema a ser resolvido é dado pela equação (4.2), em um domínio bidimensional retangular descrito na Figura 4.5. O domínio espacial é dividido em M_y seções na direção

 Γ_2 1,M M_x, M_y i,j+1 н Γ_1 Γ_3 i-1,j i,j i+1,j i,j-1 y 1,1 Mx,1 L Γ_4 • x

do eixo y e M_x seções na direção do eixo x, conforme as equações (4.6) e (4.7) [11]:

Figura 4.5: Domínio discretizado 2D.

$$\Delta x = \frac{L}{M_x - 1}; \tag{4.6}$$

$$\Delta y = \frac{H}{M_y - 1}.\tag{4.7}$$

Será assumido neste trabalho que $\Delta x = \Delta y$, ou seja, uma discretização uniforme do domínio. Posteriormente, é feito a substituição das diferenças finitas centradas de segunda ordem na equação (4.2). Reescrevendo a equação de Laplace na sua forma algébrica como [11]:

$$\frac{V_{i-1,j} - 2V_{i,j} + V_{i+1,j}}{(\Delta x)^2} + \frac{V_{i,j-1} - 2V_{i,j} + V_{i,j+1}}{(\Delta y)^2} = 0.$$
(4.8)

Essa equação será válida para todo $i = 2, 3, 4, ..., M_x - 1$ e $j = 2, 3, 4, ..., M_y - 1$, excetuando-se os nodos correspondentes aos eletrodos dispostos no domínio discreto. Para todos os nodos correspondentes aos eletrodos, será colocado o valor do potencial referente ao cátodo e ânodo. Esse sistema de equações irá produzir uma matriz esparsa pentadiagonal. Devido ao número reduzido de coeficientes da matriz **A** serem diferentes de zero, somente os valores diferentes de zero serão armazenados em cinco vetores. Como visto na Figura 4.5, os contornos $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3 e \Gamma_4$ apresentam a mesma condição de contorno de Dirichlet. Portanto, por motivo de simplificação elas serão denotadas somente por Γ . Inicialmente, $\Omega = \Omega^{(0)}$ e $\Gamma = \Gamma^{(0)}$. De tal forma que $V_{ext}(\Gamma^{(0)}) = 0$. Posteriormente, o domínio é expandido para $\Omega^{(1)}$ com contorno $\Gamma^{(1)}$ [11].



Figura 4.6: Esquema do algoritmo iterativo para expandir a região $\Omega \cup \Gamma$ e aproximar a condição de contorno $V_{ext}(\Gamma_{\infty}) = 0$.

Como pode ser facilmente observado na Figura 4.6, a região $\Omega^{(0)}$ com contorno $\Gamma^{(0)}$ está contida em $\Omega^{(1)} = \Omega + \Delta \Omega$. O incremento $\Delta \Omega$ é função dos parâmetros da malha, tais como Δx e Δy . Por conseguinte, a cada iteração do algoritmo o domínio $\Omega^{(n+1)}$ irá aumentar $2\Delta y$ e $2\Delta x$. Resolve-se dois problemas eletrostáticos assumindo que $V_{ext}(\Gamma^{(0)}) = 0$ e $V_{ext}(\Gamma^{(1)}) = 0$ com soluções $V_{ext}^{\Gamma^{(0)}}(x, y)$ e $V_{ext}^{\Gamma^{(1)}}(x, y)$, respectivamente. Se $|V_{ext}^{\Gamma^{(1)}}(x, y) - V_{ext}^{\Gamma^{(0)}}(x, y)| \leq \delta \forall (x, y) \in \Omega^{(0)} \cup \Gamma^{(0)}$, então é dito que o algoritmo convergiu para a tolerância δ . Caso a tolerância não tenha sido satisfeita, a região Ω irá expandir-se n vezes até que $|V_{ext}^{\Gamma^{(n+1)}}(x, y) - V_{ext}^{\Gamma^{(n)}}(x, y)| \leq \delta \forall (x, y) \in \Omega^{(n)} \cup \Gamma^{(n)}$. Todas as simulações realizadas neste trabalho foram utilizadas malhas uniformes com $\delta = 1.6 \cdot 10^{-3} |V_a - V_c|$ [11].

Como visto na seção 2.3.1, o método das diferenças finitas é utilizado para realizar a discretização da equação (4.2), de tal forma a gerar equações algébricas lineares para um conjunto finito de nós discretos. A matriz de coeficientes decorrente desta discretização é considerada esparsa e geralmente possuem ordens elevadas. Este sistema de equações lineares pode ser resolvido por um método direto e a solução gerada é considerada "exata". O mais conhecido destes métodos é a eliminação gaussiana (ou eliminação de Gauss-Jordan), a solução obtida por esse método não possui erros de convergência, apresentando somente os erros ocasionados pelo arredondamento e truncamento. O tempo necessário para a resolução do sistema equação (2.40) pela eliminação gaussiana aumentará por um fator de 1000, caso as equações geradas pela discretização aumentem por fator de 10, tornando este método inviável para a resolução de sistemas com matrizes de ordens elevadas. Devido a condição de contorno no infinito, o domínio poderá ser grande de

tal forma que a eliminação de Gauss não poderia ser usada neste trabalho, porque a propagação do erro é tão grande que o erro da solução seria igual ou maior que a própria solução. Além do tempo necessário para a resolução do sistema aumentar rapidamente, o consumo de memória necessária para armazenar a matriz de coeficientes geradas pela discretização de um domínio 2D cresce rapidamente, tornando a utilização deste método para matrizes esparsas inviável [55]. Como pode ser visto na Figura 4.7, o domínio irá aumentar até que a condição $|V_{ext}^{\Gamma^{(n+1)}}(x,y) - V_{ext}^{\Gamma^{(n)}}(x,y)| \leq \delta \forall (x,y) \in \Omega^{(n)} \cup \Gamma^{(n)}$ seja satisfeita, isso irá aumentar o tempo gasto para resolver o sistema de equação (2.40) a cada vez que o domínio se expanda [11].



Figura 4.7: Diagrama de blocos do código computacional.

Inicialmente, foi implementado o método de Gauss-Seidel por apresentar uma menor consumo de memória e ser relativamente fácil a sua implementação. Contudo, esse método mostrou-se ineficiente para a ordem das matrizes geradas, devido ao tempo gasto para a convergência. Para a resolução da equação de Laplace, o número de iterações necessárias aumenta por um fator de quatro quando o número de nodos é quadruplicado. Ou seja, para uma malha de 41 x 41 e 161 x 161 este método gastou 3408 e 57.786 iterações. Devido a este problema, foi implementado o CG, contudo esse método apresentou problemas de instabilidade, pois como são utilizadas diversas configurações de elétrodos em um domínio espacial, as condições de contorno de tipo Dirichlet em cada eletrodo torna a matriz de coeficientes não simétrica. Logo foi implementado uma variação do CG denominado CGS que possibilita o método funcionar com matrizes não simétricas. Em relação ao método de Gauss-Seidel, o CGS necessitou de apenas 109 e 453 iterações, respectivamente. Por isso, optou-se pelo método CGS para a resolução dos sistemas algébricos gerados pela discretização da equação de Laplace. As iterações necessárias para a convergência dos métodos mencionados neste parágrafo podem ser encontrados em [55].

A distância entre o centro de dois eletrodos de polaridade oposta será denotado por d. A área de cada configuração (A_c) abrange a região definida entre as linhas que unem os vértices de cada configuração. Os vértices estão localizados no ponto médio de cada eletrodo externo. A área é assim definida para evitar a sobreposição quando é combinado duas ou mais configurações. A_c pode ser obtida pelas seguintes equações [11]:

$$A_{c} = \frac{(NEC - 1)}{2} d^{2} \sin\left(\frac{2\pi}{NEC - 1}\right);$$
(4.9)

$$A_c = \frac{(NEC)}{4} d^2 \cot\left(\frac{2\pi}{NEC - 1}\right). \tag{4.10}$$

• *NEC* é o número de eletrodos por célula.

A equação (4.9) é utilizada para a configuração de múltiplos ânodos e cátodos. Para os bipolos simples é utilizada a equação (4.10). Percebe-se nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, que somente uma parte dos eletrodos externos está dentro da região de interesse. As equações (4.11) e (4.12) são utilizadas para o cálculo da área dos eletrodos externos para a configuração em estudo. A equação (4.11) é utilizada para a configuração de múltiplos ânodos e cátodos. Para os bipolos simples é utilizada a equação (4.12).

$$A_e = \frac{(NEC - 1)}{2} z^2, (4.11)$$

$$A_e = \frac{(NEC - 2)}{2} z^2. (4.12)$$

O número de eletrodos por configuração é denotado por NEC. Desta forma, pode-se realizar o cálculo da área de cada célula (A_r) como sendo [11]:

$$A_r = A_c - A_e. aga{4.13}$$

Neste trabalho, a área efetiva \tilde{A}_{ef} é definida como sendo a região que apresenta o $|\vec{E}_{ext}| > 20\%$ do MAJ, onde MAJ é o valor máximo $|\vec{E}_{ext}|$ entre todas as configurações de elétrodos para uma mesma A_r . A área inefetiva \tilde{A}_{inef} é calculada como sendo a região onde o $|\vec{E}_{ext}| \leq 10\%$ do MAJ [11].

