

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2016/2017

APLICAÇÃO DE ELETRO-REABILITAÇÃO A SOLOS CONTAMINADOS COM TRICLOROETILENO

JOANA RAQUEL COSTA LIMA

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri: Cidália Maria de Sousa Botelho
do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto

Orientador académico: Maria Cristina da Costa Vila
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto

Coorientador académico: António Manuel Antunes Fiúza
Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Setembro de 2017

In the middle of difficulty lies opportunity.

Albert Einstein

Agradecimentos

Para a realização desta dissertação foram várias as pessoas que contribuíram para que este projeto se realizasse. Assim, quero agradecer a todos aqueles que contribuíram de alguma forma.

À professora Maria Cristina Vila e ao Professor António Fiúza por terem proposto este tema. Em especial à professora Maria Cristina Vila por todos os ensinamentos e ajuda dada ao longo deste projeto e escrita desta dissertação, tendo-se mostrado disponível para quaisquer dúvidas que surgissem.

À professora Patrícia Leitão por toda a ajuda dada nos procedimentos laboratoriais e pelo seu pensamento rigoroso, que fizeram-me questionar e entender todos os passos executados ao longo deste trabalho.

Um agradecimento especial à minha família e amigos que me acompanharam ao longo destes cinco anos, que me apoiaram em todos os momentos, nos bons e nos maus, pela paciência e pelo encorajamento prestado e por acreditarem em mim. E em especial à minha mãe, por fazer de mim a pessoa que sou hoje.

Resumo

A eletro-reabilitação é uma tecnologia in-situ aplicada a solos contaminados, onde podem estar presentes contaminantes orgânicos ou inorgânicos. Esta tecnologia consiste na aplicação de uma corrente de baixa densidade à matriz contaminada, entre dois elétrodos. Os contaminantes são assim transportados da matriz do solo para os elétrodos por vários mecanismos, como eletromigração, eletroforese e eletro-osmose.

Ao longo deste trabalho foi estudado o processo de funcionamento desta tecnologia de reabilitação de solos, bem como apresentadas algumas tecnologias que podem ser combinadas com a eletro-reabilitação, de forma a melhorar a eficiência desta.

Esta dissertação teve como principal objetivo a avaliação da eficiência da tecnologia da eletrocinética para a reabilitação de dois solos distintos, contaminados com tricloroetileno, de forma à posterior reutilização dos solos para atividades agrícolas.

Foram realizados quatro ensaios de eletrocinética, dois para um solo granítico e dois para um solo agrícola; em cada um dos solos foi realizado um ensaio sem aplicação de corrente elétrica, servindo como o teste controlo e um ensaio onde foi aplicada uma corrente elétrica de 15V. Estes ensaios foram realizados numa célula eletrocinética fabricada pela *Fisher Scientific*, em que para tal foram escolhidos dois elétrodos, um de grafite, que serviu como ânodo e um de aço, servindo de cátodo, sendo que o eletrólito selecionado para este trabalho foi a água destilada.

Os resultados experimentais obtidos mostraram que as percentagens de remoção de TCE dos solos e que ficaram retidas nos reservatórios dos eletrólitos no final de cada ensaio foram, 42% para o solo granítico e 58% para o solo agrícola, sendo estas aceitáveis para esta tecnologia de reabilitação, tendo em conta outros estudos realizados. No entanto, verificaram-se que os valores máximos atingidos nestes ensaios ocorreram após 5 dias e 14 dias de ensaio, respetivamente, para o solo granítico e para o solo agrícola. Também se verificou que no ensaio do solo agrícola, o movimento do TCE foi do ânodo para o cátodo, enquanto no ensaio do solo granítico foi no sentido inverso, onde este ultimo não está de acordo com a literatura.

Abstract

Electro-rehabilitation is an in-situ technology applicable to contaminated soils where organic or inorganic contaminants may be present. This technology consists in the application of a low-density current to the contaminated matrix between two electrodes. The contaminants are thus transported from the soil matrix to the electrodes by various mechanisms, such as electromigration, electrophoresis and electro-osmosis.

Throughout this work the process of this soil rehabilitation technology was studied, as well as presented some technologies that can be combined with the electro-rehabilitation, to improve its efficiency.

This dissertation has for main goal the evaluation of the efficiency of the electrokinetics technology for the rehabilitation of two distinct soils, contaminated with trichlorethylene, in order to reuse it for agricultural activities.

Four electrokinetic tests were carried out, two for a granitic soil and two for a agricultural soil in each of the soils; one test was carried out without electric current, serving as the control test and one test where 15V of electric current were applied. These tests were performed using an electrokinetic cell manufactured by *Fisher Scientific*, in which two electrodes were chosen, one of graphite, which served as an anode and one of steel, serving as cathode, and the electrolyte selected for this work was the distilled water.

The experimental results showed that the percentages of TCE removals from soils that were retained in the electrolyte reservoirs at the end of each test were 42% for granitic soil and 58% for agricultural soil, which are acceptable for this rehabilitation technology, considering other studies. However, it was found that the maximum values reached in these trials occurred after 5 days and 14 days of testing respectively for the granitic soil and for the agricultural soil. It was also verified that in the agricultural soil test, the movement of the TCE was from the anode to the cathode, whereas in the granitic soil test it was in the opposite direction, where the latter is not according to the literature.

Abreviaturas

APA	Agencia Portuguesa do Ambiente
BRP	Barreiras Reativas Permeáveis
CEC	Cationic Exchangable Capacity
COCs	Compostos Orgânicos Clorados
CMC	Concentração Crítica Micelar
CVOCs	Compostos Orgânicos Clorados Voláteis
DNAPL	Fase Líquida Não-Aquosa Densa
ENZI	Ferro Elementar Nano-Particulado Emulsificado
EPA	US Environmental Protection Agency
HCB	Hexaclorobenzeno
IC	Carbono Inorgânico
PAHs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
TC	Carbono Total
TCE	Tricloroetileno
TOC	Carbono Orgânico Total

Índice

1- Introdução.....	1
1.1- Objetivos.....	3
1.2- Organização da Tese.....	3
2- Estado de Arte	6
2.1- Solo.....	6
2.2- Remediação de Áreas Contaminadas.....	6
2.3- Eletro-reabilitação.....	7
2.4- Mecanismos de transporte de contaminantes	8
2.4.1- Eletro-migração	9
2.4.2- Eletro-osmose	10
2.4.3- Eletro-forese	12
2.4.4- Difusão	12
2.4.5- Eletrólise	13
2.5- Célula eletrocinética.....	14
2.6- Vantagens e Desvantagens	16
2.7- Contaminante em estudo: TCE	16
2.7.1- Adsorção do TCE no solo.....	18
2.8- Agentes solubilizantes	20
2.9- Tecnologias Combinadas.....	22
2.9.1- Oxidação/redução	23
2.9.2- Barreiras reativas permeáveis.....	23
2.9.3- Bio Eletro-reabilitação.....	24
2.9.4- Ferro elementar	25
2.9.5- Processo Lasagna.....	25
2.9.6- Fito-reabilitação.....	26
2.10- Legislação Nacional sobre contaminação de solos.....	26
3- Materiais e Metodologias.....	29
3.1- Caracterização do solo.....	29

3.1.1- Caraterização Granulométrica.....	29
3.1.2- Caraterização química.....	30
3.1.3- Caraterização Física.....	31
3.2- Contaminante.....	34
3.3- Determinação das retas de calibração do TCE.....	34
3.4- Curva Isotérmica de Equilíbrio de Adsorção do TCE ao solo.....	34
3.5- Ensaio Eletrocinéticos.....	35
3.5.1- Ensaio zero sem aplicação de corrente elétrica.....	36
3.5.2- Ensaio com voltagem aplicada a cada um dos solos.....	37
4- Resultados.....	40
4.1- Caraterização do solo.....	40
4.1.1- Caraterização Granulométrica.....	40
4.1.2- Caraterização Química.....	41
4.1.3- Caraterização Física.....	42
4.2- Curva Isotérmica de Equilíbrio de Adsorção do TCE ao solo.....	46
4.3- Ensaio Eletrocinéticos.....	49
5- Conclusões.....	54
6- Bibliografia.....	56
Anexo I- Determinação da reta de calibração do TCE para os ensaios de eletro-reabilitação.....	61
Anexo II- Determinação da reta de calibração do TCE para as isotérmicas de equilíbrio.....	63
Anexo III- Determinação do TOC.....	65
Anexo IV- Curva Isotérmica de Absorção do TCE no solo.....	67

Índice de Figuras

Figura 1- Número de solos potencialmente contaminados, identificados como contaminados e solos remediados a) para os 33 países onde se obtiveram resultados b) valores estimados para os 38 países, adaptado de (Panagos, Liedekerke, Yigini, & Montanarella, 2013)	1
Figura 2-Distribuição das principais atividades (a) e contaminantes (b) que contribuem para a contaminação dos solos na Europa	2
Figura 3- Fenómenos que ocorrem durante a eletrocinética adaptado (Battisti & Ferro, 2007)	8
Figura 4- Representação esquemática da eletromigração (adaptada de (Silva, 2015))	9
Figura 5-Representação do fenómeno da eletro-osmose (adaptada de (Silva, 2015))	11
Figura 6- Esquema do funcionamento da eletro-forese (adaptada de (Silva, 2015))	12
Figura 7- Eletrólise da água (adaptado de (Energy Gov, n.d.))	14
Figura 8- Exemplo de uma célula eletrocinética	15
Figura 9-Isotérmicas de adsorção física segundo IUPAC (adaptado de (Carvalho, 2014))	19
Figura 10- a) Representação Esquemática b) Vista de cima do sistema integrado de Eletrocinética e BRP para remediação do crómio (VI) (adaptado de (Cameselle & Reddy, Overview of Electrochemical Remediation Technologies, 2009))	24
Figura 11- Agitador mecânico para peneiração	30
Figura 12- Granulómetro Laser MS2000 Hydro G	30
Figura 13- Equipamento Raio X	31
Figura 14- Soluções de azul metileno misturado com o solo	33
Figura 15- Equipamento de medição do TOC	33
Figura 16- Ensaio sobre a adsorção do TCE a cada um dos solos	35
Figura 17- Ilustração da Célula eletrocinética utilizada neste estudo	36
Figura 18- Ensaio com o solo agrícola sem aplicação de corrente elétrica	37
Figura 19- Ensaio Com o solo granítico sem aplicação de corrente elétrica	37
Figura 20- Ensaio eletrocinético com o solo agrícola	38
Figura 21- Ensaio eletrocinético com o solo granítico	38

Figura 22- Curva granulométrica dos solos em estudo	40
Figura 23- Classificação Textural segundo o triângulo de Feret	41
Figura 24- Resultados finais dos solos A e B, respetivamente	45
Figura 25- Distribuição do TCE pelas fases gasosa, aquosa e sólida nos solos Agrícola e Granítico	47
Figura 26- Isotérmicas de equilíbrio para o solo agrícola	48
Figura 27- Isotérmica de equilíbrio para o solo granítico	48
Figura 28- Ensaio eletrocinético com o solo agrícola a) sem aplicação de corrente, b) com aplicação de corrente de elétrica	50
Figura 29- Ensaio com o solo granítico a) sem aplicação de corrente elétrica, b) com aplicação de corrente elétrica	50
Figura 30- Percentagem de TCE acumulado nos eletrólitos a) solo agrícola b) solo granítico	52
Figura 31- Reta de calibração do TCE	62
Figura 32- Reta de calibração do TCE	64
Figura 33- Valores ajustados aos modelos a) Langmuir b) Freundlich do solo A húmido	68
Figura 34- Valores ajustados aos modelos a) Langmuir b) Freundlich ao solo A seco	69

Índice de Tabelas

Tabela 1- Propriedades do TCE.....	17
Tabela 2- Valores Limite para a contaminação de solos agrícolas.....	28
Tabela 3- Valores obtidos pelo equipamento Raio X e valores-limite legislados	42
Tabela 4- Determinação do pH das amostras.....	43
Tabela 5- Determinação da Densidade a granel e da Humidade de cada uma das amostras.....	43
Tabela 6- Determinação da Porosidade de ambas as amostras.....	43
Tabela 7- Determinação da Capacidade de Troca Catiónica.....	44
Tabela 8- Determinação do TOC para as duas amostras.....	45
Tabela 9- Caraterização resumida de cada um dos solos.....	46
Tabela 10- Resultados obtidos para os coeficientes dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	49
Tabela 11- Valores determinados para a elaboração da curva de calibração do TCE.....	62
Tabela 12- Valores determinados para a elaboração da reta de calibração do TCE.....	63
Tabela 13- Resultados do TC e IC obtidos pelo TOC-VCSN	65
Tabela 14- Resultados dos valores médios de TC, IC e TOC.....	66
Tabela 15- Valores dos parâmetros necessários a determinação da concentração de TCE	67
Tabela 16- Valores experimentais obtidos do solo A para a elaboração das isotérmicas	68
Tabela 17- Valores experimentais obtidos do solo B para a elaboração das isotérmicas	68

1- Introdução

Ao longo das últimas décadas, tem-se verificado um aumento do número de locais com solos contaminados em todo o mundo devido, principalmente, às práticas inadequadas de deposição de resíduos ou derrames acidentais. Este é um problema de extrema importância, uma vez que não afeta apenas o meio ambiente e a saúde humana, mas também as atividades económicas associadas ao uso do solo (Cameselle & Reddy, 2009). A população e o meio ambiente têm vindo a ser expostos a estes contaminantes por diversas formas de exposição e quantidades inaceitáveis, resultando em efeitos nefastos para a saúde humana e provocando efeitos severos no meio ambiente. Como tal, o processo de remediação de solos contaminados torna-se uma prioridade para a comunidade científica e para os governos.

Os valores apresentados de seguida são relativos a um estudo realizado nos diversos países da Europa, acerca do número de solos contaminados, bem como os principais contaminantes e as atividades que contribuíram para este problema. No entanto não são contemplados dados de todos os países, uma vez que nem todos possuem informação disponível, como é o caso de Portugal (Panagos, Liedekerke, Yigini, & Montanarella, 2013).

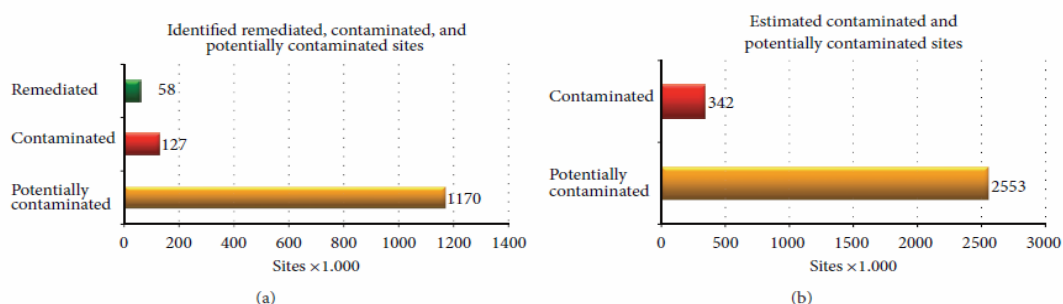


Figura 1- Número de solos potencialmente contaminados, identificados como contaminados e solos remediados a) para os 33 países onde se obtiveram resultados b) valores estimados para os 38 países, adaptado de (Panagos, Liedekerke, Yigini, & Montanarella, 2013)

Como se pode verificar pela Figura 1 a) foram identificados 1 170 000 locais contaminados nos 33 países da Europa (dados obtidos até 2001), em que apenas cerca de 10% dos locais foram identificados como solos contaminados e cerca de 45 % desses mesmos solos já se encontram reabilitados. Acresce que, os solos contaminados localizam-se principalmente, junto a aterros, a terrenos com atividades industriais que utilizam metais pesados e óleos industriais, e ainda junto de campos militares.

Comparando os valores estimados para os 38 países, Figura 1 b), com os valores estimados no estudo de 2006, onde o número de solos potencialmente contaminados foi cerca de três milhões e o número de solos contaminados foi cerca de 250 000, verifica-se uma diminuição dos solos contaminados ao longo destes cinco anos.

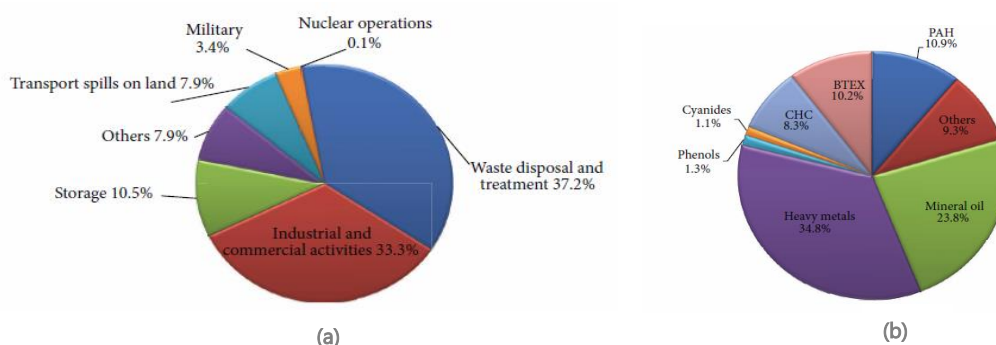


Figura 2-Distribuição das principais atividades (a) e contaminantes (b) que contribuem para a contaminação dos solos na Europa

Na figura 2 a), estão ilustradas as principais atividades que contribuem para o aumento do número de solos contaminados, sendo as principais a deposição e o tratamento de resíduos (37,2%), seguida pelas atividades industriais e comerciais com 33,3%. Na Figura 2 b), estão representados os principais contaminantes presentes nestes solos, onde os metais pesados e o óleo mineral, correspondem conjuntamente a 60% dos contaminantes que afetam os solos. As restantes categorias de contaminantes contribuem de forma similar para a contaminação dos solos, exceto os fenóis e cianetos, que apresentam percentagens insignificantes na contribuição total de contaminação destes.

