USP - Universidade de São Paulo
Interunidades em Ciências e Engenharia de
Materiais

Avaliação da Técnica de Eletroosmose na Remoção de
Contaminante Orgânico em Meios Particulados

Eliandro Rezende da Silva

USP / IQSC / SBI

8 - 2 - 001259

DEDALUS - Acervo - IQSC

30800010786

Dissertação apresentada junto ao Programa
de Interunidades em Ciências e Engenharia
de Materiais, da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Mestre em
Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador : Prof. Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis

SERVICO DE BIBLIOTECA E INFORMACAO
IQSC/USP

São Carlos
2001

Silva, Eliandro Rezende da

“Avaliação da Técnica de Eletroosmose na Remoção de Contaminante Orgânico em Meios Particulados”/ Eliandro Rezende da Silva – São Carlos, 2001

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos / Instituto de Física de São Carlos / Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2001
páginas: 89

Área: Interunidades

Prof. Dr. Odílio Benedito Garrido Assis

Eletroosmose, Remediação, Fenol

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE *ELLANDRO REZENDE DA SILVA*, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 07/06/2001.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. ODÍLIO BENEDITO GARRIDO DE ASSIS (Orientador) – EMBRAPA

Prof. Dr. JOSÉ RENATO COURY – UFSCar

Prof. Dr. LUÍS ALBERTO AVACA - IQSC/USP

Aos meus pais, Jorge e
Josefina, pelo amor e
dedicação e ao meu irmão
Saulo pela ajuda nos
momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela capacitação concedida a mim, para que eu realizasse este trabalho.

Aos meus pais Jorge e Josefina, e ao meu irmão Saulo. Quero deixar aqui que amo todos vocês e agradeço pela educação que vocês me deram, pela perseverança e paciência que tiveram para comigo.

Ao Prof. Dr. Odílio Benedito Garrido Assis, da Embrapa Instrumentação Agropecuária, pela orientação digna e honesta. E também pela oportunidade de desenvolver este projeto da maneira mais profissional possível. E principalmente pela amizade conquistada. Muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Luis Alberto Avaca, do IQSC-USP, pela indução do tema e fornecimento do material para a confecção dos eletrodos. Sua visão crítica e sugestões foram extremamente importantes. Muito Obrigado.

Ao técnico de laboratório João Tiengo, do IQSC-USP, por ajudar no desenvolvimento e montagem do sistema. Muito obrigado.

Aos técnicos da Embrapa Instrumentação Agropecuária, pela ajuda na montagem de bancadas de trabalho e na montagem dos equipamentos. Em especial ao Ferrazini, técnico em eletrônica; ao Jorge e Godoy, funcionários

da oficina mecânica; ao Rene, técnico do laboratório de química; ao Valentim e Formiga, designers; à Terezinha, R.H.; ao Paulo, Serviços Auxiliares; à Ana, Projetos Externos; à Kelen e Francisca, telefonistas e às recepcionistas. A vocês, Muito Obrigado.

As bibliotecárias Vera e Janis da Embrapa Instrumentação Agropecuária, pelo esforço em sempre conseguir os artigos por mim solicitados, os quais sempre chegavam em minhas mãos em tempo recorde. A vocês, Muito Obrigado.

Aos amigos que trilharam comigo ao longo desta jornada: Alexandre, Rodrigo, Leandro, Rérisson, Rejane Goy, Valdirene, Nelson, Fábio, Délia, Adriano, Ferrazini, Marta, Elisangela, Etelvino e aqueles que não menciono, pois seria uma outra dissertação só de nomes. À vocês o meu muito obrigado.

À CNPq, agência financiadora deste trabalho.

A Embrapa Instrumentação Agropecuária, pelo suporte técnico e científico, sem os quais este trabalho não seria viabilizado.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vi
RESUMO	ix
ABSTRACTS	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. PRINCÍPIOS ELETROQUÍMICOS	4
2.2. DIFUSÃO E MOBILIDADE IÔNICA	6
2.3. ELETROMIGRAÇÃO	7
2.4. ELETROOSMOSE	8
2.4.1. TORTUOSIDADE	9
2.4.2. CARGA ELÉTRICA SUPERFICIAL E DUPLA CAMADA ELÉTRICA	11
2.4.3. MODELO DE HELMOLTZ	12
2.4.4. ELETRÓLISE	14
2.4.5. OXIDAÇÃO-REDUÇÃO	15
2.4.6. ELETROFORESE	17
2.4.7. TEORIA BÁSICA SOBRE A ELETROOSMOSE	19
2.5. SOLOS TROPICAIS: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	23
2.6. EXEMPLOS DE APLICAÇÕES EM ESCALA LABORATORIAL E EM CAMPO DO USO DA ELETROOSMOSE	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1. MONTAGEM DA CELA ELETROQUÍMICA	31
3.2. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS	32
3.3. SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DOS MEIOS POROSOS	34
3.3.1. PÓS DE VIDROS	34
3.3.2. AREIA	35
3.3.3. SOLO	36
3.4. CONTAMINANTE QUÍMICO	37