4.2 Resultados Numéricos

Nas seções seguintes serão mostrados e discutidos os resultados obtidos a partir das simulações numéricas da equação de Laplace. Nas seções 4.2.1 e 4.2.2 serão discutidos os resultados obtidos das configurações de bipolos simples, múltiplos ânodos e cátodos para um V_{ext} de 50V. Nessas seções serão analisadas principalmente o efeito do aumento de A_r na \tilde{A}_{ef} e \tilde{A}_{inef} . Finalmente, nas seções 4.2.3 e 4.2.4 serão discutidas principalmente a influência da variação da V_{ext} nas configurações de bipolos simples, múltiplos e cátodos. Serão utilizadas os seguintes valores de V_{ext} : 50, 75 e 100V.

4.2.1 Resultados Referentes aos Múltiplos Ânodos e Bipolos Simples

Geralmente, a comparação entre as configurações é realizada a partir da distância entre os eletrodos de polaridade oposta. Supõe-se o campo elétrico linear entre os eletrodos e a partir disso são montados os experimentos, essa não é a melhor forma para comparar as configurações [46]. Entretanto, é uma estimativa para o possível campo gerado entre os eletrodos ao longo da amostra. As Figuras 4.2 e 4.3 mostram que os arranjos de eletrodos são feitos a partir de polígonos regulares. Logo, para um mesmo d entre os eletrodos de polaridade oposta, nota-se distâncias distintas entre os eletrodos de mesma polaridade. Essas distâncias entre os eletrodos de mesma polaridade confere a cada configuração comportamentos diferentes. Como mencionado em [10], a área inefetiva irá aumentar com o aumento da distância entre os eletrodos de mesma polaridade. Acredita-se que este autor foi um dos primeiros a propor uma forma de comparação entre as configurações de eletrodos. Nos seus resultados não é levado em consideração a intensidade do campo elétrico a partir do qual o campo é considerado efetivo. A consideração de um determinado valor mostrar-se-á importante para os possíveis problemas encontrados nos experimentos [11].

As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostram a intensidade do campo elétrico para cada uma das sete configurações do grupo um e dois. Percebe-se, que ao manter a mesma A_r para cada uma delas, torna-se mais fácil a visualização de qual arranjo apresenta a maior \tilde{A}_{ef} e a menor \tilde{A}_{inef} . Como dito na seção 4.1.1, o campo elétrico é normalizado com respeito ao MAJ como sendo $|\vec{E}_{ext}|/MAJ$ e representado pelo gráfico de curvas de nível. Cada uma das faixas de cores corresponde ao intervalo onde $|\vec{E}_{ext}|$ varia como porcentagem de MAJ. Nota-se o surgimento de padrões em todas as configurações. As configurações de múltiplo ânodo concentram a \tilde{A}_{ef} dentro da região da célula e a \tilde{A}_{inef} estão dispostas nas arestas dos polígonos. Ao aumentar a distância entre os eletrodos de mesma polaridade, a \tilde{A}_{inef} expande-se do centro das arestas para dentro da célula. Esse comportamento está de acordo com [10]. Outro padrão interessante é o aumento do valor max $|\vec{E}_{ext}|$ com o acréscimo de ânodos [11].

Já as configurações Q e H concentram a \tilde{A}_{inef} na região central da célula e \tilde{A}_{ef} ocupa todo o resto da célula. Ao comparar os resultados apresentados nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 com os obtidos por [10], percebe-se uma similaridade para a \tilde{A}_{ef} do QMA e HMA com A_r de 1500 cm². Essa mesma similaridade não é obtida para os demais resultados. Essa discrepância aumenta com o aumento de d, devido a redução do $|\vec{E}_{ext}|$. Nota-se que o campo elétrico nos limites de cada célula podem ser diferentes de zero e a intensidade do campo elétrico nas bordas das configurações dependem das distâncias d entre os eletrodos de cargas opostas. Geralmente, são assumidas condições de contorno tais como condições de impermeabilidade, não reativo e não condutor [39][83]. Contudo, os resultados apresentados neste trabalho mostram que os contaminantes presentes na região a ser remediada podem migrar para fora desta, devido ao campo elétrico diferente de zero nas arestas de cada umas configurações [11].

As condições de contorno mencionadas anteriormente, nem sempre correspondem a realidade enfrentada pela remediação eletrocinética. A menos que seja utilizada barreiras físicas impermeáveis e não condutoras nas extremidades da área a ser remediada. Essas barreiras físicas podem aumentar o custo da tecnologia e provavelmente serão usadas em casos específicos. Tendo essa motivação, neste trabalho as condições de contorno são aproximadas por um algoritmo iterativo, que expande o domínio até que seja verificada



Figura 4.8: Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configurações de múltiplos ânodos e bipolos simples para uma área fixa de $A_r = 1500 \text{ cm}^2$



Figura 4.9: Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configurações de múltiplos ânodos e bipolos simples para uma área fixa de $A_r = 6300 \text{ cm}^2$



Figura 4.10: Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para uma área fixa de $A_r = 14300$ cm²

uma tolerância. Permitindo avaliar a intensidade do campo elétrico fora da região a ser remediada e estimar até o onde os íons podem migrar, devido a este campo elétrico [11].

A Figura 4.11 mostra os resultados referentes a \widetilde{A}_{ef} para cada uma das configurações. Percebe-se que cada arranjo de eletrodos apresenta um valor máximo de \widetilde{A}_{ef} para A_r diferentes. Logo, os espaçamentos entre os eletrodos de polaridade oposta, deveriam corresponder ao valor ótimo de cada configuração, para efetuar-se a comparação entre os arranjos de eletrodos em um mesmo sistema de remediação eletrocinética. Acredita-se que esses picos dependam da forma do eletrodo, suas dimensões e a diferença de potencial elétrico aplicado entre eles. Em termos absolutos, observa-se que o HMA e PMA apresentaram os maiores valores de \widetilde{A}_{ef} . Essas duas configurações apresentaram \widetilde{A}_{ef} de 3105 cm² e 2733 cm² para HMA e PMA, respectivamente [11].



Figura 4.11: Comparação dos perfis de \widetilde{A}_{ef} e \widetilde{A}_{ef}/A_r para todas as configurações de múltiplos ânodos e bipolos simples.

O cenário muda quando é analisado a área efetiva em porcentagem da área da célula \tilde{A}_{ef}/A_r na Figura 4.11. Em termos relativos, tem-se PMA com 0, 88 = 1190/1357 e QMA com 0, 87 = 1291/1482. Indicando, que para áreas menores seria mais eficiente esses dois arranjos de eletrodos. Conforme os resultados apresentados na Figura 4.12, três configurações apresentaram \tilde{A}_{inef} iguais a zero em termos absolutos: TMA para todo d \leq 36 cm, QMA para todos d \leq 29 cm e PMA para todo d \leq 26 cm. A Figura 4.12 mostra os resultados referentes a área inefetiva em porcentagem da área da célula \tilde{A}_{inef}/A_r . De todas as sete configurações estudadas nesta seção, apenas seis apresentaram \tilde{A}_{inef}/A_r menor do que \leq 0,05. Em termos relativos tem-se: Q1D para todo $A_r < 1500$ cm², Q para todo $A_r < 3410$ cm², TMA para todo ≤ 3499 cm², SMA para todo < 6298 cm², PMA para todo $A_r < 6179$ cm² e HMA para todo $A_r < 6195$ cm² [11].

São apresentados na Figura 4.13 os perfis do V_{ext} entre o bipolo simples e os bipolos presentes em cada uma das configurações. Desta forma, pode-se comparar a contribuição

de outros eletrodos, nos bipolos presentes em cada configuração. De forma geral, todos os perfis de V_{ext} são não lineares e somente para d = 40 cm, tem-se um perfil similar a um perfil linear. Pode-se concluir que o perfil V_{ext} será linear quando os eletrodos de polaridade oposta estiverem muito próximos. De todas as distâncias d entre eletrodos de polaridade oposta, aquelas que apresentaram os perfis mais distantes do perfil de um bipolo simples são: HMA, PMA, QMA e TMA. Nota-se que os perfis de V_{ext} daquelas 4 configurações afastam-se de um perfil de bipolo simples com o aumento da distância d[11].