Relativamente aos custos de gestão e remediação de solos contaminados, estima-se um gasto de 6 526 milhões de euros anualmente em toda a Europa, sendo que a maioria destes gastos é despendido para medidas de remediação, enquanto 15,1 % e

4,3% são gastos em investigação do local contaminado e em medidas de remediação após o tratamento, respetivamente (Panagos, Liedekerke, Yigini, & Montanarella, 2013).

1.1- *Objetivos*

Esta dissertação tem como objetivo principal o estudo da tecnologia da eletro-reabilitação aplicada a solos contaminados com compostos voláteis, neste caso em particular o tricloroetileno (TCE). Pretende-se comparar como o processo de descontaminação de um solo é afetado pela aplicação ou não de uma corrente elétrica de baixa densidade, e como esse mesmo processo de reabilitação varia com as características do solo (granulométricas, químicas e físicas).

1.2- *Organização da Tese*

De forma a melhorar a compreensão sobre qual o assunto a tratar ao longo desta dissertação e qual o objetivo principal da mesma, é apresentado um resumo de cada capítulo da mesma, que é composta por cinco capítulos, bibliografia e anexos.

No presente capítulo encontra-se uma breve introdução acerca da importância do tema desta dissertação e o seu objetivo principal e ainda, um resumo de cada capítulo integrante da mesma.

No capítulo 2 são mencionados os tipos de reabilitação de solos existentes, com maior ênfase na tecnologia de eletrocinética. É descrito o mecanismo de funcionamento deste processo de reabilitação e as reações químicas decorrentes ao longo do mesmo, bem como as suas vantagens e desvantagens. Também são referidas algumas tecnologias de reabilitação que podem melhorar a eletro-reabilitação, quando combinadas com esta.

Ao longo do capítulo três são descritos todos os materiais e procedimentos experimentais realizados no decorrer da dissertação, com o intuito de compreender como foram obtidos os resultados finais. Primeiramente, são descritos os protocolos executados para a caracterização dos dois solos utilizados neste trabalho e de seguida os procedimentos realizados ao longo de cada ensaio de eletro-reabilitação.

No capítulo 4, apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios realizados e procede-se à discussão dos mesmos.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões retiradas a partir dos resultados obtidos com os ensaios laboratoriais realizados.

Por fim, nos anexos são apresentados os dados experimentais e os cálculos realizados para obter os resultados finais apresentados no capítulo 4.

2- Estado de Arte

2.1- Solo

O solo é uma complexa e diversificada mistura de matéria mineral, orgânica, ar, água e microorganismos influenciado por diversos fatores físicos, químicos e biológicos que afetam a sua estrutura (Kessler, Marsh, & Morefield, 2009). Os solos apresentam uma estrutura multifásica, repartindo-se pelas fases sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é constituída pela fração mineral e matéria orgânica, onde as partículas constituintes da fração mineral variam em forma, tamanho e composição mineralógica. Relativamente à granulometria das partículas, estas classificam-se como cascalho ou seixos (2-60 mm), areia (0,06-2 mm), siltes (0,002-0,06 mm) e argilas (<0,002 mm). A fase líquida é normalmente constituída por água e a fase gasosa apenas está presente na zona vadosa do solo, sendo constituída por ar, frequentemente rarefeito em oxigénio e enriquecido em dióxido de carbono.

A composição volumétrica de um solo é muito diversificada, no entanto é usual nas zonas mais superficiais verificar-se valores entre 15-30% para a fase gasosa, 15-30% para a líquida, 38-45% de partículas minerais e 0,5-12% para matéria orgânica. Verifica-se também que com o aumento da profundidade a percentagem da fração mineral aumenta e as restantes diminuem, devido ao aumento grau de compactação do solo com o aumento da profundidade (Carvalho, 2014).

2.2- Remediação de Áreas Contaminadas

Entende-se por contaminação, uma qualquer modificação nas características físico-químicas de um certo local em relação à sua situação inicial, devido à introdução de substâncias ou resíduos que nele tenham sido depositados, acumulados, armazenados ou infiltrados de forma intencional, accidental ou até mesmo natural. Assim sendo, os contaminantes ou poluentes podem-se acumular no solo, nos sedimentos, nas

rochas ou em águas subterrâneas, sendo que os principais contaminantes são os metais pesados, os radionuclídeos e os compostos orgânicos (Silva, 2015).

A reabilitação de áreas contaminadas consiste na aplicação de uma técnica ou conjunto de técnicas numa determinada área contaminada, com o objetivo de remover ou neutralizar os contaminantes presentes, de modo a possibilitar a sua reutilização, de acordo com os limites legais estabelecidos pela legislação em vigor para o meio ambiente e para a saúde humana (Silva, 2015). São várias as tecnologias de reabilitação de solos que se têm desenvolvido nas últimas décadas, que se baseiam em princípios físicos, químicos e biológicos para remover ou eliminar contaminantes de um solo. Como por exemplo, a bio-reabilitação que utiliza os microrganismos presentes num solo, de forma a degradar um certo contaminante orgânico. Ou ainda, a tecnologia de lavagem de solos, que utiliza uma solução aquosa para dissolver os contaminantes de um solo e posteriormente proceder à estabilização dos mesmos (Reddy, Maturi, & Cameselle, 2009) (Cameselle, Gouveia, Akretche, & Belhadj, 2013).

Os métodos para reabilitação de solos podem ser aplicados em *ex situ* ou *in situ*. Na primeira, ocorre a remoção do solo e tratamento do mesmo, num local diferente ao da sua recolha. Enquanto no tratamento *in situ*, não ocorre escavação ou extração do solo contaminado, e este é tratado no seu local de origem, levando a menores impactes ambientais, além que os custos associados às técnicas *in situ* são em geral menores relativamente às técnicas *ex situ*. Por outro lado, as tecnologias *ex situ* permitem um controlo mais eficaz do processo de tratamento, num curto período de tempo (Mauro Ravera 2005).

Porém, as tecnologias mencionadas anteriormente são pouco eficientes na reabilitação de solos com baixa permeabilidade ou contaminados com compostos orgânicos como PAHs e ainda, quando os solos contém contaminantes de natureza química distintos, como metais pesados em conjunto com compostos orgânicos. Para este propósito, foi desenvolvida a tecnologia de eletro-reabilitação.

2.3- Eletro-reabilitação

A eletro-cinética é uma tecnologia *in-situ* que se baseia na aplicação de correntes elétricas de baixa densidade, entre eléctrodos colocados no solo, de forma a ocorrer

mobilização dos contaminantes numa forma iónica. Esta tecnologia, é maioritariamente utilizada para a remoção de metais pesados ou compostos orgânicos polares em solos de baixa permeabilidade, lamas ou sedimentos marinhos (Fiúza 2009). Os processos eletrocinéticos são influenciados por diversos fatores, como por exemplo mineralogia, conteúdo em matéria orgânica e condições de condutividade elétrica do solo contaminado, pois esta determina o fluxo dos contaminantes, tais como: tipo e concentração do contaminante, tipo e estrutura do solo, quantidade de água no solo e, características químicas e físicas da água intersticial (Abreu, 2008).

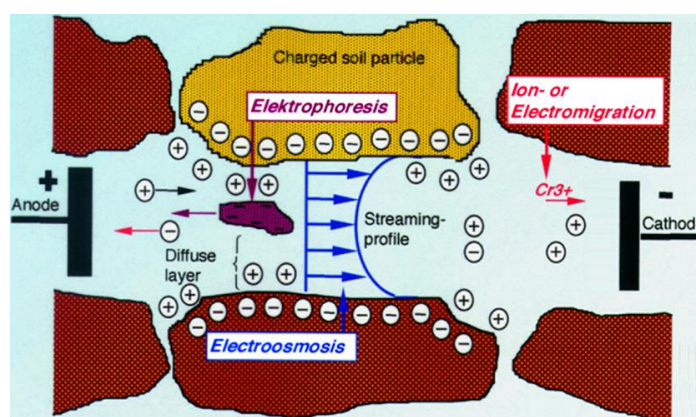


Figura 3- Fenómenos que ocorrem durante a eletrocinética adaptado (Battisti & Ferro, 2007)

A maioria dos solos contém água nos poros entre as partículas e têm uma condutividade elétrica intrínseca resultante das partículas carregadas do solo (Fiúza, 2009). A aplicação de uma corrente elétrica vai originar uma mobilização das partículas carregadas eletricamente pelos seguintes mecanismos (Figura 3): eletro-migração, eletro-osmose, eletroforese e eletrólise.

2.4- Mecanismos de transporte de contaminantes

Quando se colocam eletrodos, submetidos a um determinado potencial elétrico, numa matriz de solo, o primeiro fenómeno de transporte que irá ocorrer é a eletrólise da água, devido à presença desta nos poros entre as partículas constituintes da matriz (Fiúza, 2009). Podem ocorrer simultaneamente ou não ao fenómeno da eletrólise da

água os mecanismos de eletro-migração, eletro-osmose, eletroforese e difusão que se encontram descritos de seguida.

2.4.1- Eletro-migração

O primeiro mecanismo de remoção de espécies carregadas eletricamente designa-se por eletro-migração, este consiste na deslocação dos iões de um solo devido à aplicação de um campo elétrico, como ilustrado na Figura 4. Este movimento, ocorre de forma a que os iões de um elétrodo sigam para o outro de carga oposta, ou seja, os aniões deslocam-se na direção ao ânodo, enquanto os catiões se movimentam para o cátodo.

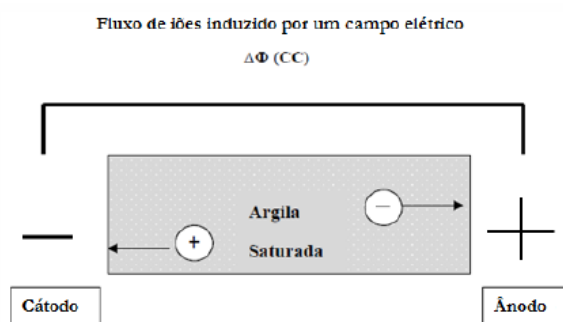


Figura 4- Representação esquemática da eletromigração (adaptada de (Silva, 2015))

Este mecanismo de transporte é o mais importante em eletro-reabilitação e é influenciado pelo tipo de solo, na medida em que este pode apresentar maior ou menor interatividade com os contaminantes para diferentes tipos de reações químicas. Os parâmetros que influenciam o processo de eletro-migração são a mobilidade iónica, em que esta depende da condutividade, tortuosidade, porosidade e carga das partículas existentes no solo, como se pode verificar pela equação 1 e o gradiente de potencial elétrico (Hamed Niroumand 2012).

A equação de Nernst-Einstein é usada para determinar a mobilidade iónica efetiva, que quantifica a velocidade da eletro-migração e é dada pela seguinte equação (Ranjan, 2009).

$$U_j = \frac{D_j z_j F}{RT} n \tau \quad (1)$$

Sendo,

U_j = Velocidade da eletro-migração (m/s)

D_j = Coeficiente de difusão da espécie j na solução (m^2/s)

z_j = Carga do elemento químico j

F = Constante de Faraday's (96,487 C/mol)

R = Constante dos gases perfeitos (8,314 J/mol/K)

T = Temperatura (K)

τ = tortuosidade

n = Porosidade

A velocidade de transporte por eletro-migração é cerca de 5 a 40 vezes maior que a velocidade eletro-osmótica (Niroumand, Nazir, & Kassim, 2012).

2.4.2- Eletro-osmose

A eletro-osmose é o fenômeno de fluxo hidráulico que ocorre na solução existente entre os poros, em relação às partículas do solo, sob aplicação de um campo elétrico (Abreu, 2008). As partículas negativas do solo criam uma dupla camada de água, designada como dupla camada difusa ou dupla camada de Stern, sendo através desta que os contaminantes são transportados, migrando em direção ao cátodo ou a um meio adsorvente colocado na sua trajetória, como mostra a Figura 5. Este tipo de mecanismo é independente do tamanho dos poros, no entanto, varia de acordo com o tipo de solo, quantidade de água contida no solo e carga dos íons (Hamed Niroumand 2012).

O modelo de Helmholtz-Smoluchowsky explica o funcionamento deste fenômeno da seguinte forma, a interface solo-fluído é tratada como um condensador elétrico, onde as partículas da superfície das paredes possuem uma carga e as do líquido a carga oposta, sendo que a dupla camada difusa dispõe nas proximidades das superfícies eletricamente negativas das partículas, um excesso de cátions passíveis de alterar a sua carga. Quando uma corrente elétrica é aplicada a um solo húmido, os cátions movem-se em direção ao cátodo e quando esses cátions migram, "arrastam", por efeito de capilaridade, a água dos poros, resultando em eletro-osmose. Apesar de ocorrer migração dos ânions presentes na dupla camada em direção ao ânodo, o fluxo eletro-osmótico resultante ocorre em direção ao cátodo, uma vez que existe um excesso de cátions junto à superfície da dupla camada (Yeung, 2009).

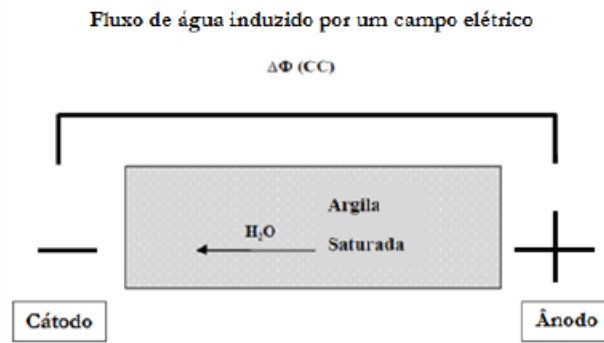


Figura 5-Representação do fenómeno da eletro-osmose (adaptada de (Silva, 2015))

A taxa de fluxo eletro-osmótico através do solo pode ser descrita analogamente à lei de Darcy para o fluxo hidráulico (Ranjan, 2009). Como tal a taxa de fluxo eletro-osmótico (q_a) é dada como:

$$q_a = k_e \times i_e \quad (2)$$

Sendo,

q_a = Fluxo eletro-osmótico (m/s)

k_e = condutividade eletro-osmótica ($m^2/(V.s)$)

i_e = negativo do gradiente de potencial elétrico (V/m)

Pelo modelo de Helmholtz-Smoluchowski, o coeficiente de condutividade eletro-osmótico (k_e), que se situa normalmente entre valores de 1×10^{-8} e 1×10^{-9} $m^2/(V.s)$, é dado por:

$$k_e = \frac{\varepsilon \zeta n}{\eta} \quad (3)$$

Sendo,

n = porosidade do solo

η = viscosidade do fluido (Ns/m²)

ζ = potencial zeta (V)

ε = permissividade do fluido (F/m)

O potencial ζ é influenciado pelo tipo e concentração dos eletrólitos adicionados às partículas em suspensão. para solos argilosos, o zeta é normalmente negativo devido à carga negativas das partículas de argila (Yeung, 2009).

O processo de eletro-migração ocorre em todos os solos e é dominante no transporte de compostos iónicos, enquanto a eletro-osmose apenas tem significado em solos de baixa permeabilidade, ou seja, solos argilosos, e é responsável pelo transporte

de compostos orgânicos e inorgânicos que estejam em fase dissolvida, suspensa ou emulsificada (Reddy, Cameselle, & Ala, 2010).

2.4.3- Eletro-forese

Outro mecanismo de transporte de partículas é a eletro-forese, que consiste no movimento das partículas, suspensões ou matéria orgânica, com a aplicação de um campo elétrico. O movimento destas partículas é similar ao movimento dos íões, como ilustrado na Figura 6, não sendo muito significativo em sistemas onde a fase sólida está estacionária, no entanto quando são adicionados surfactantes nos eletrólitos torna-se um fenómeno bastante significativo no processo eletrocinético (Reinout Lageman 2011).

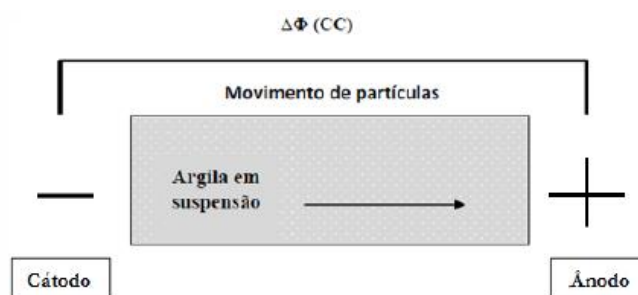


Figura 6- Esquema do funcionamento da eletro-forese (adaptada de (Silva, 2015))

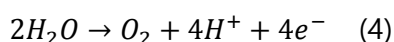
2.4.4- Difusão

A difusão é um mecanismo de transporte de contaminantes que consiste no movimento de constituintes iônicos e moleculares que se deslocam de áreas com elevada concentração de contaminantes para áreas de baixa concentração, devido ao gradiente de concentração. No entanto este mecanismo de transporte não apresenta muita relevância no processo de eletro-remediação, uma vez que a mobilidade iónica é muito mais elevada comparativamente ao coeficiente de difusão (Cameselle & Reddy, 2009).