3.5. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	38
3.6. MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA	41
3.7. VARREDURA DO GRADIENTE DE pH	41
3.8. ESPECTROFOTOMETRIA U.V. – VISÍVEL	42
3.9. CURVA DE CALIBRAÇÃO	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	44
4.2. MAPEAMENTO DO pH NOS ENSAIOS DE ELETROOSMOSE	50
4.2.1. COMPORTAMENTO EM ÁGUA DESTILADA SEM A PRESENÇA DE MEIO POROSO.	50
4.3. CONCENTRAÇÃO RELATIVA DE FENOL POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VISÍVEL	53
4.3.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO	53
4.4. AVALIAÇÃO DO PROCESSO NA PRESENÇA DE MEIO POROSO: AREIA	57
4.4.1. MAPEAMENTO DO pH EM PÓS DE AREIA “C”.	57
4.4.2. MEDIDAS DE UV-VISÍVEL	60
4.4.3. VARIAÇÃO DO pH, E CONCENTRAÇÃO DE FENOL NO MEIO POROSO “D”	62
4.5. MEDIDAS DE VARREDURA DA VARIAÇÃO DE pH, E CONCENTRAÇÃO DE FENOL NO MEIO POROSO VÍTREOS, PÓ “A”	66
4.6. AVALIAÇÃO EM MEIO POROSO CONSTITUÍDO DE PÓS DE VIDRO “B”	70
4.7. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO ELETROOSMÓTICO EM SOLO CLASSIFICADO	73
4.8. CONSIDERAÇÕES GERAIS	77
5. CONCLUSÕES	82
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Sistema eletroquímico básico, constituído por eletrodos (1), cela eletroquímica (2), cátions (3), ânions (4), fonte D.C. (5) e eletrólito (6).	5
Figura 2.2.	Caminho sinuoso para estudo da tortuosidade.	10
Figura 2.3.	Modelo de Dupla Camada elétrica em uma partícula.	12
Figura 2.4.	Modelo de Dupla Camada de Helmholtz.	13
Figura 2.5.	Variação do potencial com relação à distância da superfície para o modelo de Helmholtz.	13
Figura 2.6.	Desenvolvimento do fluxo eletroosmótico: em 1, estabelecimento do campo; em 4 o fluxo já em estado estacionário.	21
Figura 2.7.	Escoamento eletroosmótico em uma cela eletroquímica com solo, onde o meio poroso são partículas carregadas eletricamente.	22
Figura 2.8.	Triângulo Textural	24
Figura 2.9.	Distribuição dos sólidos, líquidos e gases do solo.	25
Figura 2.10.	Disposição das partículas do solo em forma cúbica (A) e piramidal (B).	26
Figura 3.1.	Representação esquemática da célula eletroquímica, com visão em perfil e aérea (escala 1:3).	32
Figura 3.2.	Dimensões dos eletrodos de titânio.	33
Figura 3.3.	Seqüência do processamento do pó de vidro.	35
Figura 3.4.	Molécula modelo do fenol.	38
Figura 3.5.	Seqüência geral dos ensaios eletroquímicos.	38
Figura 3.6.	Ilustração em perfil da cela eletroquímica e periféricos: 1 cela de acrílico, 2 membranas, 3 eletrodos, 4 meio poroso, 5 fonte D.C., 6 reservatórios coletores dos produtos gerados e 7 sistemas alimentadores com água destilada.	40

Figura 3.7.	Foto geral da montagem.	40
Figura 3.8.	Detalhe da cela eletroquímica e eletrodos.	41
Figura 4.1.	Aspecto do pó de vidro obtidos na condição A em Micrografia MEV.	44
Figura 4.2.	Detalhe da superfície dos grãos de vidro fragmentados.	45
Figura 4.3.	Aspecto do pó de areia, Pó C.	46
Figura 4.4.	Aspecto do empacotamento pó de areia, Pó "D".	47
Figura 4.5.	Detalhes da superfície e empacotamento de pós de areia.	47
Figura 4.6.	Micrografia MEV do solo avaliado nos testes.	49
Figura 4.7.	Detalhe do solo ampliado.	49
Figura 4.8.	Variação do pH ao longo da célula para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio água/fenol para períodos diversos de operação.	51
Figura 4.9.	Variação do pH em função tempo para amostras coletada em meio aquoso nas regiões do anodo e catodo.	53
Figura 4.10.	Espectro de absorção no UV-Vis, para diferentes concentrações de fenol, apresentando a banda máxima de absorção em 270 nm.	54
Figura 4.11.	Curva de calibração dos espectros de UV-Vis obtidos a partir da máxima absorbância para concentrações crescentes de fenol em solução.	55
Figura 4.12.	Espectro de UV-VIS para amostras coletadas na região do anodo, no início e no final de 140 minutos de experimento.	55
Figura 4.13.	Espectro de UV-VIS para amostras coletadas na região do catodo, no início e no final de 140 minutos de experimento.	56
Figura 4.14.	Variação do pH para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio areia/água/fenol (pó "C") para períodos diversos de operação.	58