Figura 4.12: comparação dos perfis de \tilde{A}_{inef} and \tilde{A}_{inef}/A_r para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples.

A Figura 4.13 mostra os perfis da $|\vec{E}_{ext}|$ gerados pelo bipolo simples e os bipolos de cada configuração. As configurações que apresentaram os maiores valores de $|\vec{E}_{ext}|$ perto do cátodo são os múltiplos ânodos na seguinte ordem decrescente: QMA, HMA, PMA e TMA. Como pode ser visto nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10, a linha que conecta os bipolos na configuração QMA passam pelos vértices dos eletrodos. Como o eletrodo neste trabalho possui seção axial quadrada, tem-se o efeito de borda. Esse efeito gera um campo elétrico externo mais intenso. Devido a esse efeito, o QMA apresenta o maior $|\vec{E}_{ext}|$ em relação aos outros bipolos múltiplo anodo. Entretanto, a diferença do $|\vec{E}_{ext}|$ apresentada pelo QMA, HMA, PMA e TMA tendem a diminuir com o aumento da distância d. Isso indica que para valores d maiores do que 120 cm o $|\vec{E}_{ext}|$ próximo ao cátodo deverá ser similar para todos os bipolos múltiplos ânodos. As configurações de bipolo simples possuem os menores $|\vec{E}_{ext}|$ quando comparados com os múltiplos ânodos, mas essa diferença entre os perfis tendem a aumentar com o aumento da distância $d \in o H$ tem o maior $|E_{ext}|$. Por outro lado, as configurações que geram o maior $|\vec{E}_{ext}|$ na região próxima ao ânodo são as configurações de bipolo simples na seguinte ordem decrescente: Q, H e Q1D. Os perfis destas últimas três configurações são semelhantes para as três distâncias d e a diferença entre os perfis tende a diminuir com o aumento de d [11].



Figura 4.13: Comparação dos perfis do $V_{ext}(x, y)$ (esquerda) e os perfis de intensidade do campo elétrico (direita) entre os bipolos simples e os bipolos de cada configuração de múltiplos ânodos, onde (x, y) são todos os pontos ao longo de uma linha que liga os elétrodos do bipolo

Apesar dos perfis apresentarem comportamentos diferentes entre os bipolos simples e bipolos múltiplos ânodos nas regiões próximas aos eletrodos, eles apresentam o mesmo perfil do $|\vec{E}_{ext}|$ na região entre eletrodos. Ao aumentar a distância d, a semelhança entre os perfis aumenta na região intermediária. Pode-se afirmar que o perfil do $|\vec{E}_{ext}|$ tende para valor constante com o aumento da distância d. Diante dos resultados apresentados até agora a configuração HMA destaca-se entre todos os outros arranjos. Considera-se que o arranjo de elétrodos ótima é aquela que apresenta a maior \tilde{A}_{ef} e a menor \tilde{A}_{inef} entre todas os arranjos possíveis. Com isso em mente, a Figura 4.14 apresenta o valor de $(\tilde{A}_{ef} - \tilde{A}_{inef})$ como função da distância d para cada uma das configurações de eletrodos. Ao analisar os resultados obtidos, constata-se que a configuração HMA apresenta o maior ponto de máximo. A Figura 4.14, mostra o valor de $(\tilde{A}_{ef} - \tilde{A}_{inef})/NEC$ como a função da distância d para cada uma das configurações. O QMA apresentou o maior ponto de máximo entre todas as configurações de eletrodos [11].



Figura 4.14: Comparação do $\widetilde{A}_{ef} - \widetilde{A}_{inef}$ (à esquerda) e $(\widetilde{A}_{ef} - \widetilde{A}_{inef})/NEC$ (à direita) entre todas as configurações de múltiplos ânodos e bipolos simples como função de d

4.2.2 Resultados Referentes aos Múltiplos Cátodos

Geralmente, a comparação entre as configurações é realizada a partir da distância entre os eletrodos de polaridade oposta. Supõe-se o campo elétrico linear entre os eletrodos e a partir disso são montados os experimentos, essa não é a melhor forma para comparar as configurações [46]. Entretanto, é uma estimativa para o possível campo gerado entre os eletrodos ao longo da amostra. Da mesma forma que os bipolos simples e múltiplos ânodos, a configuração de eletrodos de múltiplos cátodos possuem arranjos de eletrodos feitos a partir de polígonos regulares, como é apresentado na Figura 4.4. Logo, para um mesmo d entre os eletrodos de polaridade oposta, nota-se distâncias distintas entre os eletrodos de mesma polaridade. Espera-se que os múltiplos cátodos apresentem o mesmo comportamento dos múltiplos ânodos, ou seja, a área inefetiva irá aumentar com o aumento da distância entre os eletrodos de mesma polaridade [10]. Como mencionado na seção anterior, acredita-se que Alshawabkeh tenha sido um dos primeiros autores a propor uma forma de comparação de configurações de eletrodos. Contudo, o seu trabalho não apresenta resultados para os múltiplos cátodos. Nesta seção serão analisados os comportamentos das configurações de eletrodos de múltiplos cátodos e compara-los com os resultados obtidos para os múltiplos ânodos.

As Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 mostram a intensidade do campo elétrico para cada umas 4 configurações do grupo três. Da mesma forma que foi feito na seção anterior, mantemse a mesma A_r para cada uma delas, torna-se mais fácil a visualização de qual arranjo apresenta a maior \widetilde{A}_{ef} e a menor \widetilde{A}_{inef} . Como dito na seção 4.1.1, o campo elétrico é normalizado com respeito ao MAJ como sendo $|\vec{E}_{ext}|/MAJ$ e representado pelo gráfico de curvas de nível. Cada uma das faixas de cores corresponde ao intervalo onde $|E_{ext}|$ varia como porcentagem de MAJ. Nota-se o surgimento de padrões em todas as configurações. Percebe-se que para todas as configurações de múltiplos cátodos a \widetilde{A}_{ef} está concentrada dentro da região da célula e
a \widetilde{A}_{inef} estão dispostas nas arestas dos polígonos. Nota-se que os múltiplos cátodos apresentam o mesmo comportamento dos múltiplos ânodos, pois ao aumentar a distância entre os eletrodos de mesma polaridade, a A_{inef} expande-se do centro das arestas para dentro da célula. Esse comportamento está de acordo com [10]. Outro padrão interessante é o aumento do valor max $|\vec{E}_{ext}|$ com o acréscimo de cátodos [11]. Acreditava-se que esse acréscimo era devido ao aumento do número de ânodos, mas pode-se supor que ao adicionar-se mais eletrodos de polaridade oposta, irá provocar o aumento do valor max $|\vec{E}_{ext}|$.

Ao comparar os resultados apresentados nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 com os obtidos por [10], não é possível obter uma similaridade para a \tilde{A}_{ef} . Essa discrepância aumenta com o aumento de d, devido a redução do $|\vec{E}_{ext}|$. Da mesma forma que nos múltiplos ânodos, nota-se que o campo elétrico nos limites de cada célula podem ser diferentes de zero, principalmente para $A_r = 1500 cm^2$. Contudo, devido a instalação de cátodos nos vértices dos polígonos regulares, o campo elétrico tende a zero mais rapidamente nas extremidades dos múltiplos cátodos. Isso pode indicar que os contaminantes presentes na região a ser remediada podem continuar dentro desta região, por causa do campo elétrico ser muito baixo nas extremidades das célula. Entretanto, é possível que os contaminantes possam migrar para fora desta região de interesse para valores de d cada vez menores, devido ao campo elétrico diferente de zero nas arestas de cada uma das configurações [11].



Figura 4.15: Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configurações de elétrodos com múltiplos cátodos para uma área fixa de $A_r = 1500 \text{ cm}^2$

A Figura 4.18 mostra os resultados referentes a \tilde{A}_{ef} para cada uma das configurações de múltiplos cátodos. Nota-se, que cada um dos arranjos de eletrodos de múltiplos cátodos apresentam um valor máximo de \tilde{A}_{ef} para A_r diferentes. Acredita-se que os picos apresentados na Figura 4.18, dependam da forma dos eletrodos, suas dimensões e a diferença de potencial elétrico aplicado entre eles. Em termos absolutos, observa-se que o HMC e PMC apresentaram as maiores valores de \tilde{A}_{ef} . Essas duas configurações apresentaram \tilde{A}_{ef} de 2762 cm² e 2539 cm² para HMC e PMC, respectivamente. Ao comparar com os resultados obtidos para o HMA e PMA, em termos absolutos, observa-se que os valores de HMA e PMA apresentaram valores maiores de \tilde{A}_{ef} . Essas duas configurações apresentaram \tilde{A}_{ef} de 3105 cm² e 2733 cm² para HMA e PMA, respectivamente [11]. O cenário muda quando é analisado a área efetiva em porcentagem da área da célula \tilde{A}_{ef}/A_r na Figura 4.18. Em



Figura 4.16: Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configurações de elétrodos com múltiplos cátodos para uma área fixa de $A_r = 6300 \text{ cm}^2$

termos relativos, tem-se QMC com 0,89 = 1315/1482 e PMC com 0,88 = 1195/1357. Indicando, que para áreas menores seria mais eficiente esses dois arranjos de eletrodos. Contudo, ocorreu uma mudança dos valores relativos quando comparados com os múltiplos ânodos, pois para essas configurações percebe-se que o PMA e QMA apresentaram valores de 0,88 = 1190/1357 e 0,87 = 1291/1482, respectivamente [11].