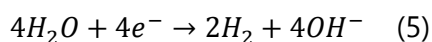
2.4.5- Eletrólise

Quando se colocam elétrodos numa solução aquosa ou num solo húmido, submetidos a uma determinada corrente elétrica, o fenómeno de eletrólise da água, como ilustrado na Figura 7, irá ocorrer segundo as equações 4 e 5.

No ânodo ou elétrodo positivo, ocorrem reações de oxidação resultando numa diminuição do pH devido à formação de iões de hidrogénio e libertação de oxigénio, como descrito pela equação 4.



Enquanto, no cátodo ocorrem reações de redução, tornando a solução alcalina, produzindo iões de hidroxilo e libertação de hidrogénio, equação 5.



Como se pode verificar pelas equações (4) e (5), mencionadas anteriormente, existe a libertação de hidrogénio no ânodo, que leva à diminuição do pH, criando uma frente ácida que se move do ânodo para o cátodo por migração e advecção, resultando na dessorção dos contaminantes do solo. Simultaneamente, ocorre o movimento em sentido contrário com a produção de iões de hidróxilo no cátodo, que origina uma frente alcalina migrando em direção ao ânodo, dessorvendo os aniões sorbidos na matriz do solo (Fiúza, 2009) (Mosavat, Oh, & Chai, 2012). No entanto, a frente ácida possui uma velocidade de migração superior à frente alcalina, devido à elevada mobilidade dos iões de hidrogénio comparativamente aos iões de hidroxilo e como tal a frente ácida irá dominar este processo químico até atingir a frente alcalina perto do cátodo, onde maioritariamente, os iões irão formar água (Ranjan, 2009).

Nos eletrólitos aquosos, a mistura do mesmo é suficiente para manter constante o pH perto do ânodo e do cátodo, no entanto em eletrólitos compostos por solo ou lamas, a mistura como é reduzida ou inexistente, torna a área à volta do ânodo ácida e no cátodo alcalina (Reinout Lageman 2011).

Estas alterações do pH no solo vão afetar os processos geoquímicos, como a adsorção, precipitação, dissolução e oxidação/redução, sendo que para a tecnologia de eletrocinética ser eficiente, os contaminantes devem estar dessorvidos ou solubilizados

no solo. O processo de eletrólise da água irá levar à diminuição do pH junto ao ânodo que causa a dessorção e solubilização dos metais catiónicos, resultando na sua eletromigração em direção ao cátodo. Por outro lado, o aumento do pH junto ao cátodo irá resultar na adsorção e precipitação, dificultando a eletromigração e remoção dos contaminantes no cátodo (Reddy K. R., 2013).

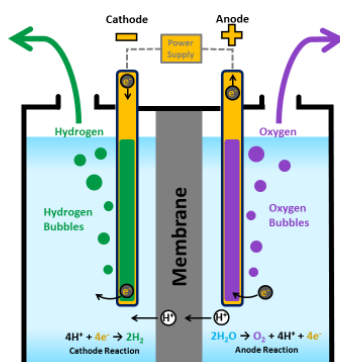


Figura 7- Eletrólise da água (adaptado de (Energy Gov, n.d.))

Por fim, os contaminantes são então capturados nos compartimentos dos eletrólitos e posteriormente tratados à superfície, pelos métodos tradicionais de tratamento de efluentes (Reddy K. R., 2013).

2.5- Célula eletrocinética

Um sistema constituído por dois elétrodos, uma fonte elétrica e um solo saturado entre eles, designa-se como uma célula eletrolítica. As reações químicas ocorrem devido à introdução externa de uma fonte elétrica, como mostra a Figura 8 (Bard & Faulkner, 2001). Nesta célula a água do solo funciona como eletrólito e a superfície eletricamente carregada das partículas gera processos adicionais aos existentes numa célula eletrocinética formada por elétrodos imersos em líquido. A corrente elétrica parte do ponto de maior potencial elétrico para o ponto de menor potencial elétrico, ou seja, do ânodo para o cátodo, no sentido inverso do fluxo de eletrões (Schmidt 2004).

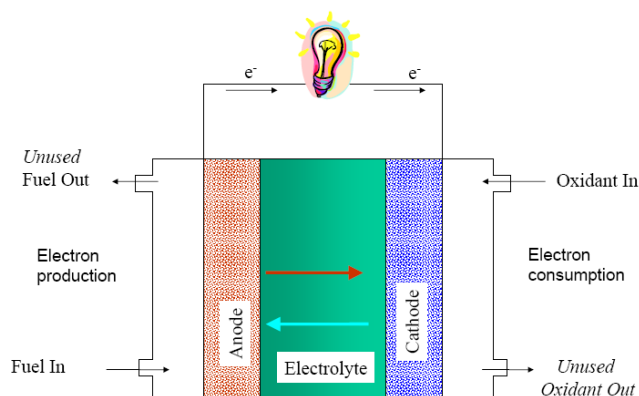


Figura 8- Exemplo de uma célula eletrocinética

Como o ânodo retira elétrons no meio, o ambiente à sua volta torna-se oxidante, enquanto que no cátodo o ambiente torna-se redutor. A aplicação de uma fonte elétrica nesta célula gera então reações redox, não espontâneas nos eletrólitos de forma a manter a neutralidade elétrica, sendo que os íons ou moléculas recebem elétrons e são reduzidos no cátodo, ao invés, no ânodo os íons e moléculas são oxidadas, devido à perda de elétrons (Schmidt 2004).

A escolha dos materiais que compõem os elétrodos é de extrema importância, uma vez que serão nestes, que irão ocorrer uma série de reações eletroquímicas para a descontaminação dos solos. No ânodo, ocorre a formação de uma variedade de peróxidos, bem como íons de hidrogénio e oxigénio, razão pela qual o ânodo deverá ser constituído por um metal inerte. Uma possibilidade para este tipo de elétrodo seria a construção de um elétrodo composto por titânio com um revestimento de metal precioso, sendo esta uma alternativa associada a custos não muito elevados, no entanto apresenta elevada resistência específica para um metal (Reinout Lageman 2011).

No cátodo, ocorrem diversas reações de redução, originando íons de hidróxilo e hidrogénio e como tal o material adequado deve consistir em elétrodos de ferro, aço de reforço de betão, entre outros. Embora o cátodo seja "cátodo protegido", por vezes pode ocorrer a corrosão do ferro em torno do nível de água no cátodo, caso o pH do eletrólito seja inferior a 1,7. Para estas condições, é aconselhável a utilização de elétrodos constituídos por tubos de grafite e um tipo especial de aço também utilizado como material de ânodo quando a proteção catódica é aplicada. Porém, o uso de elétrodos de titânio revestido como material catódico não é recomendado, uma vez que a produção

de hidrogénio resulta no distanciamento entre o revestimento de metal precioso e a superfície de titânio. Como tal, a superfície de titânio irá corroer e consequentemente deixará de conduzir eletricidade de forma eficaz (Reinout Lageman 2011).

2.6- Vantagens e Desvantagens

Uma das grandes vantagens desta tecnologia é a reabilitação de solos de baixa permeabilidade, onde para os quais existem muito poucas tecnologias eficazes na sua reabilitação, como por exemplo atenuação natural ou remediação convencional (*pump and treat*). Outras vantagens são, a eficácia na descontaminação para compostos inorgânicos, como metais pesados, mas também para orgânicos como o TCE, benzeno e diesel, em simultâneo; a mudança de pH resultante da eletrólise da água, leva à dessorção eficaz dos contaminantes; possibilidade de controlar a direção do fluxo do contaminante; elevada eficiência em diversos contaminantes e um custo de operação baixo comparativamente com a eficiência (Jih-Hsing Changa 2006) (Elicker, Sanches Filho, & Castagno, 2014).

Apesar da eletro-reabilitação apresentar diversas vantagens, existem algumas limitações para esta tecnologia como, ser uma técnica de remediação de solos limitada pela solubilidade dos contaminantes e da dessorção dos mesmos na matriz do solo, como é o caso dos metais pesados, que apresentam dificuldade em dissolverem-se e separarem-se do solo. E ainda, o processo não é eficiente quando a concentração limite a atingir é baixa e a concentração presente no solo é elevada e por fim, condições de acidez e corrosão junto do ânodo e precipitação de espécies junto do cátodo, impedem o progresso do processo de eletrocinética (Ramalingam, 2013) (Mosavat, Oh, & Chai, 2012).

2.7- Contaminante em estudo: TCE

Os compostos orgânicos clorados voláteis (CVOC'S) são provenientes da substituição de um ou mais iões de hidrogénio em hidrocarbonetos alifáticos aromáticos

e seus derivados por cloro. Diversos organoclorados são disruptores endócrinos, com efeitos cancerígenos, sendo estes considerados como um dos poluentes prioritários, pois estes compostos quando libertados para o ambiente, tornam-se estáveis e difíceis de destruir, podendo ser transportados pelo ar ou água (Gomes, Dias-Ferreira, & Ribeiro, 2012).

O tricloroetileno (TCE) é um dos contaminantes orgânicos que mais frequentemente se encontra em solos contaminados, devido ao seu uso intensivo em atividades industriais, como limpeza a seco, indústrias de manufatura ou como agente desengordurante tendo sido utilizado, este último, até à cerca de quinze anos atrás (Jo, Lee, Yi, Kim, & Lee, 2010). O TCE é uma substância perigosa para o ser humano, considerando-se cancerígeno por ingestão ou inalação (Wei & Seo, 2010).

Tabela 1- Propriedades do TCE

Propriedades	
Densidade (g/mL)	1,46
Solubilidade (mg/L)	1000
Constante de Henry (T=25,9°C)	0,388
Massa Molar (g/mol)	131,79
Ponto de Ebulição (°C)	86,7

Como se pode concluir pela Tabela 1, o TCE é um composto mais denso que a água, e como tal quando ocorre uma libertação no solo, este irá descer por gravidade em profundidade, até alcançar uma zona impermeável, designada como camada de confinamento, que irá impedir o progresso do escoamento. Por vezes, há formação de plumas não-aquosas densas (DNAPL) em aquíferos e formação de caminhos de resíduos saturados em direção descendente. Quanto às DNAPL, estas são difíceis de localizar e, portanto, de difícil remoção e posterior tratamento (Jo, Lee, Yi, Kim, & Lee, 2010). Uma vez que, os DNAPL's clorados vão gradualmente dissolver-se em água, estes tornam-se fontes de contaminação de águas subterrâneas de longo prazo, colocando em risco os solos e as águas subterrâneas (Salmana, Gerharda, Major, Pironi, & Hadden, 2015).

O coeficiente de solubilidade é definido como a concentração máxima de um soluto que pode ser transportado pela água em condições de equilíbrio, tendo uma relação direta entre a distribuição dos coeficientes e a biodegradabilidade dos compostos.

Sendo o valor limite do TCE de 1000 mg/L, quer isto dizer que o TCE é pouco solúvel em água, preferindo estar na fase volatilizada em solos ou adsorvido em matéria orgânica (Hugh H. Russell 1992).

A constante de Henry descreve a tendência que um certo composto tem para volatilizar a partir do estado aquoso apresentando um valor de 0,388 para uma temperatura de 25,9°C para o TCE. O elevado valor da constante de Henry combinado com a baixa solubilidade em água, torna o TCE um composto fácil de volatilizar (Hugh H. Russell 1992).

A contaminação de solos e aquíferos com TCE ocorre majoritariamente nas zonas vadosas e zonas saturadas, resultando de derramamentos, vazamento de linhas de transferência e tanques de armazenamento. Uma vez na zona vadosa, o TCE pode alojar-se nos poros preenchidos por água e entrar na fase gasosa devido à constante de Henry associada a este, ou permanecer na fase aquosa (NAPL) (Hugh H. Russell 1992).

O TCE como possui baixa solubilidade em água, leva a que métodos convencionais de tratamento, como por exemplo *pump-and-treat*, que apenas tratam a fase dissolvida de contaminação e que requerem um longo período de tempo de operação, de modo a atingir os valores que não causem perigo para a saúde humana e para o ambiente (Yang & Chang, 2011). Como alternativa tem-se testado a aplicação da tecnologia de eletro-remediação a solos contaminados com compostos orgânicos como os hidrocarbonetos clorados, como referem Bruell, Segall e Walsh (1992), que estudaram a eficiência do processo eletrocinético para a remoção de TCE de um solo argiloso caulino, verificando que ao fim de três dias de tratamento obtinha-se 25% de remoção do TCE, sob a influencia da aplicação de uma corrente de 0,4 V/cm e que era esperada uma remoção de 99% ao fim de 405 dias de tratamento (Lu & Yuan, 2009). No entanto, ainda existe pouca informação acerca da aplicação desta tecnologia a compostos orgânicos, pois tem sido mais frequentemente utilizada em solos contaminados com metais pesados (Jih-Hsing Changa 2006).

2.7.1- Adsorção do TCE no solo

Dependendo das condições ambientais nas quais um contaminante está exposto, este pode ser adsorvido pelas partículas sólidas constituintes do solo. Sendo, a adsorção

designada como um processo de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, e desta forma imobilizando os contaminantes. As substâncias podem ser adsorvidas por reações químicas ou por adsorção física, através da atração à superfície de adsorventes. Os parâmetros mais importantes na determinação da adsorção são o tamanho dos poros e a área da superfície do adsorvente (Wei & Seo, 2010).

Se os contaminantes podem ser sorbidos ou estabilizados permanentemente, este processo pode-se tornar uma tecnologia de contenção de contaminantes eficiente. No entanto, a atenuação natural de um solo ou adsorção de contaminantes num solo não podem ser consideradas como uma tecnologia eficiente de remoção de contaminantes de um solo, pois este tem uma capacidade limitada de atenuação natural de contaminantes e a adsorção dos contaminantes é dependente de vários fatores como, as características do solo, pH e o facto de adsorção ser um processo reversível. Por outro lado, se os contaminantes forem dessorbidos do solo e solubilizados, estes podem ser removidos eficazmente por eletro-reabilitação (Cameselle & Reddy, 2009).

Para o estudo da adsorção de uma certa substância são frequentemente utilizadas as isotérmicas de adsorção, onde estas descrevem a quantidade do composto em estudo que pode ser adsorvido por um adsorvente em equilíbrio e a temperatura constante (Wei & Seo, 2010). Segundo a IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry, as isotérmicas de equilíbrio de adsorção de gases, podem ser classificadas em seis tipos, Figura 9, onde as primeiras cinco correspondem às isotérmicas segundo Brunauer, Deming, Deming e Teller, e o sexto tipo corresponde à isotérmica em situações onde ocorrem saturações parciais (Carvalho, 2014).

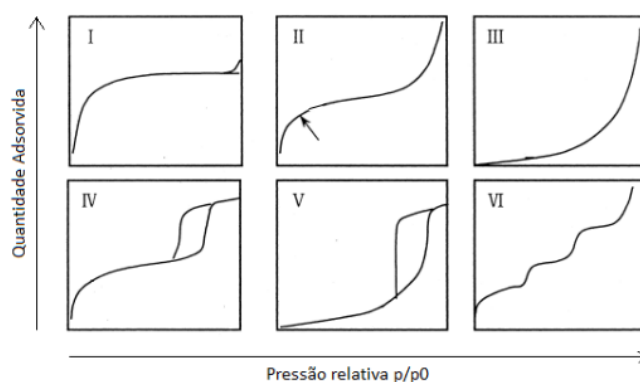


Figura 9-Isotérmicas de adsorção física segundo IUPAC (adaptado de (Carvalho, 2014))

Para a análise das isotérmicas existem diversos modelos, sendo os mais comuns os de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir, é um modelo teórico e não linear, que se baseia numa visão simplificada do fenómeno da adsorção, sendo aplicado à adsorção em superfícies homogéneas. A capacidade máxima de adsorção dada por este modelo, pode ser determinada pela seguinte equação (Carvalho, 2014).

$$q = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (6)$$

Sendo:

K_L = constante relacionada com a energia de ligação do adsorvato ao adsorvente (constante de Langmuir)

q = massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (mg/kg)

C_{eq} = concentração de equilíbrio da substância na fase fluída (mg/L)

b = capacidade máxima de adsorção

Relativamente ao modelo de Freundlich, este é um modelo empírico, que descreve a distribuição exponencial da adsorção em superfícies heterogéneas, no entanto, apesar de não ser um modelo linear, em muitos casos pode-se obter uma isotérmica linear, quando $n=1$. A quantidade adsorvida por este modelo tende para o infinito, descrevendo um processo de formação de multicamadas de moléculas adsorvidas (Carvalho, 2014).

A equação de Freundlich é dada por:

$$q = K_F C_{eq}^n \quad (7)$$

Sendo:

q = massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (mg/kg)

C_{eq} = concentração de equilíbrio da substância na fase fluída (mg/L)

K_F = constante relacionada com a capacidade do adsorvente reter o adsorvato (constante de Freundlich)

n = constante relacionada com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato

2.8- Agentes solubilizantes

As alterações do pH na matriz do solo influenciam a migração dos contaminantes e a evolução do fluxo eletro-osmótico, que é importantíssimo na remoção de compostos

orgânicos. Para tal, são predominantemente utilizados agentes solubilizantes que funcionam como soluções de lavagem, de modo a aumentar a dessorção dos contaminantes orgânicos e solubilizá-los sob a forma de micélios, reduzindo a tensão superficial. Os agentes mais utilizados para melhorar a tecnologia de eletrocinética são os co-solventes, surfactantes e ciclo-dextrinas.