Figura 4.15.	Variação do pH em função do tempo, em meio poroso (Pó "C"), para amostras coletadas nas regiões do catodo e anodo.	60
Figura 4.16.	Espectro de UV-VIS das amostras contidas na região do anodo, para amostra coletada no início e no final de 120 minutos de experimento.	60
Figura 4.17.	Espectro de UV-VIS das amostras contidas na região do catodo para amostras coletadas no início e no final de 120 minutos de experimento.	61
Figura 4.18.	Variação de pH para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio água/fenol/areia (pó "D") para períodos diversos de operação.	63
Figura 4.19.	Variação do pH em função do tempo, coletada em meio poroso "D", nas regiões do catodo e anodo.	64
Figura 4.20.	Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com pó D, coletadas na região do anodo, no início e no final de 120 minutos de experimento.	65
Figura 4.21.	Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela (pó "D"), coletadas na região do catodo, no início do experimento e no final de 120 minutos de experimento.	65
Figura 4.22.	Variação do pH para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio água/fenol/vidro (pó "A") para períodos diversos de operação.	67
Figura 4.23.	Variação do pH em função do tempo, coletada em meio poroso "A", nas regiões do catodo e anodo.	68
Figura 4.24.	Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com pó "A", coletadas na região do anodo, no início e no final de 120 minutos de experimento.	69
Figura 4.25.	Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com pó "A", coletadas na região do catodo, no início e no final de 120 minutos de experimento.	69
Figura 4.26.	Variação do pH para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio água/fenol/vidro (pó "B") para períodos diversos de operação.	71

Figura 4.27.	Varição do pH em função do tempo coletadas em meio poroso vítreo, Pó "B", nas regiões do catodo e anodo.	72
Figura 4.28.	Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com pó "B", coletadas na região do anodo, no início e no final de 120 minutos de experimento.	72
Figura 4.29.	Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com pó "B", coletadas na região do catodo, no início e no final de 120 minutos de experimento.	73
Figura 4.30.	Varição do pH para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio água/fenol/solo para períodos diversos de operação.	75
Figura 4.31.	Varição do pH em função do tempo coletada em meio poroso, solo, nas regiões do catodo (círculos) e anodo (quadrados).	76
Figura 4.32.	Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com solo, coletadas na região do anodo, no início e no final de 120 minutos de experimento.	76
Figura 4.33.	Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com solo, coletadas na região do catodo, no início e no final de 120 minutos de experimento.	77
Figura 4.34.	Modelos tentativas de adsorção e interação do fenol com superfícies de óxido de silício.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.	Características químicas da amostra de solo.	37
Tabela 3.2.	Resultado da análise granulométrica.	37
Tabela 4.1.	Concentração de óxidos de silício nos meios avaliados.	78
Tabela 4.2.	Eficiência da remoção de fenol nos diversos meios caracterizados no item 3.2.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a:	Raio da partícula.
A:	Área da seção de um capilar.
α_{ar} :	Porosidade de aeração.
c_i :	Concentração molar.
CTC:	Capacidade de troca catiônica.
d:	Distância da superfície eletródica.
D:	Coeficiente de difusão.
D_o :	Coeficiente de difusão ausente da fase sólida.
D.C.:	Diferença de potencial continua.
Embrapa:	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.
E:	Campo Elétrico.
E:	Gradiente de concentração.
ϵ :	Permissividade.
Fig.:	Figura.
F:	Força que age em uma partícula.
F:	Faraday.
ϕ :	Potencial elétrico.
ψ :	Potencial de superfície.
γ :	Tortuosidade.
I:	Corrente elétrica.

I_s :	Corrente elétrica de superfície do solo.
IAC:	Instituto Agronômico de Campinas.
J:	Fluxo.
K:	Constante de Boltzman.
k:	Condutividade da solução.
L:	Nº de Avogrado para μ_i mol de partículas.
L:	Comprimento.
λ_o :	Condutância específica de um líquido.
λ_s :	Condutância de superfície da parede do capilar.
M:	Saturação por alumínio.
η :	Viscosidade absoluta.
PC:	Personal Computer.
q_i^m :	Fluxo molar de migração.
Q:	Carga elétrica.
Q:	Volume por unidade de tempo.
ξ :	Potencial Zeta.
r:	Raio de um capilar.
R:	Constante geral dos gases (Rydberg).
R_s :	Resistência de superfície do solo.
S:	Soma de "bases".
T:	Temperatura.
τ :	Tortuosidade para plano ideal.

u :	Mobilidade.
u_i :	Mobilidade do íon.
u_e :	Mobilidade eletroforética.
UV:	Ultravioleta.
v :	Valores de saturação por “bases”.
v_{eo} :	Velocidade eletrosmótica.
V_f :	Fluxo eletrosmótico.
x :	Distância.
x_{dl} :	Espessura da dupla camada.
z :	Coordenada que descreve o caminho sinuoso.
z_i :	Carga do íon.