Conforme os resultados apresentados na Figura 4.19, todas as configurações apresentaram \tilde{A}_{inef} iguais a zero em termos absolutos: TMC para todo d \leq 70 cm, QMC para todos d \leq 50 cm, PMC para todo d \leq 46 cm e HMC para todo d< 38 cm. A figura 4.19 mostra os resultados referentes a área inefetiva em porcentagem da área da célula \tilde{A}_{inef}/A_r . Todas as quatro configurações estudadas nesta seção apresentaram \tilde{A}_{inef}/A_r menor do que \leq 0,05. Em termos relativos tem-se: TMC para todo \leq 6215 cm², QMC



Figura 4.17: Intensidade do campo elétrico externo normalizado para todas as configurações de elétrodos com múltiplos cátodos para uma área fixa de $A_r = 14300 \text{ cm}^2$



Figura 4.18: Comparação dos perfis de \tilde{A}_{ef} e \tilde{A}_{ef}/A_r para todas as configurações de múltiplos cátodos.



Figura 4.19: Comparação dos perfis de \widetilde{A}_{inef} e \widetilde{A}_{inef}/A_r para todas as configurações de múltiplos cátodos.

para todo < 6298 cm², PMC para todo $A_r \leq 6179 \text{ cm}^2$ e HMC para todo $A_r \leq 6195 \text{ cm}^2$.

São apresentados na Figura 4.20 os perfis do V_{ext} entre o bipolo simples e os bipolos presentes em cada uma das configurações dos múltiplos cátodos. Desta forma, pode-se comparar a contribuição de outros eletrodos, nos bipolos presentes em cada configuração. De forma geral, todos os perfis de V_{ext} são não lineares e somente para d = 40 cm, tem-se um perfil similar a um perfil linear. Pode-se concluir que o perfil V_{ext} será linear quando os eletrodos de polaridade oposta estiverem muito próximos. Nota-se que que todas as configurações múltiplos cátodos apresentam uma similaridade com o perfil do bipolo. Percebe-se que para valores de d cada vez maiores, os perfis de V_{ext} aproximam-se de um perfil do bipolo.

A Figura 4.20 mostra os perfis da $|\vec{E}_{ext}|$ gerados pelo bipolo simples e os bipolos de cada configuração. As configurações múltiplos cátodos apresentaram os maiores valores de $|\vec{E}_{ext}|$ perto do ânodo na seguinte ordem decrescente: QMC, HMC, PMC e TMC. Como pode ser visto nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17, a linha que conecta os bipolos na configuração QMC passam pelos vértices dos eletrodos. Como o eletrodo neste trabalho possui seção axial quadrada, tem-se o efeito de borda. Esse efeito gera um campo elétrico externo mais intenso. Devido a esse efeito, o QMC apresenta o maior $|\vec{E}_{ext}|$ em relação aos outros bipolos múltiplo anodo. Entretanto, a diferença do $|\vec{E}_{ext}|$ apresentada pelo QMC, HMC, PMC e TMC tendem a diminuir com o aumento da distância d. Isso indica que para valores d maiores do que 120 cm o $|\vec{E}_{ext}|$ próximo ao ânodo deverá ser similar para todos os bipolos múltiplos cátodos.

Apesar dos perfis apresentarem comportamentos diferentes entre o bipolo e os múltiplos cátodos nas regiões próximas aos eletrodos, eles apresentam o mesmo perfil do $|\vec{E}_{ext}|$ na região entre eletrodos. Ao aumentar a distância d, a semelhança entre os perfis au-



Figura 4.20: Comparação dos perfis do $V_{ext}(x, y)$ (esquerda) e os perfis de intensidade do campo elétrico (direita) entre os bipolos simples e os bipolos de cada configuração com múltiplos cátodos, onde (x, y) são todos os pontos ao longo de uma linha que liga os elétrodos do bipolo

menta na região intermediária. Pode-se afirmar que o perfil do $|\tilde{E}_{ext}|$ tende para o perfil de um bipolo com o aumento da distância d. Diante dos resultados apresentados até agora a configuração HMC destaca-se entre todos os outros arranjos. Considera-se que o arranjo de elétrodos ótima é aquela que apresenta a maior \tilde{A}_{ef} e a menor \tilde{A}_{inef} entre todas os arranjos possíveis. Com isso em mente, a Figura 4.21 apresenta o valor de $(\tilde{A}_{ef} - \tilde{A}_{inef})$ como função da distância d para cada uma das configurações de eletrodos. Ao analisar os resultados obtidos, constata-se que a configuração HMC apresenta o maior ponto de máximo. A Figura 4.21, mostra o valor de $(\tilde{A}_{ef} - \tilde{A}_{inef})/NEC$ como a função da distância *d* para cada uma das configurações. O QMC apresentou o maior ponto de máximo entre todas as configurações de eletrodos. Entretanto, para distâncias acima de 70 cm a configuração TMC apresenta um valor de máximo em relação as outras três configurações.



Figura 4.21: Comparação do $\widetilde{A}_{ef} - \widetilde{A}_{inef}$ (à esquerda) e $(\widetilde{A}_{ef} - \widetilde{A}_{inef})/NEC$ (à direita) entre todas as configurações de múltiplos cátodos como função de d

4.2.3 Resultados Referentes aos Múltiplos Ânodos e Bipolos Simples para Diferentes Voltagens

Nas seções anteriores foi analisado o comportamento das configurações do grupo um e dois em relação ao aumento do valor de d. Entretanto, durante a remediação eletrocinética das regiões contaminadas, pode ser aplicado diversos valores de potenciais elétricos ou uma densidade de corrente elétrica entre os eletrodos de polaridade oposta, de tal forma a atender as exigências de cada aplicação especifica da técnica em estudo, tais como o aumento da área efetiva e a redução da área inefetiva. Assim o $|\vec{E}_{ext}|$ provocará o movimento do fluído intersticial e dos íons na região de interesse. Quando os contaminantes atingem os compartimentos dos eletrodos, eles podem ser removidos por bombeamento [64][70][86].

Desta forma, espera-se que o aumento do potencial elétrico possa otimizar o processo de remediação, pois o aumento do $|\vec{E}_{ext}|$ irá intensificar a eletromigração e eletro-osmose reduzindo o tempo de remediação eletrocinético como pode ser visto nas equações (2.19) e (2.20), devido ao aumento da taxa de extração ou remoção de cada uma das espécies químicas presentes na solução do solo [2][70][86]. Como pode ser visto na Figura 4.22, o aumento do potencial ocasiona a elevação do $|\vec{E}_{ext}|$ para todas as configurações de bipolos simples e múltiplos ânodos. Nota-se que os maiores valores de max $|\vec{E}_{ext}|$ em ordem decrescente são: HMA, PMA, QMA, TMA, H, Q e Q1D. Percebe-se, que ao manter a mesma A_r para cada uma das configurações estudadas nesta seção, torna-se mais fácil a visualização de qual arranjo apresenta o maior max $|\vec{E}_{ext}|$. Contudo, ao aumentar os valores de A_r para um mesmo potencial elétrico externo nota-se uma redução do valor de $|\vec{E}_{ext}|$ de forma não linear. Acredita-se que valores de A_r cada vez maiores o valor max $|\vec{E}_{ext}|$ tende para um valor constante.

A Figura 4.23 mostra os resultados referentes a \tilde{A}_{ef} para cada uma das configurações. Percebe-se que cada arranjo de eletrodos apresenta um valor máximo de \tilde{A}_{ef} para A_r e V_{ext} diferentes. Logo, percebe-se que os valores ótimos de cada configuração dependem dos parâmetros A_r e V_{ext} . Como dito na seção 4.1.1, o campo elétrico é normalizado com respeito ao MAJ para cada uma dos V_{ext} em estudo, como sendo $|\vec{E}_{ext}|/MAJ$. Em termos absolutos, observa-se que o HMA e PMA apresentaram os maiores valores de \tilde{A}_{ef} para todos os V_{ext} . Essas duas configurações apresentaram \tilde{A}_{ef} de 3105 cm² e 2733 cm² para HMA e PMA para $V_{ext} = 50$ V, respectivamente. Contudo, Essas duas configurações apresentaram \tilde{A}_{ef} com o aumento do V_{ext} . Todavia o $|\vec{E}_{ext}|/MAJ$ presente nesta área é mais intenso com o aumento do V_{ext} .