Os co-solventes são compostos orgânicos solúveis em água, que não devem apresentar grandes impactos para o meio ambiente e devem ser fáceis de remover dos solos. Estes compostos promovem a remoção dos contaminantes de duas formas, a primeira, de forma a aumentar a solubilidade aparente do contaminante em água e a segunda, de forma a reduzir a tensão interfacial entre a água e o contaminante, o que levará a um aumento da mobilização dos contaminantes orgânicos. Diversos estudos realizados, como por exemplo Li, Cheung e Reddy em 2000, que comprovam a elevada influência da utilização de co-solventes na adsorção e mobilização de contaminantes, como PAHs. O co-solvente mais frequentemente utilizado é o etanol, pois possui um custo moderado e não causa impactos no meio ambiente (M. Pazos 2010).

Os surfactantes são substâncias com capacidade de alterar as propriedades de uma dada solução na qual estão presentes. Para aplicações a nível ambiental, estes compostos são utilizados devido à sua capacidade em reduzir a tensão superficial e interfacial da água, melhorando a solubilidade dos compostos orgânicos hidrofóbicos. Ou seja, estes compostos possuem nas suas moléculas um grupo hidrofílico (polar) de um lado e do outro um grupo hidrofóbico (não-polar), onde a face hidrofílica assegura a sua solubilidade em água, enquanto o grupo hidrofóbico interage com os contaminantes orgânicos, de forma a que estes se tornem solúveis (Maturi, Reddy, & Cameselle, 2009). Dependendo do grupo hidrofílico, os surfactantes podem-se classificar em: catiónicos, aniónicos, não-iónicos ou *zwitterionic* (apresenta quer grupo catiónico como aniónico em simultâneo). Com o aumento da concentração de surfactante, as suas moléculas formam agregados, que vão levar a que o grupo hidrofóbico se afaste da água, formando micélios. A concentração na qual se inicia a formação de micélios é designada como concentração crítica micelar (CMC) e verifica-se que com o aumento da concentração de surfactante superior à CMC ocorre um aumento da solubilidade dos compostos orgânicos (Karagunduz, 2009).

Os surfactantes catiónicos são considerados inapropriados para a remediação de solos, devido à sua baixa biodegradabilidade e a tendência de se adsorverem rapidamente às superfícies das partículas negativas do solo. Por outro lado, os surfactantes aniônicos são frequentemente utilizados no tratamento de solos devido à baixa adsorção ao solo comparativamente com os surfactantes catiónicos, no entanto estes podem precipitar e possuem uma concentração micelar crítica mais elevada do que os surfactantes catiónicos e como tal, é necessária a utilização de elevadas quantidades deste tipo de surfactante, de modo a obter uma boa taxa de eficiência de reabilitação (Yang & Lee, 2009).

A glucose pode formar estruturas cíclicas com 6, 7 ou 8 moléculas designadas como ciclo-dextrinas, que apresentam uma estrutura em forma de um cone truncado, sendo que o seu diâmetro interior é dependente do número de unidades de glicose. A ciclo-dextrina apresenta um comportamento anfifílico, devido a presença dos iões de OH^- em ambas as extremidades da molécula, que devido aos iões de hidróxilo serem substâncias polares conferem às moléculas de ciclo dextrinas solubilidade em água. No entanto, a superfície interior das ciclo dextrinas são hidrofóbicas, e como tal podem acomodar no seu interior compostos não polares, como moléculas alifáticas, aromáticas e lipofílicas (Claudio Cameselle 2013). Adicionalmente, estas moléculas de ciclo-dextrinas oferecem algumas vantagens na utilização com solventes orgânicos, pois permitem o aumento da solubilidade dos compostos orgânicos em água e apresentam mínimos impactes ambientais, uma vez que são substâncias não tóxicas e biodegradáveis (M. Pazos 2010). Mas também comparativamente com os surfactantes, estas apresentam menor adsorção às fases sólidas, para uma vasta gama de pH e não apresentam uma concentração micelar crítica para a solubilização de COCs (Yang & Lee, 2009).

2.9- Tecnologias Combinadas

A eficiência de remoção de contaminantes por eletrocinética pode ser maximizada quando combinada com outras tecnologias de reabilitação. Algumas das técnicas mais utilizadas encontram-se descritas de seguida.

2.9.1- Oxidação/redução

A oxidação química envolve uma série de reações de oxidação/redução, de modo a converter substâncias tóxicas para o meio ambiente em substâncias não tóxicas, que são mais estáveis e inertes. Os oxidantes mais comuns são ozono, peróxido de hidrogénio, hipocloritos, cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio e reagente de Fenton (Gomes, Dias-Ferreira, & Ribeiro, 2012).

Yang e Yeh (2011) estudaram a eficiência da combinação de eletrocinética combinada com a oxidação de persulfato para a remediação de um solo argiloso contaminado com TCE. Os resultados obtidos mostraram, que a tecnologia de eletrocinética melhorou o transporte da injeção de persulfato do ânodo para o cátodo, resultando na completa oxidação do TCE, concluindo que a combinação destes dois processos é eficaz na destruição do TCE no solo e nos compartimentos dos elétrodos (Yang & Yeh, , 2011).

T. Alcántara e M. Pazos (2008) também estudaram o tratamento de um solo contaminado com Fenantreno, aplicando para tal as tecnologias de eletrocinética para a reabilitação do solo e posteriormente tratamento dos eletrólitos por oxidação eletroquímica, onde o eletrólito utilizado neste estudo foi o sulfato de sódio (0,1 M). Os resultados obtidos permitiram concluir que é possível a completa remoção e degradação do Fenantreno do solo (T. Alcántara, 2008).

2.9.2- Barreiras reativas permeáveis

Uma limitação do processo de eletro-reabilitação é que apenas remove os contaminantes do solo para uma fase aquosa, como tal considerando uma visão de remediação total é necessário a aplicação de um outro tratamento para a solução extraída (Cameselle & Reddy, 2009).

As barreiras reativas permeáveis (BRP) são um sistema de reabilitação passiva, especialmente para o tratamento de águas superficiais. Estas consistem na escavação de um trecho no subsolo e posterior preenchimento com um material reativo. O processo realiza-se da seguinte forma: a água contaminada vai escoando ao longo da barreira e os contaminantes vão reagir com o material reativo, podendo ser adsorvidos,

precipitados ou degradados, sendo que os elementos reativos mais utilizados para esta tecnologia são o carbono ativado e ferro elementar (Cameselle, Gouveia, Akretche, & Belhadj, 2013).

A combinação da eletrocinética com as barreiras reativas permeáveis, Figura 10, tem vindo a ser muito utilizada para reabilitar solos contaminados com metais pesados, como por exemplo o crómio. A corrente elétrica transporta o crómio até aos elétrodos, sendo que ao longo do percurso atravessa uma BRP composta por ferro elementar, onde irá ocorrer a redução do crómio (VI) a crómio (III) (Cameselle, Gouveia, Akretche, & Belhadj, 2013). A combinação destas tecnologias possui a vantagem de melhorar a eficiência a longo prazo das BRP, uma vez que impede o entupimento destas causado pela precipitação mineral (Cameselle & Reddy, 2009).

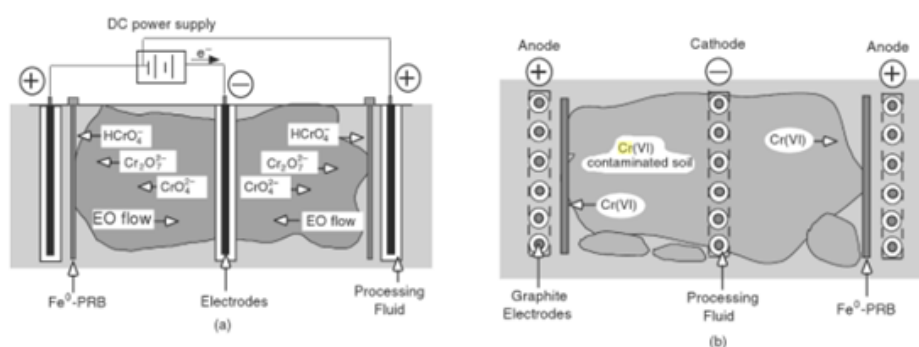


Figura 10- a) Representação Esquemática b) Vista de cima do sistema integrado de Eletrocinética e BRP para remediação do crómio (VI) (adaptado de (Cameselle & Reddy, Overview of Electrochemical Remediation Technologies, 2009))

2.9.3- Bio Eletro-reabilitação

Uma das principais desvantagens da bio-reabilitação é a dificuldade em prever a eficácia da atividade dos microrganismos na degradação de contaminantes. Como tal, a combinação desta tecnologia com a eletro-reabilitação, onde a última permite controlar o fluxo de iões e o fluxo hidráulico, bem como a manutenção do pH durante o processo de remediação de um solo, torna-se uma opção a considerar para o tratamento de um solo contaminado (Cameselle & Reddy, 2009). Esta combinação baseia-se na aplicação de uma corrente elétrica num solo contaminado, de forma a mobilizar as substâncias contaminantes, para que estas fiquem disponíveis para os microrganismos, onde posteriormente estes irão degradá-las. A corrente elétrica é também utilizada como um

mecanismo de transporte, de forma a introduzir os nutrientes necessários para o crescimento e desenvolvimento de comunidades microbianas no solo (Cameselle, Gouveia, Akretche, & Belhadj, 2013).

Existe ainda alguma controvérsia acerca dos impactes da aplicação de uma corrente elétrica num solo com comunidade microbiana. Alguns autores defendem que se a corrente elétrica for aplicada apropriadamente, não irá influenciar a atividade microbiana, nem o seu potencial de biodegradar contaminantes. No entanto existem alguns autores que afirmam o oposto, como tal é necessário realizar mais estudos sobre esta combinação de tecnologias (Gomes, Dias-Ferreira, & Ribeiro, 2012).

2.9.4- Ferro elementar

Recentemente, o uso do ferro elementar para reabilitação de solos tem aumentado, pois este tem a capacidade de catalisar a descloração redutora de compostos orgânicos como TCE e HCB (hexaclorobenzeno) (Cameselle, Gouveia, Akretche, & Belhadj, 2013). As nanopartículas são tradicionalmente injetadas sob pressão ou por gravidade numa pluma contaminada, no entanto o transporte destas é limitado pela sua agregação e estabilização. Como tal ao associar-se a eletrocinética a esta tecnologia, a corrente elétrica vai ser utilizada como uma força motriz para o transporte das nanopartículas no solo (Gomes, Dias-Ferreira, & Ribeiro, 2012).

Yang e Chang testaram a injeção de ferro elementar nanoparticulado emulsificado (ENZVI) combinado com a aplicação de eletrocinética para a reabilitação de um solo argiloso contaminado com TCE. A tecnologia de eletrocinética melhorou o transporte do ENZVI na matriz do solo, resultando numa melhoria da remoção do TCE do solo e determinaram que o melhor ponto de injeção do ENZVI seria o compartimento do cátodo em termos de concentração residual de TCE (Yang & Chang, 2011).

2.9.5- Processo Lasagna

O processo Lasagna é uma tecnologia de reabilitação de solos in-situ desenvolvida por Monsanto, DuPont e General Electric, conjuntamente com a EPA (Environmental Protection Agency) (Cameselle & Reddy, 2009). Este processo designa-

se deste modo, pois o tratamento realiza-se por camadas, combinando a eletrosmose com zonas de tratamento que estão instaladas no solo contaminado. A tecnologia de eletrocínética é então utilizada de forma, a que a corrente elétrica promova o transporte dos contaminantes do solo até às zonas de tratamento, onde estes são capturados ou degradados. Esta tecnologia pode ser utilizada para reabilitar solos contaminados com substâncias orgânicas e inorgânicas (Cauwenberghe, 1997).

2.9.6- Fito-reabilitação

O processo de fito-reabilitação envolve a remoção, estabilização ou degradação de contaminantes em solos e águas superficiais por plantas. Quer contaminantes orgânicos como inorgânicos, podem-se acumular nos tecidos das plantas ou serem degradados por via enzimática. A combinação da fito-reabilitação com a eletro-reabilitação foi proposta de forma a evitar as limitações da primeira, ou seja, de modo a aumentar a disponibilidade dos contaminantes e facilitar o transporte dos mesmos até à raiz da planta. A corrente elétrica melhora a remoção dos contaminantes, pois aumenta a biodisponibilidade destes por dessorção e melhora a mobilidade das espécies polares, no entanto, ainda existem poucos estudos realizados acerca de como pode ser implementada esta combinação (Reddy K. R., 2013).

2.10- Legislação Nacional sobre contaminação de solos

Em Portugal ainda não existe legislação relativa aos problemas relacionados com solos contaminados, como tal aplicam-se a Norma de Ontário e a legislação Holandesa, quando é necessário discutir sobre esta matéria. Sendo que, segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), recomenda-se a utilização da norma de Ontário, como critério de referência para definir a qualidade de um solo.

O documento legal do estado de Ontário mais atual, designado por "Rationale for development of soil and groundwater standards for use at contaminated sites in Ontario", foi emitido a 15 de Abril de 2011 pelo Ministério do Ambiente de Ontário. Este documento descreve o processo de desenvolvimento e revisão dos valores genéricos para solos e águas subterrâneas a partir do Environment Protection Act (RIBEIRO 2013).

No entanto, a legislação Holandesa também é muito utilizada, uma vez que foi o primeiro país europeu a adotar uma política completamente direcionada para o problema dos solos contaminados e para a limpeza ambiental, tendo desenvolvido as primeiras abordagens políticas em 1980, presentes no "Soil Protection Act". Sendo esta a primeira legislação criada com o objetivo de reabilitar solos contaminados (RIBEIRO 2013).

De seguida, na Tabela 2 encontram-se alguns valores limite legislados pelos Ministérios do Ambiente de Ontário e Holanda, para solos contaminados para fins agrícolas (Standards Development Branch, 2011) (Soil Remediation Circular , 2013).

Tabela 2- Valores Limite para a contaminação de solos agrícolas

Elementos	Legislação de Ontário (ppm)	Legislação da Holanda (ppm)
Zn	290	720
Pb	45	530
As	11	76
Cu	62	190
Mo	2	190
U	1,9	-
TCE	0,05	-
Cianeto	0,051	20
Fenol	9,4	14
PAH's	-	40
PCB's	0,35	1
HCB	0,52	2
Benzeno	0,17	1,1
Tolueno	6	32
Xileno	25	17
Oleo Mineral	-	5 000

3- Materiais e Metodologias

Numa primeira fase deste trabalho de investigação procedeu-se à caracterização físico-química dos solos que posteriormente, foram utilizados para os ensaios de eletrocinética. De seguida, foi realizado um ensaio de modo a avaliar a adsorção do contaminante aos solos selecionados. E por fim, executaram os ensaios de eletrocinética, de modo a avaliar a eficiência desta tecnologia de reabilitação destes solos quando contaminados.

3.1- Caraterização do solo

Ao longo deste estudo utilizaram-se duas amostras de solos diferentes: um solo agrícola (solo A) e um solo granítico (solo B). O primeiro foi colhido numa zona da freguesia de Paranhos (Porto), a uma profundidade máxima de 50 cm. A amostra de solo granítico existia armazenada no laboratório de preparação de minérios do Departamento de Minas da FEUP, com a informação de ter sido colhido na zona de Leça do Balio (Matosinhos), a uma profundidade até 3m.

3.1.1- Caraterização Granulométrica

A determinação da composição granulométrica das duas amostras em estudo foi feita em duas etapas. Uma primeira análise pela técnica de peneiração seco, de acordo com as especificações do LNEC E195-1966, recorrendo a 14 peneiros, com aberturas desde 4,76 mm até 0,053 mm, segundo a série de Tyler e a um agitador mecânico, Figura 11.



Figura 11- Agitador mecânico para peneiração

De seguida, a fração de solo com dimensões inferiores a 0,053mm foi analisada no Granulómetro Laser MS2000 *Hydro G*, produzido pela Malvern, Figura 12, com o objetivo de quantificar a percentagem em argila que compõe cada um dos solos.



Figura 12- Granulómetro Laser MS2000 Hydro G

3.1.2- Caracterização química

A caracterização química dos solos em estudo, foi realizada com recurso ao equipamento de fluorescência Raio X, da Oxford equipments (Figura 13). Para tal, as amostras de solo foram acondicionadas numa proteção plástica e colocadas no compartimento de análise do equipamento. Através do software de leitura do equipamento é possível obter a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras, bem como as suas concentrações.

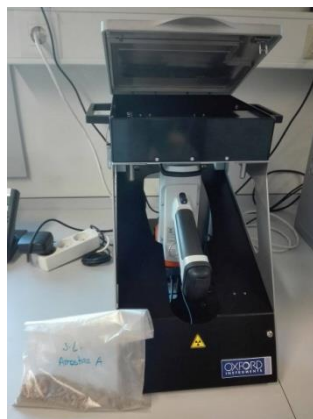


Figura 13- Equipamento Raio X

3.1.3- Caracterização Física

O primeiro parâmetro físico analisado foi a determinação do pH de ambos os solos. O valor do pH de um solo depende da solução em equilíbrio com este, como tal, foi preparada uma suspensão de 20 g de solo num gobelé de 50 mL, adicionando-se 20 mL de água destilada. Posteriormente, colocou-se o gobelé num agitador durante 20 minutos a velocidade moderada e de seguida deixou-se a suspensão repousar por 30 minutos. Por fim, mediu-se o pH com o auxílio de um eléctrodo, previamente calibrado.