RESUMO

O tratamento por técnicas eletroquímicas é provavelmente uma das metodologias mais prometedoras na descontaminação de sistemas particulados, sendo capaz da remoção, total ou parcial, de contaminantes como metais pesados, radionuclídeos, orgânicos e inorgânicos. Pelo uso de uma diferença de potencial elétrico em correntes baixas aplicadas através de pares de eletrodos, os contaminantes são movidos sob a ação do campo elétrico. A extração de impurezas pelo método eletrocinético é baseada na suposição que as moléculas estejam ou sejam evoluídos para a fase líquida. O ciclo completo envolve a adsorção, o transporte, a captação, e a remoção do contaminante dos meios porosos.

Neste trabalho avaliou-se o emprego da técnica de eletrosmose na remoção de fenol em meios líquidos e porosos. O fenol foi escolhido por ser um composto altamente tóxico, proveniente de refinarias de óleos, indústrias de tintas e principalmente pesticidas. Para a validação do processo em escala de laboratório, foi confeccionada uma célula eletroquímica para um volume de 700 cm³, com eletrodos de titânio. A concentração de fenol utilizada para este experimento foi constante de 11 mM. Água destilada, areia, pós de vidro e solo foram classificados, caracterizados e selecionados como meios porosos experimentais.

As aplicações das cargas variaram de 0 a 120-140-240 minutos, sendo que o mapeamento do pH indicou eletromigração de espécies em todos os sistemas. Na eletrosmose temos o arraste das moléculas de fenol em direção ao catodo simultâneo à eletrólise da água, cujas concentrações relativas de contaminante foram avaliadas por espectroscopia de UV-Vis.

A montagem dispõe de um reservatório para coleta de produtos de reação em cada eletrodo sendo possível a remoção do íon fenólico migrado. O processo apresentou eficiências variando de 40% a 60% na extração, dependendo das características do meio poroso. De um modo geral a técnica apresentou-se ecologicamente viável e econômica, como procedimento de remediação de solos e sistemas particulados diversos.

ABSTRACT

The use of electrochemical techniques is probably one of most promising technology for particulate system decontamination treatments. This methodology appears as able to remove heavy metals, radionuclides and organic and inorganic contaminations. By using an electric potential difference with low currents intensities through electrodes, the contaminants in the porous medium are dragged under electric field action. The contaminant removal is base on the supposition that the impurities are in solution or elute to the liquid phase. The whole cycle involves adsorption, transport, collection and removal of contaminants from the medium.

In this work it was studied the use of the electroosmosis technique for removal of phenol from porous and aqueous medium. Phenol was chose because of its high toxicity and the regularly use in oil refineries, ink industries and pesticides. To validate the process, in laboratorial scale, an electrochemical cell of 700 cm³ volume, with titanium electrodes was constructed. The phenol concentration was 11 mM. Distillated water, sand, glass powder and sample of soil were classified, characterized and selected to constitute the porous media.

The charge application time varied from 120 to 140 to 240 minutes and the pH mapping showed migration effect in all of the systems. In the electroosmosis process we have the molecules of phenol dragged towards the cathode simultaneously to the water electrolysis. The relative concentrations of phenol were evaluated by UV-Vis spectroscopy.

In the experimental setup a reservoir in each electrode was assembled in order to collect the reaction products. The process efficiencies are in a range from 40% to 60%, dependent of the porous medium characteristics. In a broad sense, the technique showed feasible as an economic and ecological procedure for soil and particulate system remediation.

1. INTRODUÇÃO

Nos países industrializados tem se observado uma crescente conscientização, tanto na indústria como no meio acadêmico, da necessidade emergente do estudo e desenvolvimento de tecnologias para a recuperação de áreas contaminadas que, associados a uma educação geral, conduzam ao uso racional de agrotóxicos, herbicidas e demais compostos químicos aplicados in natura [1].

Entre as possíveis metodologias estudadas para a remediação de impurezas químicas, as técnicas eletrocinéticas têm sido recentemente apontadas como uma metodologia, embora ainda incipiente, mas com potencial para usos em processos de descontaminação de meios particulados, em especial de solos poluídos com metais pesados, radionuclídeos e compostos orgânicos diversos [2].

Os processos eletrocinéticos têm como princípio a migração de espécies, que sob a ação de um campo elétrico aplicado por meio de eletrodos que gera no sistema uma camada difusa móvel, carregando com ela os compostos polares presentes em solução. Na presença de meios com superfícies ou partículas sólidas, como solos ou cerâmicas porosas, estes são considerados

fixos com relação ao movimento do fluido, sendo a este fenômeno dado o nome de eletroosmose [3].