O cenário muda quando é analisado a área efetiva em porcentagem da área da célula \tilde{A}_{ef}/A_r na Figura 4.24. Em termos relativos, tem-se PMA com 0,88 = 1190/1357 e QMA com 0,87 = 1291/1482 para 50V. Em termos relativos, tem-se PMA com 0,88 = 1192/1357 e QMA com 0,87 = 1289/1482 para 100V Indicando, que para áreas menores seria mais eficiente esses dois arranjos de eletrodos. Ao aumentar o potencial V_{ext} de 50V para 100V para todas as sete configurações não é observado uma mudança significativa do valor de sua \tilde{A}_{ef}/A_r , isso indica que o aumento de V_{ext} não impacta significativamente neste valor como na \tilde{A}_{ef} .

Conforme os resultados apresentados na Figura 4.25, três configurações apresentaram \widetilde{A}_{inef} iguais a zero em termos absolutos: TMA para todo d< 53 cm, QMA para todos d \leq 29 cm e PMA para todo d \leq 26 cm para 50V. Para uma V_{ext} =100V apenas três configurações apresentaram \widetilde{A}_{inef} iguais a zero em termos absolutos: TMA para todo d \leq 53 cm, QMA para todo d \leq 53 cm, QMA para todos d \leq 29 cm e PMA para todo d \leq 26 cm. Logo, percebe-se que ao aumentar a diferença de potencial de 50V para 100V a configurações TMA reduziu significativamente a sua \widetilde{A}_{inef} quando comparado com as outras seis configurações em estudo. A Figura 4.26 mostra os resultados referentes a área inefetiva em porcentagem da área da célula \widetilde{A}_{inef}/A_r . De todas as sete configurações estudadas nesta seção, apenas seis apresentaram \widetilde{A}_{inef}/A_r menor do que \leq 0,05 para V_{ext} =50V. Em termos relativos tem-se: Q1D para todo $A_r < 1500$ cm², Q para todo $A_r < 3410$ cm², TMA para todo \leq 3499



Figura 4.22: Intensidade do campo elétrico externo para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para os potenciais de 50V, 75V e 100V.



Figura 4.23: Comparação dos perfis de \tilde{A}_{ef} para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para os potenciais de 50V, 75V e 100V.



Figura 4.24: Comparação dos perfis de \widetilde{A}_{ef}/A_r para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para os potenciais de 50V, 75V e 100V.

cm², QMA para todo < 6298 cm², PMA para todo $A_r < 6179$ cm² e HMA para todo $A_r < 6195$ cm². Ao elevar o V_{ext} de 50V para 100V tem-se: Q1D para todo $A_r < 1500$ cm², Q para todo $A_r < 3410$ cm², TMA para todo ≤ 3499 cm², QMA para todo < 6298 cm², PMA para todo $A_r < 4781$ cm² e HMA para todo $A_r < 6195$ cm². Nota-se somente uma variação para o PMA e isso pode ser devido a variação do ponto de máximo da \widetilde{A}_{ef} .



Figura 4.25: Comparação dos perfis de \tilde{A}_{inef} para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para os potenciais de 50V, 75V e 100V.



Figura 4.26: Comparação dos perfis de \widetilde{A}_{inef}/A_r para todas as configurações de elétrodos de múltiplos ânodos e bipolos simples para os potenciais de 50V, 75V e 100V.

4.2.4 Resultados Referentes aos Múltiplos Cátodos para Diferentes Voltagens

Como pode ser visto na Figura 4.27, o aumento do potencial ocasiona a elevação do $|\vec{E}_{ext}|$ para todas as configurações de múltiplos cátodos. Nota-se que os maiores valores de max $|\vec{E}_{ext}|$ em ordem decrescente são: HMC, PMC, QMC e TMC. Percebe-se, que ao manter a mesma A_r para cada uma das configurações estudadas nesta seção, torna-se mais fácil a visualização de qual arranjo apresenta o maior max $|\vec{E}_{ext}|$. Contudo, ao aumentar os valores de A_r para um mesmo potencial elétrico externo, nota-se uma redução do valor de $|\vec{E}_{ext}|$ de forma não linear. Acredita-se que para valores de A_r cada vez maiores o valor max $|\vec{E}_{ext}|$ tende para um valor constante. Logo, esse comportamento de redução do valor max $|\vec{E}_{ext}|$ é semelhante aos dos bipolos simples e múltiplos cátodos. Todavia os valores obtidos para o valor max $|\vec{E}_{ext}|$ é superior aos encontrados nas configurações dos bipolos simples e dos múltiplos ânodos.



Figura 4.27: Intensidade do campo elétrico externo para todas as configurações de elétrodos de múltiplos cátodos para os potenciais de 50V, 75V e 100V.

A Figura 4.28 mostra os resultados referentes a \widetilde{A}_{ef} para cada uma das configurações. Percebe-se que cada arranjo de eletrodos apresenta um valor máximo de \widetilde{A}_{ef} para A_r e V_{ext} diferentes. Logo, percebe-se que os valores ótimos de cada configuração dependem dos parâmetros A_r e V_{ext} . Como dito na seção 4.1.1, o campo elétrico é normalizado com respeito ao MAJ para cada uma dos V_{ext} em estudo, como sendo $|\vec{E}_{ext}|/MAJ$. Em termos absolutos, observa-se que o HMC e PMC apresentaram os maiores valores de \tilde{A}_{ef} para todos os V_{ext} . Essas duas configurações apresentaram \tilde{A}_{ef} de 2762 cm² e 2539 cm² para HMC e PMC para $V_{ext} = 50$ V, respectivamente. Contudo, essas duas configurações apresentaram a mesma \tilde{A}_{ef} de 2762 cm² e 2539 cm² para todos V_{ext} . Isso indica que a variação do V_{ext} não afeta na \tilde{A}_{ef} das configurações de múltiplos cátodos. Isso é vantagem em relação ao múltiplos ânodos, pois ao elevar-se o V_{ext} o $|\vec{E}_{ext}|$ irá aumentar para uma mesma A_r .



Figura 4.28: Comparação dos perfis de A_{ef} para todas as configurações de elétrodos de múltiplos cátodos para os potenciais de 50V, 75V e 100V.

O cenário muda quando é analisado a área efetiva em porcentagem da área da célula \widetilde{A}_{ef}/A_r na Figura 4.29. Em termos relativos, tem-se PMC com 0, 88 = 1195/1357 e QMC com 0, 89 = 1315/1482 para 50V. Em termos relativos, nota-se que esses valores mantem-se praticamente constantes com o aumento de V_{ext} de 50V para 100V. Verifica-se que os valores de \widetilde{A}_{ef}/A_r são invariáveis com o V_{ext} aplicado durante a remediação eletrocinética. Ao analisar as Figuras 4.28 e 4.29 os resultados obtidos da \widetilde{A}_{ef} e \widetilde{A}_{ef}/A_r reduzem somente com o aumento de A_r para todas as configurações de múltiplos cátodos. Afirma-se que os valores de \widetilde{A}_{ef}/A_r de PMC e QMC são mais indicados para áreas menores.



Figura 4.29: Comparação dos perfis de \widetilde{A}_{ef}/A_r para todas as configurações de elétrodos de múltiplos cátodos para os potenciais de 50V, 75V e 100V.

Conforme os resultados apresentados na Figura 4.30, todas as configurações apresentaram \tilde{A}_{inef} iguais a zero em termos absolutos: TMC para todo d< 70 cm, QMC para todos d \leq 50 cm, PMC para todo d \leq 46 cm e HMC para todos d < 38 cm para todas os V_{ext} . A Figura 4.31 mostra os resultados referentes a área inefetiva em porcentagem da área da célula \tilde{A}_{inef}/A_r . De todas as 4 configurações estudadas nesta seção, todas as quatro apresentaram \tilde{A}_{inef}/A_r menor do que \leq 0,05 para todos os V_{ext} . Em termos relativos tem-se: TMC para todo \leq 6215 cm², QMC para todo < 6298 cm², PMC para todo $A_r \leq 6179$ cm² e HMC para todo $A_r \leq 6195$ cm². Logo, as configurações múltiplos cátodos poderiam ser consideradas as melhores quando comparadas com os bipolos simples e múltiplos ânodos devido ao seu comportamento invariável com o aumento V_{ext} , ou seja a remediação eletrocinética poderia ser operada sob diversos V_{ext} sem que houvesse perda da \tilde{A}_{ef} .