Por vezes o valor do pH medido com a utilização de água destilada pode exceder em cerca de 0,5 unidades relativamente à água natural, para contornar este problema é frequentemente utilizada uma solução não tamponizada de um sal em vez de água pura, como por exemplo CaCl_2 0,01 M. Para esta nova medição de pH são utilizados 20 g de solo num gobelé de 50 mL e adicionados 20 mL de CaCl_2 0,01 M, efetuando-se de seguida agitação durante 20 minutos e deixando-se repousar por 30 minutos. Por fim, mede-se o novo valor de pH.

Posteriormente, foram determinados os parâmetros: densidade a granel e humidade dos solos. Para estas análises, foram pesados 100 g de cada um dos solos e de seguida transferidos para duas provetas, de modo a determinar qual o volume ocupado por cada um destes. Seguidamente, a massa de cada um dos solos foi transferida para um vidro de relógio e colocada numa estufa a 105°C, por um período 16h. Após, a secagem dos solos, estes foram novamente pesados e medidos os respetivos volumes. Os valores obtidos para os parâmetros em análise encontram-se na Tabela 5. Para a determinação da porosidade procedeu-se da seguinte forma: pesou-se

uma amostra de cada solo num gobelé de 100 mL e de seguida adicionou-se água ao solo até que este estivesse saturado, de forma a que todos os poros da amostra estivessem preenchidos por água, os valores das massas pesadas do solo seco e do solo saturado estão ilustrados na Tabela 6, assim como os valores da porosidade obtidos para estes dois solos.

De seguida foi determinada a capacidade de permuta catiónica (CEC) dos solos, sendo esta definida como a capacidade que uma partícula tem de alterar a sua base positiva com o ambiente em que esta interage. Os catiões possuem a capacidade de se alterarem por outro ião carregado positivamente a partir das superfícies de minerais de argila e matéria orgânica (Aprile & Lorandi, 2012).

O CEC pode influenciar diretamente as variações de pH no solo, pois sempre que as partículas de argila capturam catiões, libertam iões H^+ e Al^{3+} , que em elevadas concentrações conduzem à diminuição do pH. Com o aumento do CEC ocorre um aumento do pH (Aprile & Lorandi, 2012).

Os principais fatores que influenciam a capacidade de permuta catiónica são o teor em argila e a quantidade de matéria orgânica, isto porque ambos têm carga negativa suficientemente forte para atrair a carga positiva dos catiões.

Para a determinação da capacidade de permuta catiónica dos solos, foi preparada uma mistura de azul de metileno (0,15 g) para um volume de 10 mL de água destilada. De seguida, prepararam-se as misturas de solo, cada uma com 20 g de solo, num gobelé de 50 mL, adicionando 10 mL de água destilada e agitando um pouco.

Posteriormente, adicionou-se 0,5 mL da solução aquosa de azul de metileno à mistura com o solo (Figura 14), agitando durante 3 min, no agitador orbital. Decorrido o tempo de agitação, retirou-se um pouco da suspensão com uma pipeta de Pasteur e colocou-se uma gota de cada amostra em dois papeis de filtro, o ensaio só terminava quando se observasse uma auréola azul clara rodeando a gota da solução. Até se observar a referida auréola, eram adicionados 0,5 mL da solução azul de metileno às misturas com os solos. Finalizado o ensaio determinou-se o CEC pela equação 8, sendo que os coeficientes obtidos estão apresentados na Tabela 7.

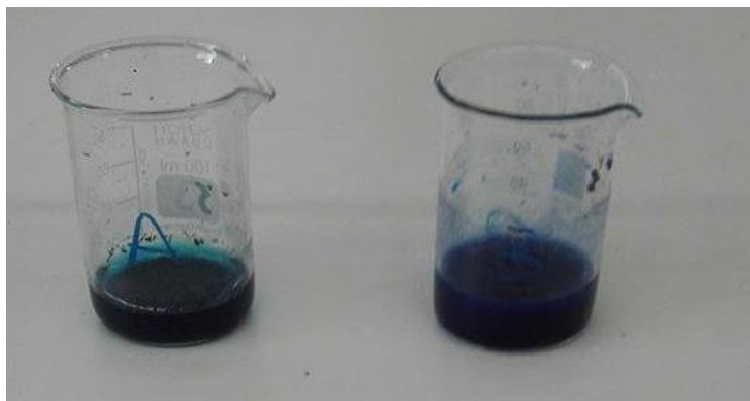


Figura 14- Soluções de azul metileno misturado com o solo

Por fim, foi determinado o carbono orgânico total (TOC) de ambos os solos, por combustão seca, com recurso ao equipamento TOC-VCSN com modulo de sólidos SSM-5000A da Shimadzu, Figura 15. Para tal, foram realizados ensaios com duas amostras de cada solo, uma de granulometria fina (0,053 mm) e outra da mistura de todas as granulometrias. Para cada amostra foi determinado o carbono total (TC) e o carbono inorgânico (IC) e tendo sido realizados duplicados de cada amostra.



Figura 15- Equipamento de medição do TOC

Para cada ensaio, foi pesado cerca de 600 a 800 mg de amostra de solo e transferido para uma barquinha, procedendo-se à medição do TC e de seguida do IC, para cada amostra de solo. As temperaturas utilizadas nesta medição foram 900°C e 200°C para o TC e IC, respetivamente. Para a determinação do IC, antes de se iniciar a medição injetava-se cerca de 2 mL de ácido ortofosfórico, sob a amostra de solo. Os resultados obtidos do TOC encontram-se na Tabela 8.

3.2- Contaminante

Os solos em estudo foram contaminados artificialmente com TCE, anteriormente descrito no capítulo 2. O TCE utilizado ao longo dos ensaios foi produzido na Alemanha, pela empresa *ACROS Organics*, contendo uma percentagem de pureza de 99%.

3.3- Determinação das retas de calibração do TCE

Ao longo do trabalho experimental, foi utilizado o cromatógrafo de fase gasosa, GC 2014 da Shimadzu, de forma a determinar as concentrações de TCE no head space dos balões Erlenmayer durante o ensaio da determinação das isotérmicas de equilíbrio do TCE e ao longo dos ensaios de eletro-remediação, a partir do head space dos compartimentos dos eletrólitos. Este é um cromatógrafo com detetor de chama, possuindo um detetor térmico que analisa os seguintes gases: hidrogénio, dióxido de carbono e oxigénio, sendo que o gás de arraste utilizado foi o azoto e os gases de ignição o ar constituído e o hidrogénio. Cada mediação realizada neste equipamento durava cerca de 18 minutos, onde nos primeiros três minutos a temperatura permanecia a 20°C e depois era elevada até aos 200°C por cinco minutos, e estabilizava nessa mesma temperatura por mais dez minutos, finalizando assim o ensaio.

Previamente às mediações realizadas para os ensaios mencionados anteriormente, é necessário realizar a reta de calibração do TCE quer para os ensaios de eletro-remediação, quer para o ensaio da determinação das isotérmicas de equilíbrio. Para a primeira reta foram escolhidos cinco padrões e esta encontra-se ilustrada e descrita no Anexo I, Figura 30. Enquanto, a reta de calibração utilizada para o ensaio de determinação das isotérmicas de equilíbrio está representada no Anexo II, Figura 31.

3.4- Curva Isotérmica de Equilíbrio de Adsorção do TCE ao solo

Ao longo deste estudo foi realizado um teste de forma a compreender melhor como o TCE era adsorvido no solo. Para tal, foram realizados diversos ensaios a uma temperatura de 25,6°C, durante um período de 58 dias, analisando a concentração de TCE no gás quando adicionado um certo volume deste composto a um Erlenmayer com 250 g de solo, com 20% de humidade, como ilustrado na Figura 16.

Cada ensaio consistiu em adicionar um determinado volume de TCE no Erlenmeyer, e de seguida através do GC analisar a quantidade de TCE existente na fase gasosa no interior deste, e posteriormente calcular a respetiva quantidade de TCE adsorvida no solo. Para cada volume de TCE adicionado, a concentração no gás tinha de permanecer constante durante 3 dias, onde após estes três dias de uniformidade, poderia avançar-se para o próximo volume de TCE. Os volumes de TCE utilizados foram 5, 10, 15, 20, 40 e 60 μL . Estes ensaios foram realizados para ambos os solos em estudo.

A determinação da quantidade de TCE na fase sólida do solo foi calculada a partir das equações que se encontram no Anexo IV.



Figura 16- Ensaio sobre a adsorção do TCE a cada um dos solos

3.5- Ensaio Eletrocinéticos

A célula eletrocinética, Figura 17, utilizada ao longo destes ensaios laboratoriais, produzida pela empresa *Fisher Scientific*, com sede em Espanha, possui as seguintes dimensões: a coluna onde é colocado o solo contaminado possui um comprimento de 25 cm com um diâmetro de 5 cm. Os compartimentos para os eletrólitos, acoplados por rosca às extremidades da coluna têm um volume de 320 mL.

Os elétrodo utilizados para este estudo foram um elétrodo de grafite, que funcionou como ânodo e um elétrodo de aço inox, que funcionou como cátodo. A determinação da concentração de TCE na fase gasosa dos eletrólitos é realizada com a recolha de amostras de 0,1 mL com o auxílio de uma micro-seringa, a partir do *head space* da abertura superior dos compartimentos dos eletrólitos, como ilustrado na Figura

17. Todos os ensaios eletrocinéticos foram realizados a temperatura ambiente do laboratório, 25°C.



Figura 17- Ilustração da Célula eletrocinética utilizada neste estudo

3.5.1- Ensaio zero sem aplicação de corrente elétrica

O primeiro ensaio de eletrocinética consistiu em verificar como o TCE contido na amostra do solo se iria distribuir pelo cátodo e pelo ânodo, como tal não foi aplicada corrente elétrica neste ensaio para ambos os solos. Primeiramente, preparou-se uma amostra de solo com uma determinada percentagem de humidade e posteriormente, contaminou-se artificialmente essa mesma amostra com TCE. De seguida, transferiu-se o solo para a coluna da célula eletrocinética e encheram-se os compartimentos dos eletrólitos com água destilada, até meio da altura dos mesmos, colocando-se previamente uma pastilha magnética em cada um dos compartimentos. O conjunto coluna-compartimentos foi então colocado sobre duas placas de agitação magnética.

Para o ensaio realizado com o solo agrícola utilizou-se uma amostra de 300,62 g com 12% (V/V) de humidade e uma saturação de 50%, perfazendo um volume de solo húmido de 270 mL, contaminando-o com 100 µL de TCE. O volume de água destilada utilizado em cada um dos compartimentos dos eletrólitos foi de 260 mL. A Figura 18 mostra a montagem final da célula eletrocinética durante o ensaio preliminar com o solo agrícola. Este ensaio teve uma duração de 16 dias, tendo a concentração de TCE na fase gasosa sido monitorizada através de seis recolhas de amostras ao longo do período de ensaio.

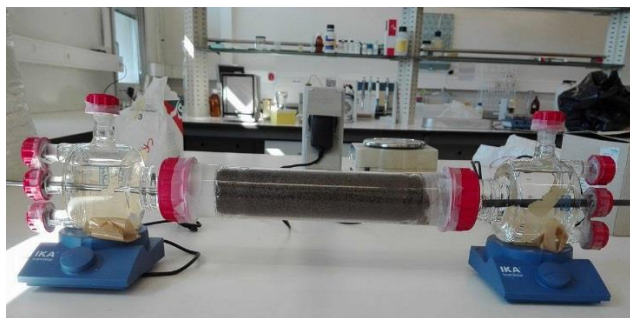


Figura 18- Ensaio com o solo agrícola sem aplicação de corrente elétrica

Relativamente, ao ensaio com o solo granítico mediu-se uma amostra de 250 mL de solo e adicionou-se 50 mL de água, de forma a obter-se um solo com 20% (V/V) de humidade volumétrica, resultando numa amostra de 336,28 g de solo húmido. De seguida, adicionou-se 100 μ L de TCE à amostra de solo, que se colocou na coluna da célula. Aos compartimentos dos eletrólitos foram adicionados 300 mL de água destilada. A restante montagem da célula eletrocinética seguiu o procedimento descrito para o solo agrícola, como ilustrado na Figura 19. Este ensaio foi realizado por um período de 28 dias e procedendo-se à recolha de dez amostras, para medição da concentração de TCE na fase gasosa no head space dos compartimentos dos eletrólitos.



Figura 19- Ensaio Com o solo granítico sem aplicação de corrente elétrica

3.5.2- Ensaio com voltagem aplicada a cada um dos solos

Após a execução dos testes preliminares a cada um dos solos, iniciaram-se os ensaios eletrocinéticos com a aplicação de corrente elétrica.

Para o ensaio com a amostra de solo agrícola (Figura 20) foram utilizados 300 mL de solo adicionando 50 mL de água destilada, obtendo-se assim uma massa de 409,13 g de solo húmido, com 16,8% (V/V) de humidade. De seguida, adicionaram-se 300 mL

de água destilada a cada compartimento dos eletrólitos e colocando-se sobre duas placas de agitação magnética, aplicando-se uma voltagem de 15V a cada um dos eletrodos. Após ter-se dado início ao ensaio realizou-se a primeira mediação no GC para a determinação da concentração de TCE na fase gasosa no *head space* do compartimento do eletrólito. O ensaio terminou após 28 dias, tendo a concentração de TCE na fase gasosa sido determinada 10 vezes ao longo da duração do ensaio.

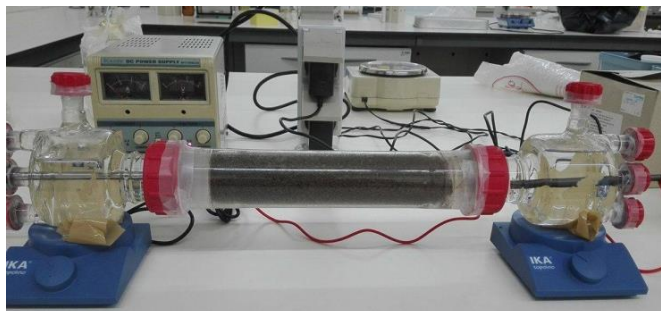


Figura 20- Ensaio eletrocinético com o solo agrícola

No ensaio com aplicação de corrente ao solo granítico (Figura 21) foram utilizados 403,76 g (300 mL) de solo húmido, 20% (V/V) de humidade, perfazendo um volume total de 360 mL, este foi posteriormente, contaminando com 100 μ L de TCE. Em cada um dos compartimentos dos eletrólitos foram adicionados 300 mL de água destilada e colocados sobre duas placas de agitação magnética. O ensaio teve uma duração de 28 dias, tendo-se determinado a concentração de TCE na fase gasosa 13 vezes.

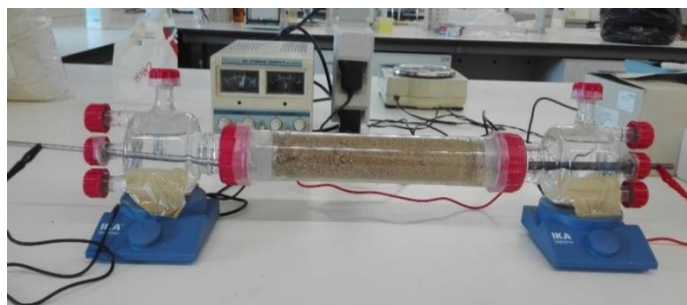


Figura 21- Ensaio eletrocinético com o solo granítico

Previamente à realização destes ensaios eletrocinéticos com duração de 28 dias, foram realizados ensaios com um período de 15 dias, sendo este o período de tempo

descrito em vários estudos sobre esta tecnologia de remediação. Uma vez que, os resultados obtidos não foram satisfatórios, foi aumentado o período de ensaio para 28 dias, de forma a melhorar a qualidade dos resultados obtidos.

4- Resultados

4.1- Caracterização do solo

4.1.1- Caracterização Granulométrica

Os resultados da análise granulometria dos solos em estudo foram representados graficamente como ilustrado na Figura 22, estes resultados foram posteriormente agrupados segundo as frações de areia, silte e argila e representados no diagrama triangular de Ferret, Figura 23.

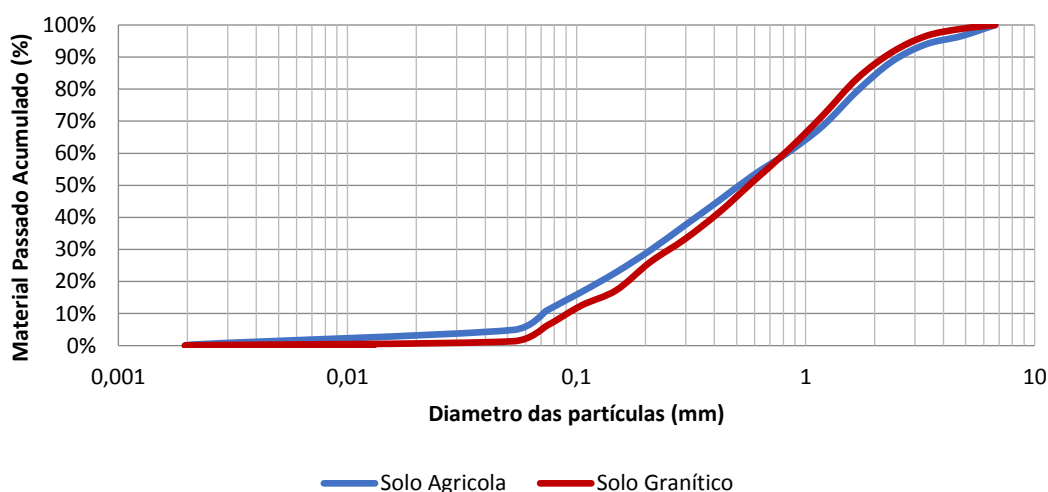


Figura 22- Curva granulométrica dos solos em estudo

A partir da análise dos resultados obtidos da distribuição granulométrica verifica-se que, ambos os solos são predominantemente arenosos.