A aplicação do princípio de eletroosmose tem sido interessante do ponto de vista prático, principalmente em processos de geotecnologia como na drenagem e estabilização de solos de textura fina [4, 5]. Casagrande [6], nas décadas de 30 e 40, foi um dos pioneiros na avaliação do transporte de água em meios porosos através de técnica de eletroosmose. A partir de 1956 outros mecanismos que faziam parte do fenômeno eletrocinético, mas menos entendidos, foram melhor avaliados e conseqüentemente levados em consideração na conceituação do processo eletrosmótico. Os modelamentos de hoje consideram diversos fatores atuantes simultaneamente com o processo eletroquímico [7-12].

Em princípio, o uso de técnicas eletrocinéticas é passível de aplicação em meios permeáveis humidificados, onde o contaminante a ser removido pode ser um composto do tipo inorgânico, orgânico ou organometálico, adsorvido ou não, sob a superfície sólida, ou de espécies carregadas (iônicas) e não carregadas (polar e não polar) em solução [1]. O efeito eletrosmótico se dá como resultado do estabelecimento de gradientes elétricos e hidráulicos no meio [13].

Algumas aplicações com sucesso do uso da eletroosmose tem sido reportadas como na remoção de ions Cu^{2+} e Cd(II) de águas e solos contaminados pela industria de baterias etc. [14, 15] e no uso para a remoção de hidrocarbonetos de solos [16]. Acar et al. [17, 10, 18] apresentam o uso da

técnica na extração de fenol em Kaolinita com bons resultados. A toxicidade e o mau cheiro do fenol exigem um tratamento especial para seu descarte, onde as técnicas eletroquímicas têm apresentando uma melhor relação custo-benefício [19].

Neste trabalho estudamos o emprego das técnicas eletrocinéticas na remoção de fenol em meio aquoso e particulado em escala de laboratório. O principal objetivo foi o de projetar uma cela específica para avaliação laboratorial e estabelecer uma metodologia mínima para comparar a eficiência da técnica para meios diversos. O fenol foi escolhido como contaminante, não somente por sua alta toxicidade, mas igualmente por apresentar uma alta solubilidade em água e ser um dos principais resíduos das refinarias de óleo, indústrias de plástico, tintas e vernizes e principalmente por estar presente na grande maioria dos pesticidas de uso no Brasil.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Neste item é apresentado de forma resumida o fenômeno básico, físico e eletroquímico, envolvido no processo de remoção de agentes contaminantes em meios diversos, líquidos e/ou porosos. A revisão teve como foco apontar os aspectos fundamentais que são a base conceitual deste estudo experimental, sendo dividida em duas partes onde na primeira são abordados os fenômenos de transporte e os princípios eletroquímicos e na segunda as características gerais de sistemas particulados. Como um dos objetivos finais é avaliar a possibilidade de aplicação desses princípios na remediação de solos, certa atenção foi destinada em revisar as características dos solos tropicais e a problemática de contaminação e dos possíveis usos da técnica para a despoluição.

2.1. PRINCÍPIOS ELETROQUÍMICOS

A eletroquímica é a parte da físico-química que estuda as propriedades elétricas de uma solução, como os comportamentos dos íons nos meios líquidos, a produção de energia elétrica por transporte e reações, e as propriedades elétricas das soluções coloidais. Os principais avanços na eletroquímica como ciência datam do início do século XIX com os

processo de eletrólise da água, envolvendo a liberação de hidrogênio e oxigênio e condução de eletricidade em soluções ácidas. Em 1835 surgiu o que se pode chamar de alicerce da eletroquímica atual, conhecido como as Leis de Faraday. Faraday introduziu termos como íons, cátion, ânion, eletrodo, eletrólito e estabeleceu um modelo básico para a eletroquímica, constituído de dois eletrodos conforme ilustrado na Figura 2.1. [22].

Figura 2.1. – Sistema eletroquímico básico, constituído por eletrodos (1), cela eletroquímica (2), cátions (3), ânions (4), fonte D.C..(5) e eletrólito (6).

Ao aplicar uma tensão entre os eletrodos pode estabelecer a geração de várias espécies, dependendo da composição do eletrólito e dos eletrodos.

Para uma interface metal/eletrólito, na passagem de uma corrente elétrica, ocorrem reações de oxidação ou redução, podendo o metal participar dessas reações. Dessa forma Faraday enunciou genericamente o fenômeno:

“A passagem da corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhado por uma reação eletroquímica” [22].

Durante o processo eletroquímico, a movimentação de íons ou moléculas em solução ocorre em diversas intensidades e são resultantes de mecanismos distintos. Destacaremos a seguir quatro de maior significância.