Entretanto, até o momento foi analisado somente o efeito de V_{ext} e $|\vec{E}_{ext}|$ durante o funcionamento da técnica. Pode-se afirmar que esses resultados ainda não são suficientes para fornecer ao operador qual é a melhor configuração de eletrodos para um tratamento especifico. Note que a configuração múltiplo cátodo pode favorecer o surgimento da frente

básica na região de tratamento. Como discutido anteriormente, a frente básica favorece a precipitação de cátions. Devido a intensificação das reações químicas de adsorção e precipitação durante a remediação, o controle do pH para a manutenção da eficiência da técnica poderia aumentar os seus custos na remoção de metais pesados com carga elétrica positiva [33][70][86].



Figura 4.30: Comparação dos perfis de \tilde{A}_{inef} para todas as configurações de elétrodos de múltiplos cátodos para os potenciais de 50V, 75V e 100V.



Figura 4.31: Comparação dos perfis de \widetilde{A}_{inef}/A_r para todas as configurações de elétrodos de múltiplos cátodos para os potenciais de 50V, 75V e 100V.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

Diante dos resultados apresentados na remediação eletrocinética, percebe-se que a aplicação do potencial elétrico durante 152 horas, promoveu o deslocamento de Zn e Cd da zona 2 para as zonas 3 e 4, caracterizando um movimento em direção ao cátodo. No entanto, os valores encontrados para Zn e Cd após a remediação, ainda ficaram acima do valos de investigação conforme a Resolução CONAMA 420/2009. Portanto, o solo não pode ser considerado remediado ou descontaminado. Contudo, espera-se que ao aumentar o tempo do ensaio pode ocasionar uma maior redução daqueles metais pesados utilizados nos experimentos.

A aplicação do potencial elétrico favoreceu a redução do pH na região próxima ao ânodo. Os perfis de pH gerado no final das 152 horas apresentaram um padrão, com exceção do tratamento Zn III e IV. Percebeu-se um aumento do pH nas zonas 3-5 no tratamento Zn III. Isso pode ser um forte indicio de que a frente básica migrou para dentro da amostra. Todos os tratamentos que possuíram um aumento da concentração de Zn nas zonas 3 e 4 apresentaram um aumento do pH. Os solos contaminados com Cd não obtiveram uma migração de forma expressiva ao longo do solo. Como discutido neste trabalho, a corrente elétrica é transportada principalmente pelos íons que estão em maior concentração na solução do solo e apresentam a maior mobilidade iônica. É relatado na literatura que baixas concentrações dos íons e altas concentrações de H^+ na solução do solo reduz de forma expressiva a extração dos íons de interesse.

Como foi discutido no capítulo 2 desta dissertação, os minerais presentes nas frações granulométricas poderão afetar significativamente no desempenho desta tecnologia. Portanto, será interessante para trabalhos futuros realizar a análise mineralógica do solo antes da aplicação da remediação eletrocinética. Devido a utilização de solos retirados da natureza para aplicação desta técnica, pode-se ser feito a análise prévia dos metais e substâncias orgânicas presentes no solo antes da sua contaminação para a realização dos ensaios. Essas substâncias químicas podem competir com os metais pesados de interesse e dificultar a sua remoção ou até mesmo mudar a sua carga elétrica. Tendo o conhecimento destas substâncias químicas presentes nos solos, pode-se adequar o ensaio a ser realizado.

Constata-se que é difícil concluir qual é a melhor configuração para um sistema de remediação eletrocinética. Este ótimo dependerá também dos parâmetros que podem ser classificados em dois grupos, principalmente. O primeiro grupo engloba as características geoquímicas do solo e as propriedades físico-químicas dos poluentes. A contribuição desses dois parâmetros não foram consideradas neste estudo, pois foi resolvida a equação de Laplace para o calculo do campo elétrico externo. O segundo grupo contém os seguintes parâmetros: o material do eletrodo, o formato dos eletrodos, a distância entre os elétrodos, a diferença de potencial aplicada e o arranjo utilizado. Desta forma, o ótimo para um sistema de remediação eletrocinético depende de uma técnica de otimização multivariável [11].

Contudo, pode-se concluir a partir dos resultados obtidos deste trabalho que a área efetiva depende da distância d entre o cátodo e ânodo. Para uma determinada distância d, uma configuração pode ser mais eficiente, mas em outro d ela deixa de ser. Como não existe uma única configuração com a maior área efetiva para todos os espaçamentos de elétrodos, recomenda-se realizar simulações com antecedência para fazer uma boa escolha de qual configuração utilizar em uma aplicação específica. Essas simulações seriam menos custosas e consumiram menos recursos quando comparados com os testes experimentais [11].

Percebeu-se que as configurações múltiplos cátodos diferem-se das configurações múltiplos ânodos e bipolos simples, pois os valores obtidos das suas \widetilde{A}_{ef} e \widetilde{A}_{inef} foram constantes para todos os valores de V_{ext} utilizados neste trabalho. Isso poderia indicar que a configuração de múltiplos cátodos seriam mais eficientes na remoção dos contaminantes em uma determinada região contaminada. Contudo, como as características geoquímica do solo e as propriedades físico-químicas dos poluentes não foram levadas em consideração, não pode-se concluir que as configurações múltiplos cátodos seriam mais eficientes que as bipolos simples e múltiplos ânodos. Note que ao possuir mais cátodos, elas podem intensificar a frente básica e causar a precipitação dos cátions metálicos, devido a elevação do pH ao longo da região de interesse.

O perfil do potencial elétrico é não linear para todas as configurações estudas, pode-se afirmar que este perfil irá ser linear quando os elétrodos de polaridade oposta estiverem
muito próximos. Outro resultado interessante é que a intensidade do campo elétrico apresenta grandes variações nas regiões próximas aos elétrodos. Na região próxima ao cátodo e ânodo as configurações múltiplo e bipolo simples apresentaram as maiores variações, respectivamente. Percebeu-se que as configurações de bipolos simples e múltiplos ânodos tendem para um valor constante na região compreendida entre os elétrodos para distâncias d cada vez maiores [11]. Em contrapartida, as configurações de múltiplos cátodos tendem para o perfil de um dipolo para distâncias d cada vez maiores.

Contudo, até o momento foram realizadas simulações para uma única célula, como pode ser visto nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4. Em trabalhos futuros será realizada a combinação das configurações de múltiplos cátodos e ânodos, ou seja combinando o HMA com o TMC, PMC, HMC e QMC. Depois será realizada a combinação das outras configurações de múltiplos ânodos com os múltiplos cátodos e vice-versa, inserindo o múltiplos cátodos dentro dos múltiplos ânodos utilizando a distância d ótima para os múltiplos cátodos como ponto de partida e aumentando a distância d da configuração externa. Esse estudo irá indicar se é melhor combinar as configurações múltiplos ânodos e cátodos para a descontaminação de uma determinada área contaminada ou replicar as configurações presentes nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 para a remediação de uma determinada área.

Referências

- ACAR, Y. B., ALSHAWABKEH, A. N. Electrokinetic remediation. i: pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite. *Journal of Geotechnkal Engineering vol.122* (1996), p. 173–185.
- [2] ACAR, Y. B., ALSHAWABKEH, A. N., PARKER, R. A. Theoretical and experimental modeling of multi-species transport in soils under electric fields. Relatório Técnico EPA/600/R-97/054, Electrokinetics, Inc., September 1997.
- [3] ALBORES, A. F., CID, B. P., GOMEZ, E. F., LOPEZ, E. F. Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. *Analyst vol.125* (2000), p. 1353–1357.
- [4] ALLOWAY, B. J. *Heavy Metal in Soils*. Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman Hall, 1995, cap. General Principle: introduction, p. 719.
- [5] ALSHAWABKEH, A. N., ACAR, Y. Electrokinetic remediation. ii: Theoretical model. Journal of Geotechnical Engineering vol.122 (1996), p. 186–196.
- [6] ALSHAWABKEH, A. N., ALSHAWABKEH, I. D., BAEK, K., PAZ-GARCIA, J. M. A generalized model for transport of contaminants in soil by electric fields. *Journal of Environmental Science and Health Vol.*47 (2012), p. 308–318.
- [7] ALSHAWABKEH, A. N., BRICKA, R. M., GENT, D. B. Pilot-scale electrokinetic cleanup of lead-contaminated soils. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* (2005), p. 283–291.
- [8] ALSHAWABKEH, A. N., SHEAHAN, T. C., WU, X. Coupling of electrochemical and mechanical processes in soils under dc fields. *Mechanics of Materials* (2004), p. 453–465.
- [9] ALSHAWABKEH, A. N., YEUNG, A. T., BRICKA, M. R. Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction. *Journal of Environmental Engineering* (1999), p. 27–35.
- [10] ALSHAWABKEH, N., GALE, R., OZSU-ACAR, E., BRICKA, R. Optimization of 2-d electrode configuration for electrokinetic remediation. *Journal of soil contamination* vol.8 (1999), p. 617–635.
- [11] ALVAREZ, G. B., BENTO, N. J. S., NEVES, T. A., SANTOS, F. S., SILVA, G. C., SOUSA, P. A numerical study on influence of electrode arrangements in electrokinetic remediation technique. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (aceito(2017)).
- [12] BERTONI, H., NETO, F. J. Conservação do Solo. Icone, 2005.