O solo agrícola apresenta uma percentagem de cascalho de 11,41%, os restantes 88,59% distribuem-se pelas seguintes frações: areia 87,68%, silte 12,12% e argila 0,19%, Figura 23.

O solo granítico apresenta uma composição uma menor fração de cascalho relativamente ao solo agrícola, com uma percentagem de 8,52%. A distribuição da fração

restante pelas classes texturais de areia, silte e argila são respectivamente 93,26%, 6,66% e 0,09%, como ilustrado na Figura 23.

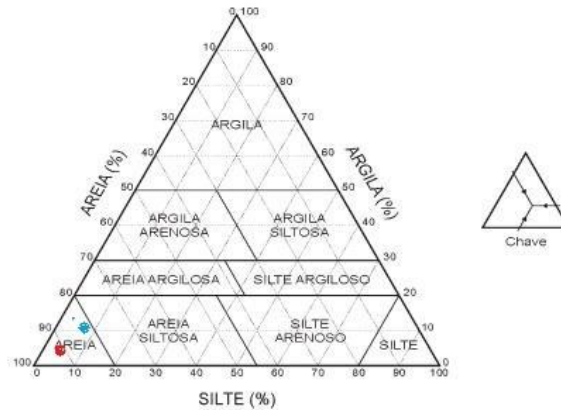


Figura 23- Classificação Textural segundo o triângulo de Feret

Segundo a classificação granulométrica de Feret, ambos os solos são caracterizados como areia.

4.1.2- Caracterização Química

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos no analisador químico de fluorescência Raio X dos metais presentes em cada uma das amostras, bem como os valores limite presentes na legislação de Ontário, legislação adotada pela APA para solos para uso agrícola.

Tabela 3- Valores obtidos pelo equipamento Raio X e valores-limite legislados

	Valores obtidos (mg/kg)		Valores limite (mg/kg)
	Amostra A (solo agrícola)	Amostra B (solo granítico)	Norma de Ontário
Fe (Steel)	25800	55300	-
Ti (Titanium)	2600	7400	-
Rb (Rubidium)	300	400	-
Zr (Zirconium)	200	200	-
Mn (Manganese)	200	100	-
Zn (Zinc)	200	100	290
Pb (Lead)	100	-	45
Sr (Strontium)	100	500	-
As (Arsenic)	100	-	11
Cu (Copper)	0	-	62
Y (Yttrium)	0	0	-
Nb (Niobium)	0	0	-
Mo (Molybdenum)	0	0	2
U (Uranium)	0	0	1,9
K (Potassium)	-	19900	-

Tendo em conta os valores obtidos, verifica-se para o solo agrícola que os metais Chumbo (Pb) e Arsénio (As) possuem um valor de concentração superior ao estipulado na legislação utilizada em Portugal, Norma de Ontário, não sendo aceitável para a prática agrícola. Enquanto para o solo granítico, todos os metais que o compõem não atingem os valores-limite legislados, sendo este aceitável para o uso agrícola.

4.1.3- Caracterização Física

Os valores obtidos na medição do pH encontram-se na Tabela 4, onde o pH1 representa o pH medido apenas com água destilada e o pH2 o pH medido com uma solução de CaCl_2 0,01 M.

Tabela 4- Determinação do pH das amostras

	Solo Agrícola	Solo Granítico
pH1	4,9	5,1
pH2	4,5	3,9

Sendo a medição de pH mais precisa pelo método da utilização de uma solução não tamponizada ao invés de água destilada, conclui-se que o solo granítico apresenta um pH mais baixo comparativamente ao solo agrícola. No entanto, ambos os solos em estudo apresentam um cariz ácido.

Posteriormente, para a determinação dos parâmetros da densidade a granel, porosidade e humidade foi necessário a pesagem e mediação do volume de duas amostras, onde os resultados medidos estão apresentados nas Tabelas 5 e 6, bem como os valores obtidos para os parâmetros em análise.

Tabela 5- Determinação da Densidade a granel e da Humidade de cada uma das amostras

	Massa inicial (g)	Volume inicial (mL)	Massa final (g)	Volume final (mL)	Densidade a granel (mg/L)	Humidade (%)
Solo Agrícola	100	84	97,72	82	1,19	2,28%
Solo Granítico	100	100	98,40	94	1,05	1,60%

A determinação da porosidade foi realizada posteriormente à determinação da densidade e da humidade, como tal as massas medidas para este parâmetro estão ilustradas na Tabela 6.

Tabela 6- Determinação da Porosidade de ambas as amostras

	Massa do solo seco (g)	Massa do solo saturado (g)	Porosidade (%)
Solo Agrícola	140,35	184,56	23,95%
Solo Granítico	193,19	270,58	28,60%

Com os resultados obtidos, verifica-se que o solo agrícola possui uma densidade a granel e humidade superior ao solo granítico, no entanto apresenta uma porosidade

inferior. Tal facto, pode ser explicado pelo elevado teor de matéria orgânica que constitui este solo comparativamente com o solo granítico.

A capacidade de permuta catiónica é calculada a partir da equação 8, em que é previamente necessário determinar qual o volume de azul de metileno utilizado para cada amostra de solo.

$$CEC \left(\frac{mmol}{kg} \right) = \frac{V \times C \times 100}{M} \quad (8)$$

V= Volume de azul de metileno utilizado (mL)

C= Concentração de azul de metileno ($4,7 \times 10^{-3}$ mmol/mL)

M= Massa de solo (2×10^{-3} kg)

Os valores dos volumes utilizados estão indicados na Tabela 7, bem como os respetivos CEC calculados pela equação anterior.

Tabela 7- Determinação da Capacidade de Troca Catiónica

	Volume utilizado (mL)	CEC (mmol/kg)
Solo Agrícola	1,5	351,73
Solo Granítico	6,5	1524,15

Pela Tabela 7, conclui-se que o solo agrícola apresenta uma capacidade de permuta de catiões muito inferior ao solo granítico, podendo isto dever-se ao teor de minerais de óxido de alumínio, ferro e magnésio, que são muito abundantes em solos agrícolas, contribuindo para o baixo coeficiente de troca catiónica.

Na Figura 24, consta o aspeto final da aureola azulada à volta da mistura da solução de azul metileno com o solo agrícola e granítico, respetivamente.

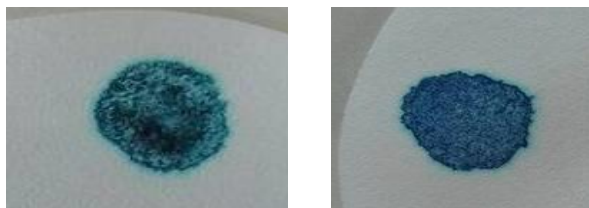


Figura 24- Resultados finais dos solos A e B, respetivamente

Para o cálculo do TOC, foram previamente determinados o carbono total e o carbono inorgânico através das retas de calibração já existentes no software do cromatógrafo. E de seguida, de acordo com a equação 10 presente no Anexo III, procedeu-se ao cálculo do TOC para cada amostra. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Determinação do TOC para as duas amostras

	TC (ppm)	IC (ppm)	TOC (ppm)
Solo Agrícola	27014	284	26730
Solo Granítico	2505	345	2160
Solo Agrícola fração fina	34647	428	34219
Solo Granítico fração fina	2901	405	2496

A partir dos resultados obtidos pode-se verificar que o solo agrícola apresenta um elevado teor em carbono orgânico comparativamente exibido pelo solo granítico.

Resumidamente, os solos são caracterizados como demonstrado na tabela seguinte:

Tabela 9- Caracterização resumida de cada um dos solos

Parâmetros	Solo Agrícola	Solo Granítico
Textura	Areia	Areia
Granulometria	87,68% Areia	93,26% Areia
	12,12% Silte	6,66% Silte
	0,19% Argila	0,09% Argila
pH	4,7	4,0
Porosidade (%)	23,95	28,60
Humidade (%)	2,28	1,60
Densidade (mg/L)	1,19	1,05
CEC (mmol/kg)	351,73	1524,15
TOC (ppm)	26730-34219	2160-2496

4.2- Curva Isotérmica de Equilíbrio de Adsorção do TCE ao solo

Para uma melhor compreensão do modo como o TCE se reparte pelas diversas fases, foi estudada a adsorção do mesmo em cada um dos solos em estudo. Para tal, foram elaboradas as isotérmicas de equilíbrio, com uma gama de contaminação compreendida entre 1,46 mg até 220,46 mg de TCE por quilograma de solo seco e solo húmido. A concentração da fase gasosa foi obtida através da extração de gás recolhido no "head space" do Erlenmeyer e quantificado por cromatografia gasosa. Relativamente à quantificação das concentrações na fase aquosa e sólida, estas foram obtidas pelas equações apresentadas no Anexo IV.

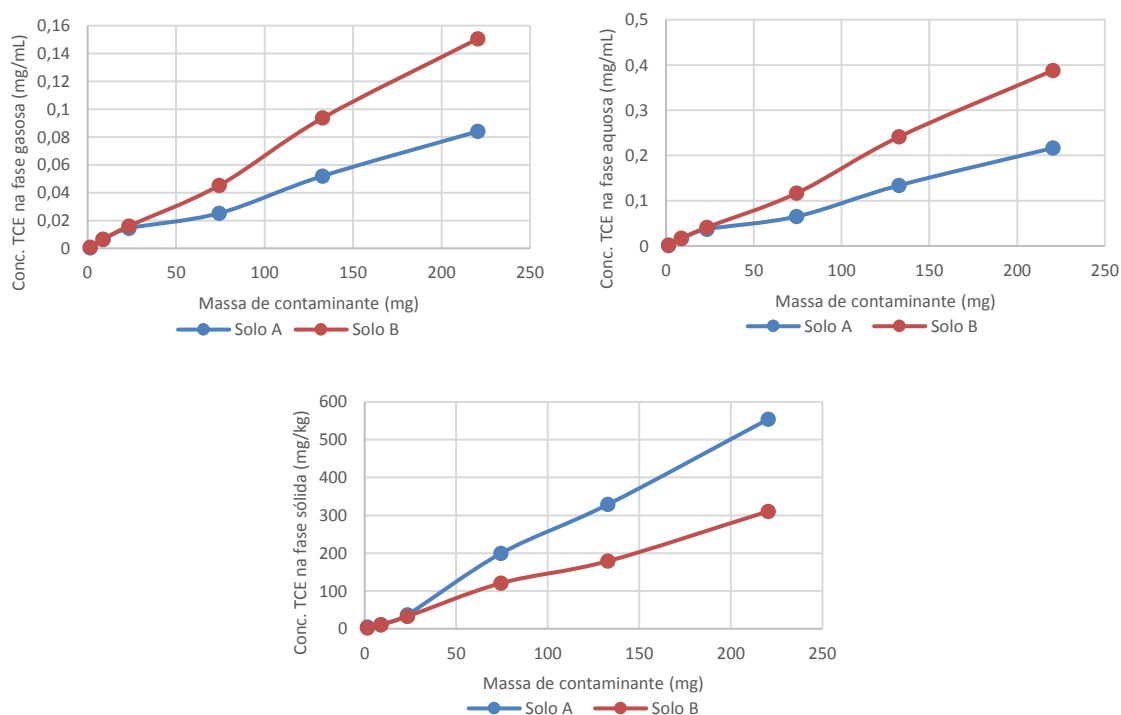


Figura 25- Distribuição do TCE pelas fases gasosa, aquosa e sólida nos solos Agrícola e Granítico

Como se pode aferir pela Figura 25, em todas as fases a concentração em cada uma delas é diretamente proporcional ao aumento do nível de concentração de contaminante existente no meio. Verifica-se que para ambos os solos as concentrações de TCE na fase aquosa são superiores comparativamente à fase gasosa. Analisando as concentrações nas três fases, observa-se que o solo granítico possui uma concentração de contaminante mais elevada que o solo agrícola, ao longo de todo o ensaio. Também se pode constatar que o solo agrícola possui uma taxa de sorção superior ao solo granítico, podendo-se comprovar pelo gráfico relativo à concentração de contaminante na fase sólida, sendo que, este fenómeno é devido ao elevado teor de carbono orgânico presente no solo agrícola comparativamente com o solo granítico.

A partir dos resultados obtidos anteriormente, para as concentrações de TCE na fase gasosa e na fase sólida, procedeu-se à elaboração das isotérmicas de equilíbrio de cada um dos solos, sendo que estas se encontram ilustradas nas Figuras 26 e 27.

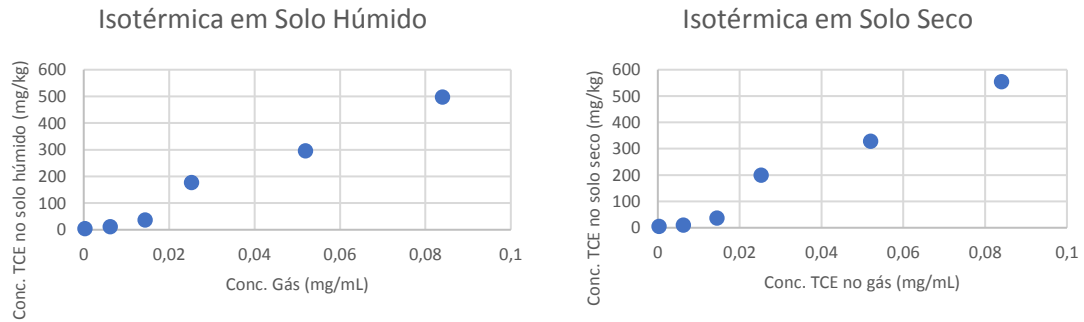


Figura 26- Isotérmicas de equilíbrio para o solo agrícola

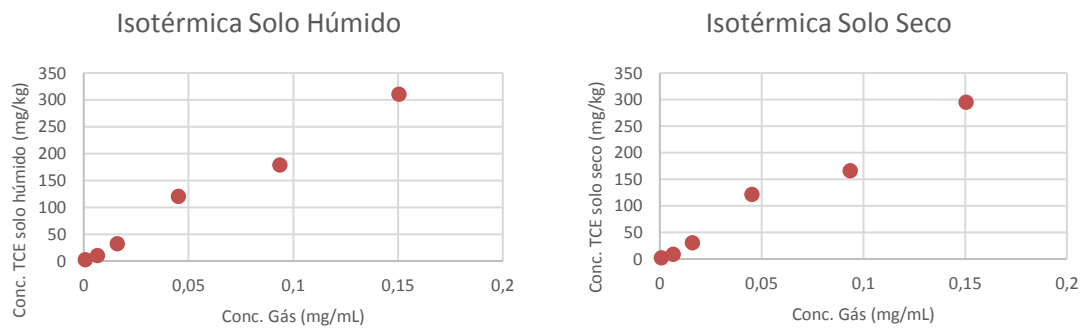


Figura 27- Isotérmica de equilíbrio para o solo granítico

Para a elaboração das curvas isotérmicas de ambos os solos não foram utilizados todos os pontos experimentais recolhidos, uma vez que ao longo do ensaio, por vezes alterou-se a concentração de contaminante, antes deste ter atingido o equilíbrio entre as fases gasosa e sólida, e em certas concentrações de TCE utilizado foi difícil atingir o equilíbrio.

Na Tabela 10, apresentam-se os valores das constantes de sorção estimadas a partir das isotérmicas de Langmuir e Freundlich, bem como os coeficientes de determinação correspondentes, para cada um dos solos em estudo.

Tabela 10- Resultados obtidos para os coeficientes dos modelos de Langmuir e Freundlich

	Modelo Freundlich			Modelo Langmuir		
	K_F	n	R^2	K_L	b (mg/kg)	R^2
solo Agrícola seco	8242	1,087	0,990	0,246	26891	0,989
solo Granítico seco	8242	1,087	0,980	0,370	18016	0,977
solo Agrícola húmido	7290	1,081	0,983	0,396	15198	0,980
solo Granítico húmido	7290	1,081	0,983	0,024	240458	0,980

Nota: K_F - constante de Freundlich, n- potência de ajuste de Freundlich, K_L - constante de equilíbrio do modelo de Langmuir, b- capacidade máxima de adsorção do ajuste de Langmuir e R^2 - coeficiente de determinação.

A análise dos valores obtidos para as constantes de sorção permitem verificar que o modelo de Freundlich é adequado aos dois solos em estudo, uma vez que apresenta um valor n superior à unidade e como tal a isotérmica é favorável à adsorção, pois quanto mais elevado o valor de n, mais favorável é a isotérmica. A constante de Freundlich (K_F) reflete a capacidade de adsorção, e como tal, quanto maior o seu valor, maior a capacidade de adsorção. Verifica-se que os solos secos têm maior capacidade de adsorção do TCE, do que os húmidos.

No modelo de Langmuir, a eficácia do adsorvente é avaliada pelo produto de $K_L \cdot b$ quanto maior o produto destas constantes, mais adsorvente será o solo.

Como se pode verificar, ambos os modelos de ajuste utilizados são adequados aos solos em estudo, no entanto o modelo de Freundlich possui um coeficiente de determinação ligeiramente superior para todos os ensaios realizados, comparativamente ao modelo de Langmuir.

4.3- Ensaios Eletrocinéticos

Na Figura 28, está representada a evolução da concentração de TCE contida no reservatório de cada um dos eletrólitos, ao longo de todo o período de ensaio com o solo agrícola, quer no ensaio preliminar, onde não foi aplicada corrente elétrica, Figura 28 a), quer no ensaio onde foi aplicado um gradiente de potencial elétrico de 0,88 V/cm, Figura 28 b).