2.2 DIFUSÃO E MOBILIDADE IÔNICA

A difusão é o movimento de íons ou espécies através de um gradiente de potencial químico ou gradiente de concentração. Nos sistemas eletroquímicos tal fenômeno pode ocorrer como consequência da reação eletródica. A força motriz nesta movimentação iônica é o gradiente do *potencial elétrico* na forma Φ : $-\partial\Phi/\partial x$.

A movimentação dos íons pode ocorrer mesmo na ausência de campo elétrico aplicado, bastando que haja uma diferença de *potencial químico* μ entre as partes do sistema. Em uma dimensão, a força que age sobre uma partícula i é expressa em função do gradiente químico como [23]:

$$F_i = -\frac{1}{L} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_T \quad (1)$$

sendo L o número de Avogadro, e μ_i referindo-se a um mol de partículas. A velocidade resultante da força unitária é u/Q , será $v_i = (-u_i/LQ_i)(\partial \mu_i / \partial x)$. A difusão estabelece um fluxo que através de uma seção transversal unitária na unidade de tempo é dado pela lei de Fick:

$$J_{ix} = -\frac{u_i}{Q_i} \cdot \frac{c_i}{L} \cdot \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_T \quad (2)$$

sendo c_i a concentração molar, onde para uma solução suficientemente diluída, temos [24, 25, 23]:

$$\mu_i = RT \ln c_i + \mu_i^\theta \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_T = \frac{RT}{c_i} \cdot \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_T$$

Ou seja,

$$J_{ix} = -kT \frac{u_i}{Q_i} \cdot \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_T \quad (3)$$

ou:

$$J_{ix} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (4)$$

onde o fator de proporcionalidade D_i é o coeficiente de difusão, dado por:

$$D_i = \frac{kT}{Q_i} \cdot u_i \quad (5)$$

2.3. ELETROMIGRAÇÃO

O conceito de eletromigração tem como referência o deslocamento de espécies iônicas sob efeito de um campo elétrico. Neste fenômeno o

deslocamento de cada íon sob o campo aplicado é função da mobilidade individual e da concentração segundo a equação [20]:

$$q_i^m = -u_i \cdot C_i \cdot E \quad (6)$$

sendo: q_i^m o fluxo molar de migração; u_i a mobilidade do íon em um poro; C_i a concentração e E o gradiente de concentração.

A dependência entre a mobilidade em função do coeficiente de difusão pode ser relacionada pela expressão de Einstein, na forma [25]:

$$u_i = D_i \cdot \frac{z_i F}{RT} \quad (7)$$

onde D_i é o coeficiente de difusão, z_i é a carga do íon, F é a constante de Faraday, R é a constante geral dos gases (Rydberg) e T a temperatura. Esta relação surge da interação entre os íons cátions e ânions, que sob um campo elétrico são forçados a movimentar-se em direção oposta à sua polaridade. As espécies em movimento apresentam assim uma mobilidade com uma constante de proporcionalidade igual ao coeficiente de difusão das cargas.

2.4. ELETROOSMOSE

A conceituação de eletroosmose, como mecanismo eletroquímico, tem por princípio um sistema de partículas coloidais, que sob ação de um campo elétrico externo, poderá ter o movimento da fração sólida bloqueada, fazendo com que em uma condição estacionária a única movimentação seja

a do solvente ionizado por entre a fase sólida [3]. Para melhor conceituar o fenômeno da eletroosmose é necessário definir os seguintes parâmetros:

2.4.1. TORTUOSIDADE

A tortuosidade é um fator geométrico estabelecido para meios porosos que depende da contigüidade da distribuição das fases no volume e da porosidade de aeração, α_{ar} (área disponível à difusão, ou fração volumétrica dos poros livres de água). É um parâmetro empírico que descreve o desvio de percurso, de um fluido ou de uma espécie em movimento, de uma trajetória retilínea em função da variação da geometria do caminho ou de um poro. A tortuosidade é fundamental nos mecanismos de eletroosmose e tem sido apresentada como uma relação de proporcionalidade na forma: $D = \gamma(\alpha_{ar})^\mu D_o$, onde D é o coeficiente de difusão da espécie por entre a fase sólida, D_o é o coeficiente de difusão da espécie ausente da fase sólida e γ e μ são constantes dependentes do tamanho, forma e distribuição dos poros [26].

Uma maneira simples de conceituar a tortuosidade é considerando uma partícula carregada em movimento em um fluido através de um capilar sinuoso, formado por uma estrutura contínua de poros, conforme ilustração da Figura 2.2. [20]. Assumindo que a coordenada x está na direção do campo elétrico e z é a coordenada que descreve o caminho sinuoso do capilar, a relação entre essas duas nos fornece a tortuosidade do meio na forma adimensional:

$$\tau = \frac{\partial x}{\partial z} \quad (8)$$

logo, τ representa a relação de linearidade de um capilar em um plano ideal com relação ao desvio do caminho percorrido pelo fluido. $\tau = 1$ indica a trajetória em um capilar plano ideal [26]. Assim, em meio reais porosos, τ sempre assumirá valores menores que a unidade, ou correspondentemente menor será o valor da difusividade. Com a diminuição da difusividade temos uma atenuação da passagem do fluido com conseqüente diminuição na velocidade do mesmo. Esses fatores interferem no processo eletroosmótico, pois, mesmo que a solução esteja sob ação do campo elétrico ao atravessar um meio tortuoso a velocidade eletroosmótica sofrerá atenuação [26, 27].