- [13] BOHNEN, H., MEURER, E. J., BISSANI, C. A. Fundamentos de Química do Solo. Genesis, Porto Alegre, 2000, cap. Solos Ácidos e Solos Afestados por Sais, p. 174.
- [14] BOTELHO, M. R., PINTO, L. F. S., LIMA, A. C. R., NUNES, M. R. Caracterização e classificação de solos com horizontes subsuperficiais escuros derivados de rochas graníticas no escudo sul-rio-grandense. *Rev. Bras. Ciênc. Solo [online] vol.38*, n.4 (2014), p. 1066–1076.
- [15] BRICALLI, L. L., QUEIROZ NETO, J. P. Caracterização morfológica e pedológica de uma depressão (serra-es-brasil). Soc. Nat. [online] vol.27, n.2 (2015), p. 309–325.
- [16] BURAK, D. L., PASSOS, R. R., ANDRADE, F. V. Variabilidade espacial de atributos químicos do solo sob cafeeiro conilon: relação com textura, matéria orgânica e relevo. *Bragantia [online] vol.71*, n.4 (2012), p. 538–547.
- [17] CAMPOS, M. C. C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. Ambiência Guarapuava (PR) vol.6, n.3 (2010), p. 547–565.
- [18] CARLOS, F. S., MARAFON, A. J., ANDREAZZA, R., ANGHINONI, I., TEDESCO, M. J., CAMARGO, F. A. O. Alterações eletroquímicas e dinâmica de nutrientes na solução do solo em arroz irrigado com lixiviado industurial tratado. *Rev. Bras. Ciênc. Solo [online] vol.39*, n.2 (2015), p. 466–474.
- [19] CASARINI, D. C. P. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de são paulo. Relatório Técnico, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 2001.
- [20] CHAVES, R. Q., CORREA, G. F. Micronutrientes no sistema solo pinus caribaea morelet em plantios apresentando amarelecimento das acículas e morte de plantas. *Rev. Árvore [online] vol.27*, n.6 (2003), p. 769–778.
- [21] CHOI, Y. S., LUI, R. A mathematical model for the electrokinetic remediation of contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials vol.*44 (1995)), p. 61–75.
- [22] CLAESSEN, M., BARRETO, W., PAULA, J., DUARTE, M. Manual de Métodos de Análise de Solo. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ), 1997.
- [23] CONAMA. RESOLUÇÃO N 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009. Publicado no DOU nº 249, 2009.
- [24] CORINGA, J. E. S. Fracionamento Geoquímico de Metais em Sedimentos e Avaliação da Qualidade da Água do Rio Bento Gomes, Pantanal de Poconé, Mato Grosso. PhD thesis, Universidade Estadual Paulista, 2014.
- [25] COSTA, C. N., MEURER, E. J., BISSANI, C. A., TEDESCO, M. J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. *Cienc. Rural [online] vol.37*, n.5 (2007), p. 1323–1328.
- [26] CUMINATO, J. A., MENEGUETTE, M. J. Discretização de Equações Diferenciais Parciais, 1 ed. Coleção Matemática Aplicada. Sociedade Brasileira de Matemática, Rio de Janeiro, 2013.

- [27] DANIELLE, M. R., LÚCIA, H. P. N., MÁRCIA, M. M., GISLAINE, P. L., FÁBIO, P. P. Substâncias húmicas do solo cultivado com plantas de cobertura em rotação com milho e soja. *Rev. Ciênc. Agron. [online] vol.48*, n.2 (2017), p. 221–230.
- [28] FAULKNER, D. W. S. Electrokinetics and Iron Precipitation for Ground Engineering and Metal Removal. PhD thesis, The University of Brighton, 2010.
- [29] FONTES, M. P. F., ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.) [online] vol.63*, n.6 (2006), p. 589–608.
- [30] FONTES, M. P. F., CAMARGO, O. A., SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Sci. Agric. [online] vol.58*, n.3 (2001), p. 627–646.
- [31] GABRIELI, L., A. A. N. Influence of boundary conditions on transient excess pore pressure during electrokinetic applications in soils. *Journal of Applied Electrochemis*try (2010)), p. 1113–1121.
- [32] GENT, D. B., BRICKA, R. M., ALSHAWABKEH, A. N., LARSON, S. L., FABIAN, G., GRANADE, S. Bench- and field-scale evaluation of chromium and cadmium extraction by electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials* (2004), p. 53–62.
- [33] GENT, D. B., WANI, A., ALSHAWABKEH, A. N. Experimental design for one dimensional electrolytic reactive barrier for remediation of munition constituent in groundwater. *Electrochim. Acta* (2012).
- [34] GLEYZES, C., TELLIER, S., ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry vol.21* (2002), p. 451–467.
- [35] GOMIDE, P. H. O., SILVA, M. L. N., SOARES, C. R. F. S. Atributos físicos, químicos e biológicos do solo em ambientes de voçorocas no município de lavras mg. *Rev. Bras. Ciênc. Solo [online] vol.35*, n.2 (2011), p. 567–577.
- [36] GUARACHO, V. V. Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinaria. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- [37] HLAVAY, J., PROHASKA, T., WEISZ, M., WENZEL, W. W., STINGEDER, G. J. Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions (iupac technical report). Relatório Técnico, Pure and Applied Chemistry, 2004.
- [38] HUWEG, A. F. S. Modelling of Electrokinetic Phenomena in Soils. PhD thesis, University of Southern Queensland, 2013.
- [39] JACOBS, R., PROBSTEIN, R. Two-dimensional modeling of electroremediation. AI-ChE Journal vol.42 (1996), p. 1685–1696.
- [40] JACQUES, R. J. S., BENTO, F. M., ANTONIOLLI, Z. I., CAMARGO, F. A. O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. *Cienc. Rural [online] vol.37*, n.4 (2007), p. 1192–1201.

- [41] JEON, E. K., JUNG, M., J., KIM, W. S., KO, S. H., BAEK, K. In situ electrokinetic remediation of as-, cu-,and pb-contaminated paddy soil using hexagonal electrode configuration: a full scale study. *Environ. Sci. Pollut. Res. vol.22* (2015), p. 711–720.
- [42] KIEKENS, L. Heavy Metal in Soils. Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman Hall, 1995, cap. Individual Elements: Zinc., p. 719.
- [43] KIM, B. K., PARK, G. Y., JEON, E. K., JUNG, J. M., JUNG, H. B., KO, S. H., BAEK, K. Field application of in situ electrokinetic remediation for as-, cu-, and pb-contaminated paddy soil. *Water Air Soil Pollut. vol.224* (2013), p. 1698–1708.
- [44] KIM, D., YOO, J., HWANG, B., YANG, J., BAEK, K. Environmental assessment on electrokinetic remediation of multimetal-contaminated site: a case study. *Environ. Sci. Pollut. Res. vol.21* (2014), p. 6751–6758.
- [45] KIM, D. H., JO, S. U., CHOI, J. H., YANG, J. S., BAEK, K. Hexagonal two dimensional electrokinetic systems for restoration of saline agricultural lands: A pilot study. *Chemical Engineering Journal* (2012), p. 110–121.
- [46] KIM, W., JEON, E., JUNG, J., JUNG, H., KO, S., SEO, C., BAEK, K. Field application of electrokinetic remediation for multi-metal contaminated paddy soil using two-dimensional electrode configuration. *Environ. Sci. Pollut. Res. vol.21* (2014), p. 4482–4491.
- [47] KIM, W. S., PARK, G. Y., KIM, D. H., JUNG, H. B., KO, S. H., K., B. In situ field scale electrokinetic remediation of multi-metals contaminated paddy soil: Influence of electrode configuration. *Electrochimica Acta vol.86* (2012), p. 89–95.
- [48] KIMA, D. H., RYIA, B. G., PARKA, S. W., SEOA, C. I., BAEK, K. Electrokinetic remediation of zn and ni-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials vol.165* (2009), p. 501–505.
- [49] KLAMT, E., MEURER, E. J. Fundamentos de Química do Solo. Genesis, Porto Alegre, 2000, cap. Composição da Fase sólida Mineral do Solo, p. 174.
- [50] KÄMPF, N., CURI, N. Pedologia. SBCS, Viçosa, MG, 2012, cap. Conceito de Solo e sua Evolução Histórica, p. 343.
- [51] LEVEQUE, R. J. Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems, 1 edition ed. Siam, 2007.
- [52] LI, S. Coupled Electric and Transport Phenomena in Porous Media. PhD thesis, Margot Stoete, Faculty of Geosciences, Utrecht University, 2014.
- [53] LÓPEZ, R. L. V. Remediación eletrocinética de suelos de baja permeabilidad contaminados con compuestos orgánicos hidrófobos. PhD thesis, Universidad de Castilla la Mancha, 2013.
- [54] MASCIA, M., PALMAS, S., POLCARO, A. M., VACCA, A., MUNTONI, A. Experimental study and mathematical model on remediation of cd spiked kaolinite by electrokinetics. *Electrochimica Acta vol.52* (2007), p. 3360–3365.