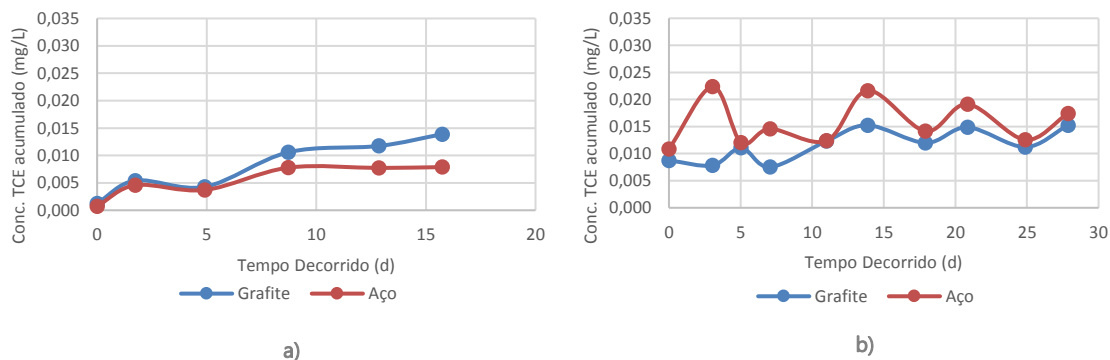


Figura 28- Ensaio eletrocínético com o solo agrícola a) sem aplicação de corrente, b) com aplicação de corrente de elétrica

Na Figura 29, apresentam-se os gráficos relativos à evolução da concentração de TCE nos eletrólitos, para ambos os ensaios realizados com o solo granítico.

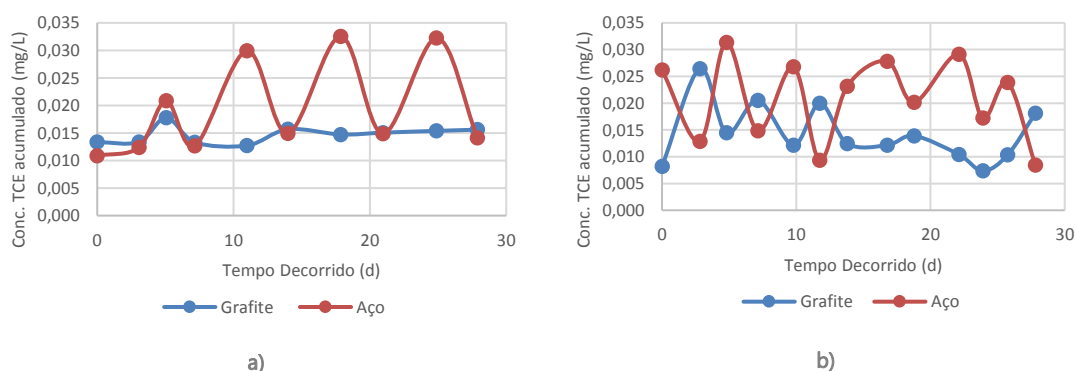


Figura 29- Ensaio com o solo granítico a) sem aplicação de corrente elétrica, b) com aplicação de corrente elétrica

Para os resultados obtidos nos ensaios com o solo agrícola, Figura 28, verifica-se que no ensaio sem a aplicação de corrente elétrica a quantidade de TCE acumulada nos eletrólitos é superior no ânodo durante todo o ensaio, ao invés do que acontece no ensaio com aplicação de corrente elétrica onde o TCE vai predominantemente em direção ao cátodo, o que está em concordância os resultados obtidos por Yang e Chang (2011), que concluíram que o fluxo eletroosmótico do TCE seria do ânodo para o cátodo. Neste último ensaio, Figura 28 b), verifica-se que o solo apresentava instabilidade iônica durante todo o ensaio, já no ensaio sem aplicação de corrente elétrica após cerca de 8 dias do início do ensaio ambos os eletrólitos começavam a estabilizar. Esta instabilidade iônica é explicada por Yang e Chang (2011), que afirmam que seria de esperar que ao longo do ensaio, o TCE fosse desorbido da matriz do solo, movimentando-se em direção

ao cátodo. No entanto, ao longo do estudo, estes autores verificaram que a concentração não aumentava de forma linear com o passar do tempo, pois após dois dias de ensaio obtiveram uma concentração de 15,7 mg/L no cátodo e seria de esperar que esta concentração aumentasse no restante período de ensaio, mas tal não se verificou. Isto pode dever-se à elevada pressão de vapor do TCE que o torna facilmente volatilizável à temperatura ambiente, resultando nestas irregularidades de concentração (Yang & Chang, 2011).

Como se pode verificar, o ensaio com o solo agrícola sem aplicação de corrente elétrica teve uma duração de 16 dias, sendo um período inferior aos restantes ensaios, comparando as taxas de recuperação de TCE para o mesmo período de tempo, ou seja, decorridos 16 dias do início dos ensaios, verificam-se as seguintes taxas de recuperação de TCE, 11,6% e 6,6% para o ânodo e cátodo, respetivamente, para o ensaio sem aplicação de corrente e 12,8% para o ânodo e 18,1% para o cátodo, relativamente ao ensaio onde foram aplicados 0,88 V/cm.

Como se pode verificar pela Figura 29 a), observa-se que a quantidade de TCE recuperada é na maioria do período de ensaio superior no cátodo, estando de acordo com o descrito na literatura. Relativamente ao ensaio do solo granítico com a aplicação de corrente elétrica, Figura 29 b), observa-se que após cerca de 12 dias de ensaio ocorre uma diminuição das irregularidades na concentração de TCE, verificando-se, à semelhança do ocorrido no ensaio sem aplicação de corrente elétrica, que a concentração de TCE é tendencialmente superior no cátodo ao longo de todo o ensaio, estando isto de acordo com a literatura, pois, tal como Yang e Chang (2011), também Yang e Yeh (2011), no ensaio onde apenas aplicaram a tecnologia de eletrocinética observaram que para um período de sete dias de ensaio realizado, a concentração de TCE no cátodo é sempre superior à concentração de TCE no ânodo (Yang & Yeh, 2011).

As taxas de recuperação obtidas no final dos ensaios foram 13,1% para o ânodo e 11,8% para o cátodo no ensaio sem aplicação de corrente e 15,2% e 7,1% para o ânodo e cátodo, respetivamente, no ensaio com aplicação de corrente.

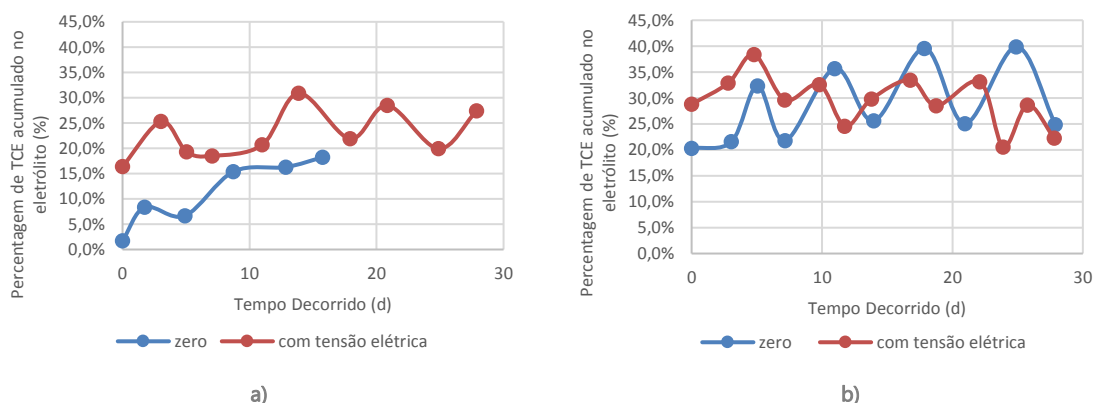


Figura 30- Percentagem de TCE acumulado nos eletrólitos a) solo agrícola b) solo granítico

Conclui-se, deste modo que as percentagens de recuperação de TCE do solo nos eletrólitos, quando aplicada a tecnologia de eletrocinética são as seguintes, 27,4% para o solo agrícola e 22,3% para o solo granítico. Os valores obtidos são um pouco inferiores com os da literatura apresentada, pois as percentagens de remoção de TCE do solo obtidas por Weng, Lin e Hsieh (2000), encontram-se compreendidas entre 30,1% e 92,5% e ainda 53% de remoção de TCE obtidos por Yang e Chang (2011).

De modo a melhorar as taxas de remoção de TCE num solo, Weng, Lin e Hsieh (2000), constataram que o pH dos eletrólitos deve estar compreendido entre 2 e 3 no ânodo e 9,5 e 12,5 no cátodo, sendo que estes valores estão de acordo com vários outros estudos realizados por diversos autores. No entanto, ao longo deste trabalho não foi executada o controlo de pH, pois os medidores de pH existentes no laboratório não eram compatíveis com as aberturas existentes no compartimento dos eletrólitos, de forma a que toda a abertura estivesse isolada para que não houvessem perdas de TCE por volatilização. O aumento do gradiente de potencial elétrico é outro factor que melhora a eficiência de remoção do TCE do solo e ainda, a concentração inicial desta substância no solo, pois nos ensaios realizados, com o mesmo potencial elétrico, mas com concentrações de TCE iniciais distintas, obtiveram-se taxas de eficiência superiores para as concentrações de valores menores, ou seja, para as seguintes concentrações iniciais de TCE, 5 mg/kg, 84 mg/kg e 137 mg/kg, obtiveram-se as seguintes taxas de remoção 91,2%, 75,1% e 53,8%, respetivamente (Weng, Lin, & Hsieh, 2000).

Concluindo, pode-se afirmar que esta tecnologia de reabilitação de solos é eficiente para a remoção do TCE de matrizes contaminadas, tendo em conta as

percentagens de recuperação do contaminante nos eletrólitos obtidas nos ensaios realizados. No entanto, pode ser melhorada a sua eficiência ajustando o pH para os valores compreendidos mencionados anteriormente, utilizando um gradiente elétrico compreendido entre 1 V/cm e 3 V/cm e ainda, aplicado a solos com concentrações de TCE não extremamente elevadas.

5- Conclusões

Ao longo deste trabalho foi avaliada como a tecnologia de eletrocinética era eficiente na reabilitação de dois solos de composição distinta, contaminados com tricloroetileno, um composto orgânico clorado. O assunto tratado nesta dissertação, a descontaminação de solos é de extrema importância nos dias de hoje, pois cada vez mais o número de solos contaminados aumenta, como tal, é necessário desenvolver e estudar as diversas tecnologias de reabilitação, adequando a cada tipo de solo e aos diversos tipos de contaminantes.

São vários os estudos realizados demonstrando a elevada eficiência da tecnologia da eletro-reabilitação para a descontaminação de solos, na sua maioria aplicada a metais pesados, mas também a compostos orgânicos, como o TCE. Sendo de salientar o estudo realizado por Yang e Chang (2011), onde obtiveram uma taxa de remoção de TCE do solo de 53%.

Ao longo desta dissertação e de modo a conhecer melhor o comportamento do contaminante em estudo foi também estudada a adsorção do TCE aos dois solos, previamente à realização dos ensaios eletrocinéticos. Tendo-se verificado que o solo agrícola possui maior capacidade de adsorção do TCE comparativamente com o solo granítico, uma vez que a concentração de contaminante na fase sólida foi quase na totalidade do ensaio com o solo agrícola superior relativamente à exibida pelo solo granítico. A elaboração das isotérmicas de equilíbrio de adsorção do TCE, permitiram concluir que ambos os modelos matemáticos de Langmuir e Freudlich ajustam-se bem às isotérmicas de adsorção para os dois solos em estudo.

Os resultados obtidos para os ensaios de eletro-reabilitação mostraram estar de acordo com literatura apresentada, pois para o solo granítico obteve-se uma taxa de remoção de TCE do solo de 22% e 27% para o solo agrícola. Constatou-se que em ambos os solos em estudo, a concentração de TCE é superior no reservatório do cátodo, estando

concordante com a literatura apresentada, uma vez que o movimento do TCE se faz preferencialmente do ânodo para o cátodo.

Apesar dos valores estarem de acordo com a literatura, estes poderiam ser melhorados alterando o método de contaminação artificial dos solos, pois este pode não ser o mais adequado, uma vez que existem perdas de TCE por volatilização aquando da transferência do solo contaminado para a coluna da célula eletrocinética.

6- Bibliografia

- Abreu, C. (2008). *Electro-remediação de solos contaminados com pesticidas: caso da bentazona*. Tese de Mestrado da Universidade Nova de Lisboa, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente.
- Aprile, F., & Lorandi, R. (2012). Evaluation of Cation Exchange Capacity (CEC) in Tropical Soils Using Four Different Analytical Methods. *Journal of Agricultural Science*, 4(6), 278-285.
- Bard, A., & Faulkner, L. (2001). *Eletrochemical Methods- Fundamentals and Applications* (2 ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Battisti, A., & Ferro, S. (2007). Electrokinetic remediation Methods of remediation of soils and ground waters. Em *Electrochimica Acta* (pp. 3345–3348).
- Bongay, D., & Ngo, R. (2012). Electroremediation of Cu-Contaminated Soil. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, 6, 96-101.
- Cameselle, C., & Reddy, K. (2009). Overview of Electrochemical Remediation Technologies. Em C. C. Reddy (Ed.), *Electrochemical Remediation Technologies For Polluted Soils, Sediments And Groundwater* (pp. 1-28). Willey.
- Cameselle, C., & Reddy, K. (2009). Overview of Eletrochemical Remediation Technologies. Em C. Cameselle, & K. Reddy, *Eletrochemical Remediation Technologies for Polluted soils, Sediments and Groundwater* (pp. 3-28). Wiley.
- Cameselle, C., Gouveia, S., Akretche, D., & Belhadj, B. (2013). Advances in Electrokinetic Remediation for the Removal of Organic Contaminants in Soils. Em M. N. Rashed, *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment* (pp. 210-224). InTech.
- Carvalho, M. (2014). *Análise Fenomenológica da Bio-remediação de Solos Contaminados com Compostos Orgânicos – Perspectiva Multidisciplinar*. Tese de Doutoramento na Universidade do Porto, Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia.
- Cauwenberghe, L. V. (1997). *Eletrokinetics*. Ground Water Remediation Technologies Analysis Center .

- Chang, J.-H., Qiang, Z., & Huang, C.-P. (September de 2006). Remediation and stimulation of selected chlorinated organic solvents in unsaturated soil by a specific enhanced electrokinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 287(1-3), 86-93.
- Contamination from local sources*. (2009). Obtido em Junho de 2017, de European Environmental Agency.
- Elicker, C., Sanches Filho, P., & Castagno, K. (2014). Eletroremediation of Heavy Metals in Sewage Sludge. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(2), 365-371.
- Energy Gov.* (s.d.). Obtido em June de 2017, de Hydrogen Production: Eletrolysis.
- Fiúza, A. (2009). *Reabilitação de Solos e Aquíferos*. Texto de Apoio ao Curso MIEA na Universidade do Porto, Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia.
- Gomes, H., Dias-Ferreira, C., & Ribeiro, A. (2012). Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques. *Chemosphere*, 87, 1077-1090.
- Jo, Y.-J., Lee, J.-Y., Yi, M.-J., Kim, H.-S., & Lee, K.-K. (2010). Soil contamination with TCE in an industrial complex: contamination levels and implication for groundwater contamination. *Geosciences Journal*, Vol. 14, No. 3, p. 313 – 320.
- Karagunduz, A. (2009). Eletrokinetic Transport of Chlorinated Organic Pesticides. Em C. Cameselle, & K. Reddy, *Eletrochemical Remediation Technologies for Polluted soils, Sediments and Groundwater* (pp. 235-248). Wiley.
- Kessler, D., Marsh, C., & Morefield, S. (2009). Electrokinetic Removal of Energetic Compounds. Em C. Cameselle, & K. Reddy, *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater* (pp. 265-284). Wiley.
- Lageman, R., & Pool, W. (2011). *Electrokinetic Remediation in Practice: Experiences with Field Applications*. Lambda Consult.
- Lu, X., & Yuan, S. (2009). Eletrokinetic Removal of Chlorinated Organic Compounds. Em K. Reddy, & C. Cameselle, *Eletrochemical Remediation Tecnologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater* (pp. 219-234). Wiley.
- Maturi, K., Reddy, K., & Cameselle, C. (2009). Surfactant-enhanced Electrokinetic Remediation of Mixed Contamination in Low Permeability Soil. *Separation Science and Technology*, 44(10), 2385-2409.