Figura 2.2.: Caminho sinuoso para estudo da tortuosidade.

Em função das diversas variáveis envolvidas, a obtenção experimental de τ é de difícil obtenção. Prevedello [26] sugere uma aproximação da ordem de 0,66 para aplicações de ordem prática em solos.

2.4.2. CARGA ELÉTRICA SUPERFICIAL E DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Uma das características das partículas coloidais e de importância nos processos de eletrosmose é a presença de carga elétrica superficial. De um modo geral, predominam uma única polaridade nas cargas presentes em superfícies sólidas coloidais embora em algumas espécies orgânicas e biopoliméricas, como por exemplo, proteínas e polissacarídeos, cargas positivas e negativas podem ocorrer em regiões distintas das moléculas, em condições dependentes do pH e outros fatores da solução.

Segundo Crockford [3], existem dois modos de aquisição de carga superficial em superfícies sólidas:

- 1º - A carga é gerada como consequência da ionização de grupos superficiais;
- 2º - A carga é adquirida mediante adsorção seletiva de íons da solução em que a partícula está imersa.

Uma outra forma de aquisição de carga elétrica se dá através da polarização das espécies presentes na solução por meio da aplicação de uma diferença de potencial por meio de eletrodos.

Nas condições em que são estabelecidas cargas em uma superfície sólida, tem-se a geração da Dupla Camada Elétrica, que pode ser definida como a distribuição de cargas ao longo de uma superfície com um ordenamento em quantidade igual e de carga oposta na solução para neutralizar a carga do sólido [28]. A Figura 2.3 representa o modelo de uma partícula coloidal

carregada para o primeiro caso apresentado. A carga gerada na superfície é estabelecida pela adsorção seletiva de íons positivos. Em consequência, em torno da partícula há uma acumulação de íons negativos por atração eletrostática. Esta condição de equilíbrio gera regiões definidas, conforme simbolizada pela linha pontilhada e tende a formar uma segunda camada, que permanece fixa à partícula coloidal. Esta segunda camada forma juntamente com a primeira a **Dupla Camada Helmholtz** em uma partícula coloidal [3].

Figura 2.3.: Modelo de Dupla Camada elétrica em uma partícula.

2.4.3. MODELO DE HELMOLTZ

O modelo de Helmholtz para a dupla camada data de 1853 e é semelhante ao conceito de um capacitor de placas paralelas. Em um eletrodo metálico carregado é estabelecido na interface em contato com a solução um

alinhamento de íons de sinal oposto localizados a uma distância d da superfície eletródica, Figura 2.4 [22].

Figura 2.4.: Modelo de Dupla Camada de Helmholtz.

O conceito de dupla camada é empregado para fornecer informações a respeito das adsorções relativas na interface Eletrodo/Solução [23]. O potencial elétrico correspondente a distribuição de cargas representado na Figura 2.4. é mostrado na Figura 2.5.

Figura 2.5.: Variação do potencial com relação à distância da superfície para o modelo de Helmholtz.

O modelo de Helmholtz é um modelo teórico baseado na termodinâmica de soluções iônicas. Na prática o que ocorre é a formação de uma dupla camada difusa, isto é, os ions não estão totalmente alinhados como mostrado na fig. 2.4. Assim, os efeitos ocorridos no meio não são só devido às interações iônicas mas também devido ao campo elétrico aplicado [23]. O alinhamento dos ions em frente ao eletrodo, fig. 2.4, é chamado de plano exterior de Helmholtz [28]. Como na prática o alinhamento dos ions não são ordenados, o plano de deslizamento que surge devido ao campo elétrico aplicado não coincide com o plano exterior de Helmholtz, o que é extremamente importante nos efeitos eletrocinéticos.

2.4.4. ELETRÓLISE

A eletrólise seria a partição de moléculas ou íons em solução, devido a passagem de corrente elétrica através da solução, ocasionando numa transformação química. Esse processo é conseguido em um sistema eletroquímico onde eletrodos garantem a manutenção da carga necessária para a quebra iônica. Para um bom rendimento é necessário garantir o máximo de contato entre o eletrodo e o eletrólito, e em alguns momentos aplicar sobrepotenciais, de modo que haja circulação de corrente [28, 3].

Um dos processos eletroquímicos mais simples é a eletrólise da água. Em meio alcalino, o desprendimento de H_2 no catodo e de O_2 no anodo, pode ser descrito pelas seguintes reações [22]:

O conceito de eletrólise é importante porque em todas as técnicas eletroquímicas, para determinadas voltagens, temos a ocorrência de eletrólise no meio. Todo mecanismo que ocorrer dentro de uma cela eletroquímica terá como componente uma fração decorrente da eletrólise, assim, a eletrólise tem sido empregada tanto na extração de metais como na separação de compostos que estejam misturados.