- [55] MAZUMDER, S. Numerical Methods for Partial Differential Equations: Finite Difference and Finite Volume Methods. Elsevier Inc., 2015.
- [56] MEURER, E. J. Fundamentos de Química do Solo. Genesis, Porto Alegre, 2000, cap. Introdução à Ciência do Solo, p. 174.
- [57] MEURER, E. J. Fundamentos de Química do Solo. Genesis, Porto Alegre, 2000, cap. Poluentes do Solo e do Ambiente, p. 174.
- [58] MEURER, E. J., ANGHINONI, I. Fundamentos de Química do Solo. Genesis, Porto Alegre, 2000, cap. A Solução do Solo, p. 174.
- [59] MEURER, E. J., BISSANI, C. A., SELBACH, P. A. Fundamentos de Química do Solo. Genesis, Porto Alegre, 2000, cap. Poluente do solo e do Ambiente, p. 174.
- [60] MEURER, E. J., RHENHEIMER, D., BISSANI, C. A. Fundamentos de Química do Solo. Genesis, Porto Alegre, 2000, cap. Fenômenos de Superfície, p. 174.
- [61] OLIVEIRA, B. O. S., TUCCI, C. A. F., NEVES JUNIOR, A. F., SANTOS, A. A. Avaliação dos solos e das águas nas áreas de influência de disposição de resíduos sólidos urbanos de humaitá, amazonas. *Eng. Sanit. Ambient. [online] vol.21* (2016), p. 593–601.
- [62] OSWALDO, J. V. F., LIATAR, G. C., JORGE, A. Q., OSCAR, Y. K., RAUL, B. P., ROBERTO, M. A., LUCIA, C. C. B., MÁRCIO, E. L. Diagnóstico e reabilitação agroambiental de trecho de bacia hidrográfica por sensoriamento remoto e turbidez da água. *Pesq. Agropec. Bras. [online] vol.51*, n.9 (2016), p. 1099–1109.
- [63] OUHADI, V. R., YONG, R. N., SHARIATMADARI, N., SAEIDIJAM, S., GOODARZIA, A. R., SAFARI-ZANJANIA, M. Impact of carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolinite soil by the electrokinetic soil remediation method. *Journal of Hazardous Materials vol.173* (2010), p. 87–94.
- [64] OYANADER, M. A. Physicochemical and hydrodynamics aspects of electrokinetics in soil remediation. PhD thesis, The Florida State University College of Engineering, 2004.
- [65] OYANADER, M. A., ARCE, P., DZURIK, A. Avoiding pitfalls in electrokinetic remediation: Robust design and operation criteria based on first principles for maximizing performance in a rectangular geometry. *Electrophoresis vol.24* (2003), p. 3457–3466.
- [66] PAGE, M., PAGE, C. Electroremediation of contaminated soils. J. Environ. Eng. vol.128 (2002), p. 208–219.
- [67] PAULA, A. M., CLÁUDIO, R. F. S., SIQUEIRA, J. O. Biomassa, atividade microbiana e fungos micorrízicos em solo de "landfarming"de resíduos petroquímicos. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient. [online] vol.10* (2006), p. 448–455.
- [68] PEDRAZZOLI, C. D. Remediação eletrocinética de chumbo em resíduos industriais. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- [69] REDDY, K. R. Technical challenges to in-situ remediation of polluted sites. Geotech. Geol. Eng. vol.28 (2010), p. 211–221.

- [70] REDDY, K. R., CAMESELLE, C. Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater. Wiley, 2009, cap. Overview of Electrochemical Remediation Technologies, p. 719.
- [71] REDDY, K. R., XUB, C. Y., CHINTHAMREDDY, S. Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. *Journal of Hazardous Materials* (2001), p. 279–296.
- [72] RIBEIRO-FILHO, M. R., SIQUEIRA, J. O., CURI, N., SIMAO, J. B. P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *Rev. Bras. Ciênc. Solo [online] vol.25*, n.2 (2001), p. 495–507.
- [73] RODRÍGUEZ-MAROTO, J. M., VEREDA-ALONSO, C. Electrochemical Remediation Tecnologies for polluted soils, sediments and groundwater. Wiley, 2009, cap. Electrokinetic Modeling of Heavy Metals, p. 719.
- [74] ROSA-PÉREZ, D. A., TEUTLI-LEÓN, M. M. M., RAMÉREZ-ISLAS, M. E. Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. *Rev. Int. Contam. Ambient* (2007), p. 129–138.
- [75] SAHUQUILLO, A., LÓPEZ-SÁNCHES, J. F., RUBIO, R., RAURET, G., THOMAS, R. P., DAVIDSON, C. M., URE, A. Use of certified reference material for extractable trace metals to asses sources of uncertainty in the bcr three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chemical Acta vol.382* (1999), p. 317–327.
- [76] SARAHNEY, H., WANG, J., ALSHAWABKEH, A. Electrokinetic process for removing cu, cr, and as from cca-treated wood. *Environmental engineering science vol.22*, n.5 (2005), p. 642–650.
- [77] SILVA, L. S., CAMARGO, F. A. O., CERETTA, C. A. Fundamentos de Química do Solo. Genesis, Porto Alegre, 2000, cap. Composição da Fase Sólida Orgânica do Solo, p. 174.
- [78] SILVA, P. H. M., POGGIANI, F., SILVA, A. A., NETO, I. P., PAULA, R. C. Mortalidade, crescimento e solução do solo em eucalipto com aplicação de fertilizante de liberação lenta. *Cerne [online] vol.21*, n.3 (2015), p. 473–481.
- [79] SOUZA, T. R., BARDIVIESSO, D. M., ANDRADE, T. F., VILLAS BOAS, R. L. Nutrientes no solo e na solução do solo na citricultura fertirrigada por gotejamento. *Eng. Agríc. [online] vol.35*, n.3 (2015), p. 484–493.
- [80] TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C., BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry vol.51*, n.7 (1979).
- [81] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. METHOD 3051A.
- [82] URE, A., QUEVAULILLER, P. M., MUNTAU, H., GRIEINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of the improvemente and harminzation of extraction techniques undertaken under the auspices of the bcr of the commission of the european communities. *Intern. J. Enviton. Anal. Chem. vol.51* (1993), p. 135–151.

- [83] VEREDA-ALONSO, C., RODRIGUEZ-MAROTO, J. Two-dimensional model for soil electrokinetic remediation of heavy metals application to a copper spiked kaolin. *Chemosphere vol.54* (2004), p. 895–903.
- [84] VIRKUTYTE, J., M., S., LATOSTENMAA, P. Electrokinetic soil remediation critical overview. The Science of the Total Environment vol.289 (2002), p. 97–121.
- [85] WEBER, O. L. S., CHITOLINA, J. C., CAMARGO, O. A., ALLEONI, L. F. Cargas elétricas estruturais e variáveis de solos tropicais altamente intemperizados. *Rev. Bras. Ciênc. Solo [online] vol.29*, n.6 (2005), p. 867–873.
- [86] YALCIN, A. B., ALSHAWABKEH, A. N. Principles of electrokinetic remediation. Environmental Science Technology Vol.27, n.13 (1993), p. 2638–2647.
- [87] ZHOU, D. M., DENG, C. F., CANG, L., ALSHAWABKEH, A. N. Electrokinetic remediation of a cu–zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte ph. *Chemosphere vol.61* (2005), p. 519–527.
- [88] ZUCOLOTO, M., SOUZA LIMA, J. S., COELHO, R. I., QUARTEZANI, W. Z. Variabilidade espacial das frações granulométricas e da produção de bananeira 'prata anã'. *Idesia [online] vol.29*, n.2 (2011), p. 47–52.