- Mosavat, N., Oh, E., & Chai, G. (June de 2012). A Review of Electrokinetic Treatment Technique for Improving the Engineering Characteristics of Low Permeable Problematic Soils. *Internacional Journal of Electrochemical Science*, 2(2), 266-272.
- Niroumand, H., Nazir, R., & Kassim, K. (June de 2012). The Performance of Electrochemical Remediation Technologies in Soil Mechanics. *Internacional Journal of Electrochemical Science*, 7, 5708-5715.
- Panagos, P., Liedekerke, M., Yigini, Y., & Montanarella, L. (2013). Contaminated Sites in Europe: Review Of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. *Journal of Environmental and Public Health*, 11.
- Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J., & Sanromán, M. (2010). Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1-11.
- Ramalingam, V. (2013). *geo engineer*. Obtido em May de 2017, de Geoenvironmental Remediation Technologies- Electrokinetic Remediation.
- Ranjan, R. S. (2009). Electrokinetic Barriers: Modeling and Validation. Em K. Reddy, & C. Cameselle, *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater* (pp. 563-578). Willey.
- Ravera, M., Ciaccarelli, C., Gastaldi, D., & Osella, D. (2005). An experiment in the eletrokinetic removal of copper from soil contaminated by the brass industry. *Chemosphere*, 63, 950-955.
- Reddy, K. R. (2013). Electrokinetic remediation of soils at complex contaminated sites: Technology status, challenges, and opportunities. Em G. Musso (Ed.), *Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics* (pp. 131-146). Taylor & Francis Group.
- Reddy, K., Cameselle, C., & Ala, P. (2010). Integrated electrokinetic-soil flushing to remove mixed organic and metal contaminants. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(6), 1269-1279.
- Reddy, K., Maturi, K., & Cameselle, C. (October de 2009). Sequential Eletrokinetic Remediation of Mixed Contaminants in Low Permeability Soils. *Journal of Environmental Engineering*, 135, 989-998.
- Ribeiro, A. (1992). *Contribuição para o Estudo da Contaminação de Solos por Metais Pesados*. Tese de Mestrado na Universidade Nova de Lisboa, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente.

- Ribeiro, M. (2013). *Contaminação do Solo por Metais Pesados*. Tese de Mestrado na Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Engenharia do Ambiente.
- Russell, H., Matthews, J., & Sewell, G. (1992). *TCE Removal from Contaminated Soil and Ground Water*. Obtido em May de 2017, de United States Environmental Protection Agency.
- Salmana, M., Gerharda, J., Major, D., Pironi, P., & Hadden, R. (2015). Remediation of trichloroethylene-contaminated soils by star technology using vegetable oil smoldering. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 346–355.
- Schmidt, C. A. (2004). *Aplicação da Técnica Eletrocinética em Laboratório a dois Tipos de Solos Argilosos*. Tese de Doutorado na Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil.
- Silva, D. C. (2015). *Eletroremediação de Solos Contaminados com Metais Pesados*. Tese de Mestrado na Universidade de Coimbra, Departamento de Química.
- (2013). *Soil Remediation Circular*.
- Standards Development Branch, O. M. (2011). *Rationale for the Development of Soil and GroundWater Standards for Use at Contaminated Sites in Ontario*.
- T. Alcántara, M. P. (2008). Electrochemical remediation of phenanthrene from contaminated kaolinite. *Environmental Geochemical Health*, 30, 89-94.
- Wei, Z., & Seo, Y. (2010). Trichloroethylene (TCE) adsorption using sustainable organic mulch. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 147-153.
- Weng, C.-H., Lin, Y.-H., & Hsieh, Y.-H. (2000). Eletrocinetic Remediation of Trichloroethylene Contaminated Kaolinite. *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering*, 10, 279-289.
- Yang, G., & Chang, Y.-I. (June de 2011). Integration of emulsified nanoiron injection with the electrokinetic process for remediation of trichloroethylene in saturated soil. *Separation and Purification Technology*, 79(2), 278-284.
- Yang, G., & Liu, C.-Y. (2001). Remediation of TCE contaminated soils by in situ EK-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 85, 317-331.
- Yang, G., & Yeh, C.-F. (June de 2011). Enhanced nano-Fe₃O₄/S₂O₈ oxidation of trichloroethylene in a clayey soil by electrokinetics. *Separation and Purification Technology*, 79(2), 264-271.

- Yang, J.-W., & Lee, Y.-J. (2009). Eletrokinetic Removal of PAHs. Em C. Cameselle, & K. Reddy, *Electrochemical Remediation Technologies For Polluted Soils, Sediments And Groundwater* (pp. 197-217). Wiley.
- Yeung, A. T. (2009). Geochemical Processes Affecting Eletrochemical Remediation. Em K. Reddy, & C. Cameselle, *Eletrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater* (pp. 65-91). Wiley.

Anexo I- Determinação da reta de calibração do TCE para os ensaios de eletro-reabilitação

Para a determinação da reta de calibração do TCE para os ensaios eletrocinéticos foi seguido o seguinte procedimento:

- Primeiro escolheram-se cinco padrões, com as concentrações de TCE na fase gasosa previamente conhecidas;
- De seguida determinaram-se os volumes de TCE a adicionar aos balões de Erlenmayer, no entanto a estes volumes calculados foram feitos arredondamentos, de forma a ser possível a sua medição na micro-seringa. De seguida, foram calculadas as concentrações de TCE adequadas aos volumes utilizados pela equação 7. Os valores obtidos encontram-se na tabela seguinte, Tabela 11.
- Cada um dos balões de Erlenmayer de 1000 mL, com um volume disponível de 1095 mL, já contida 250 mL de água destilada, aos quais foram adicionados os volumes de TCE determinados anteriormente;
- Por fim, foram injetados 0,1 mL da fase gasosa de TCE, a partir do head space de cada um dos Erlenmayers no GC, para deste modo se elaborar a reta de calibração.

$$C_{gás} = \frac{n_{gás}}{V_{gás} + \left(\frac{V_{líquido}}{k_H}\right)} \quad (9)$$

Os valores determinados da concentração de TCE no gás, bem como as áreas obtidas no GC encontram-se ilustradas na Tabela 11.

Tabela 11- Valores determinados para a elaboração da curva de calibração do TCE

Padrões (mM)	Volume de TCE adicionado (μL)	Massa de TCE (mg)	Número de moles (mmol)	Cgás (mM)	Área
0,035	5	7,3	0,0554	0,0372	2010456
0,1	15	21,9	0,1662	0,1116	3869996
0,2	30	43,8	0,3323	0,2232	7569850
0,40	60	87,6	0,6647	0,4463	17093261
0,5	75	109,5	0,8309	0,5579	19821081

Com os valores de concentração de TCE na fase gasosa determinados e as áreas obtidas no GC, foi possível a elaboração da curva de calibração do TCE, como ilustrado na Figura 28.

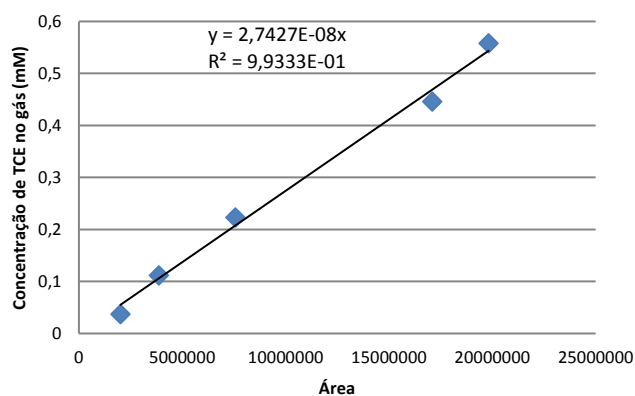


Figura 31- Reta de calibração do TCE

Anexo II- Determinação da reta de calibração do TCE para as isotérmicas de equilíbrio

Para a elaboração desta reta de calibração prepararam-se seis padrões, seguindo o seguinte protocolo:

- Injetaram-se os seguintes volumes de TCE (1, 2, 5, 15, 30 e 60 μL) em seis Erlenmeyer de 1000 mL, esperando até que todo o líquido injetado volatilizasse;
- De seguida, mediram-se no GC amostras da fase gasosa de cada um dos padrões, de forma a obter as áreas correspondentes a cada concentração de TCE no gás previamente estimada;

Os valores obtidos das concentrações na fase gasosa e as áreas correspondentes obtidas no GC estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12- Valores determinados para a elaboração da reta de calibração do TCE

Padrão (μL)	Massa de TCE (mg)	n_T (mmol)	Vgás(mL)	Cgás (mM)	C gás (mg/mL)	Área
1	1,46	0,011	1095	$1,012 \cdot 10^{-5}$	$1,333 \cdot 10^{-3}$	818465,4
2	2,92	0,022	1095	$2,023 \cdot 10^{-5}$	$2,667 \cdot 10^{-3}$	1276773,5
5	7,3	0,055	1095	$5,059 \cdot 10^{-5}$	$6,667 \cdot 10^{-3}$	2553856,2
15	21,9	0,166	1095	$1,518 \cdot 10^{-4}$	$2,000 \cdot 10^{-2}$	6597102,6
30	43,8	0,332	1095	$3,035 \cdot 10^{-4}$	$4,000 \cdot 10^{-2}$	12091801,5
60	87,6	0,665	1095	$6,070 \cdot 10^{-4}$	$8,000 \cdot 10^{-2}$	24945904,7

A partir das concentrações de TCE no gás em mg/mL e as áreas correspondentes, obteve-se a seguinte reta de calibração, Figura 29. Esta foi a reta de calibração utilizada para o cálculo das concentrações de TCE na fase gasosa nos ensaios da determinação das isotérmicas de equilíbrio.

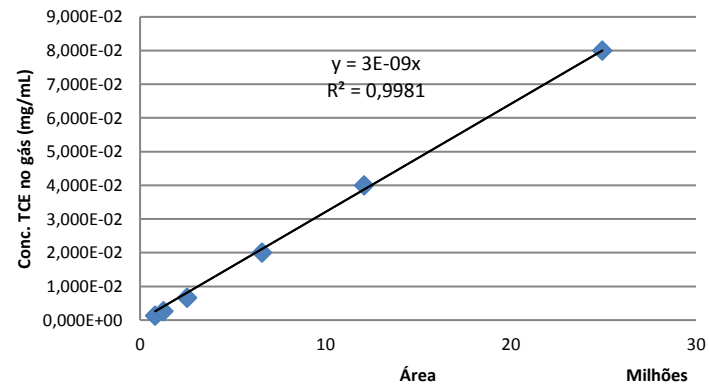


Figura 32- Reta de calibração do TCE

Anexo III- Determinação do TOC

Para a determinação do carbono total e do carbono inorgânico utilizaram-se as retas de calibração pré-existentes no TOC-VCSN, multiplicando-se pelas respectivas áreas obtidas, como apresentado na Tabela 15.

Tabela 13- Resultados do TC e IC obtidos pelo TOC-VCSN

Barquinha		Tipo	Massa (mg)	Área	Conc.(ppm)
1	amostra A fina	TC	68,7	200,5	34669
2		TC	59,2	170,7	34625
3		IC	64,2	1,14	424
4		IC	66,7	1,305	432
5	amostra B fina	TC	59,4	1,886	2850
6		TC	58,7	2,246	2953
7		IC	66,7	1,056	396
8		IC	58,7	0,8444	415
9	amostra A homogénea	TC	76,5	175,5	27494
10		TC	69,4	152	26535
11		IC	74,9	0	216
12		IC	77,9	1,168	353
13	amostra B homogénea	TC	69,6	1,132	2312
14		TC	60,2	1,27	2698
15		IC	78	0,8833	317
16		IC	68,3	0,9575	372

A partir dos resultados obtidos anteriormente, procedeu-se ao cálculo do carbono orgânico através da equação 8, como se realizaram duplicados para a determinação dos valores de IC e TC, realizou-se a média destes para cada amostra de solo de forma a obter-se um só resultado de TOC para cada amostra, como ilustrado na Tabela 16.

$$TOC = TC - IC \quad (10)$$

Tabela 14- Resultados dos valores médios de TC, IC e TOC

	TC (ppm)	IC (ppm)	TOC (ppm)
Amostra A seca	27014	284	26730
Amostra B seca	2505	345	2160
Amostra A fina	34647	428	34219
Amostra B fina	2901	405	2496

Anexo IV- Curva Isotérmica de Absorção do TCE no solo

A determinação das concentrações de TCE nas diversas fases foram determinadas pelas seguintes equações:

$$M_{gás} = C_{gás} \times V_{gás} \quad (11)$$

$$C_{aquoso} = \frac{C_{gás}}{H} \quad (12)$$

$$M_{aquoso} = C_{aquoso} \times V_{aquoso} \quad (13)$$

$$M_s = M_T - M_{gás} - M_{aquoso} \quad (14)$$

$$C_s = \frac{M_s}{M_{solo}} \quad (15)$$

Os parâmetros medidos, necessários aos cálculos para a determinação da concentração de TCE nas diversas fases encontram-se na Tabela 17.

Tabela 15- Valores dos parâmetros necessários a determinação da concentração de TCE

Parâmetro	
Volume de solo (L)	0,2
Volume de água (L)	0,05
Volume de gás (L)	0,845
Constante de Henry a T=25,9 °C	0,388
Massa molar do TCE (mol/kg)	131,79
Massa de solo (kg)	0,25

Tabela 16- Valores experimentais obtidos do solo A para a elaboração das isotérmicas

Massa acumulada de contaminante (mg)	Área média	Cgás (mg/mL)	Massa de gás (mg)	Conc. aquoso (mg/mL)	Massa aquoso (mg)	Massa solo seco (mg)	C solo seco (mg/kg)	Massa solo húmido (mg)	C solo húmido (mg/kg)
1,46	102120,2	0,0003	0,2589	0,0008	0,0395	1,1616	4,6457	1,2011	4,0031
8,76	2083287,3	0,0062	5,2811	0,0161	0,8054	2,6735	10,6918	3,4789	11,5943
23,36	4802678,6	0,0144	12,1748	0,0371	1,8567	9,3285	37,3066	11,1852	37,2778
45,26	4128149,25	0,0124	10,4649	0,0319	1,5959	33,1992	132,7703	34,7951	115,9645
74,46	8418251,3	0,0253	21,3403	0,0651	3,2545	49,8653	199,4211	53,1197	177,0363
132,86	17321646,9	0,0520	43,9104	0,1339	6,6965	82,2531	328,9467	88,9496	296,4493
220,46	28002231,4	0,0840	70,9857	0,2165	10,8256	138,6487	554,4841	149,4743	498,1648

Tabela 17- Valores experimentais obtidos do solo B para a elaboração das isotérmicas

Massa acumulada de contaminante (mg)	Área média	Cgás (mg/mL)	Massa de gás (mg)	Conc. aquoso (mg/mL)	Massa aquoso (mg)	Massa solo seco (mg)	C solo seco (mg/kg)	Massa solo húmido (mg)	C solo húmido (mg/kg)
1,46	273816,25	0,0008	0,6941	0,0021	0,1059	0,6600	2,6395	0,7659	2,5525
8,76	2195916,7	0,0066	5,5666	0,0170	0,8489	2,3444	9,3758	3,1934	10,6427
23,36	5352249,5	0,0161	13,5680	0,0414	2,0692	7,7229	30,8853	9,7920	32,6347
74,46	15088537,1	0,0453	38,2494	0,1167	5,8332	30,3774	121,4851	36,2106	120,6817
132,86	31219651,2	0,0937	79,1418	0,2414	12,0695	41,6487	166,5616	53,7182	179,0308
220,46	50175724,4	0,1505	127,1955	0,3880	19,3978	73,8667	295,4077	93,2645	310,8300

Posteriormente, ajustaram-se os resultados experimentais aos modelos de ajuste de Langmuir e Freundlich.

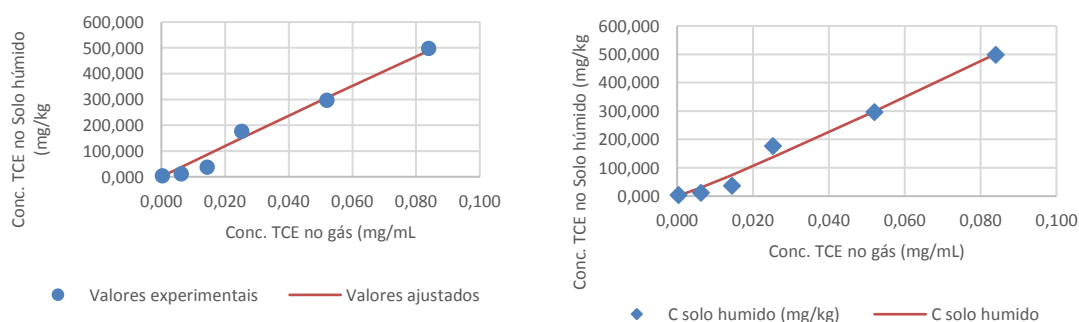


Figura 33- Valores ajustados aos modelos a) Langmuir b) Freundlich do solo A húmido

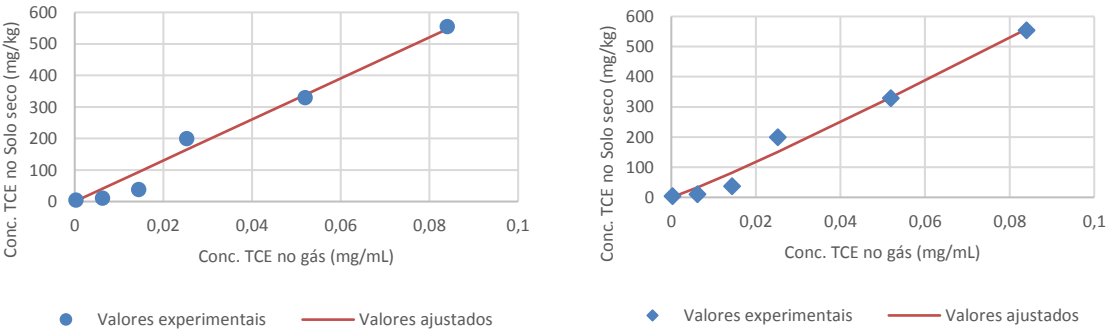


Figura 34- Valores ajustados aos modelos a) Langmuir b) Freundlich ao solo A seco