2.4.5. OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

As reações de *oxidação-redução* são caracterizadas pela transferência de elétrons entre espécies. Algumas reações se dão de um modo mais evidente e outras de maneira mais sutis, como exemplificada no sistema zinco-cobre:

Na qual é uma reação de oxidação-redução onde a transferência de elétrons é evidente, enquanto que:

é igualmente uma reação de oxidação-redução na qual a transferência de elétrons não é óbvia. O termo oxidação é geral, pois ocorrem reações com perdas de elétrons envolvendo outras substâncias que não seja com oxigênio [29].

Outras reações possíveis no sistema são:

A perda de elétrons por uma espécie deve ser acompanhada pelo ganho de elétrons por outra, sendo este processo denominado **redução**. A substância que promove a redução de uma outra é chamada de **redutor** enquanto a substância responsável pela oxidação de outra é, evidentemente designada **oxidante** [30].

No processo eletroquímico a oxidação-redução está presente porque ocorre a passagem de elétrons entre os eletrodos e a solução, se estes não forem inertes, por ex.: eletrodos de Cu e Zn, a redução ocorrerá no eletrodo de Cu e a oxidação no de Zn [29].

É conveniente definir o estado de oxidação de uma espécie como sendo o número atômico menos o número total de elétrons. Tal definição é direta para átomos, mas caso trabalhe-se com átomos em moléculas poliatômicas, deve-se utilizar a seguinte regra:

- O estado de oxidação de qualquer elemento puro é zero.
- O estado de oxidação do O e todos os seus compostos é igual a -2, exceto para peróxidos.

- O estado de oxidação do H e todos os seus compostos é igual a +1, exceto quando o H estiver ligado diretamente com um metal. Nesse caso, seu estado de oxidação é -1.
- Para outros elementos, o estado de oxidação é calculado através de soma algébrica quando a mesma seja igual à carga da molécula ou do íon.

O estado de oxidação é fundamental no balanceamento de processos de oxidação-redução [29].

2.4.6. ELETROFORESE

A eletroforese ocorre quando partículas coloidais ou íons sob a influência de um campo elétrico iniciam movimento no solvente. Como já exposto, colóides adquirem cargas quando em solução e sob ação de potencial externo tendem a movimentar-se em sentido oposto ao campo, ou seja, as partículas negativas vão para o ânodo e as positivas para o cátodo. Assim, quantificando a velocidade de movimento num campo de intensidade conhecida, é possível determinar indiretamente a carga do colóide e a massa das partículas.

As forças que atuam em uma partícula quando em movimento na fase líquida são semelhantes as que atuam em íons solvatados, ou seja: forças de fricção, forças devido à ação do campo elétrico sob a carga oposta constituinte da dupla camada (efeito de relaxação) e a força de indução na dupla camada, causada pelo campo elétrico (retardação eletroforética) [3].

A mobilidade eletrosmética, u_e , é encontrada resolvendo-se a equação de Poisson com condições-fronteiras apropriadas, então:

$$u_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \xi E}{\eta} f(a/x_{dl}) \quad (13)$$

sendo, ε é a permissividade, ξ é o potencial Zeta, η a viscosidade absoluta, E é o campo elétrico e $f(a/x_{dl})$ um fator numérico, sendo a o raio da partícula e x_{dl} a espessura da dupla camada.

Quando se consideram partículas diminutas em soluções diluídas, a dupla camada é espessa e $f(a/x_{dl}) \rightarrow 1$, sendo conhecido como efeito de relaxação negligenciável. Em soluções concentradas e partículas grandes, a dupla camada é fina e $f(a/x_{dl}) \rightarrow 1,5$; sendo conhecida como retardação eletroforética negligenciável [28]. Logo, a mobilidade eletroforética depende da força iônica da solução (a força iônica surge das interações eletrostática entre as cargas dos íons, ela é função da concentração iônica da solução) [23], pois a espessura da dupla camada diminui com o aumento da concentração de eletrólito no meio. A mobilidade eletroforética também depende da carga elétrica superficial das partículas, item 2.4.2., pois se a carga varia em partículas coloidais de dimensões semelhantes, então a eletroforese se torna uma boa técnica para sua separação.

2.4.7. TEORIA BÁSICA SOBRE A ELETROOSMOSE

Em um sistema de partículas coloidais, sob ação de campo elétrico, quando há um bloqueio no movimento dos colóides, estabelece-se a movimentação do solvente por entre a fração sólida, definindo assim o conceito de eletroosmose [3]. A eletroosmose é um complemento da eletroforese [31, 32], onde suas fases estacionárias e móveis são contrárias as da eletroforese como definidas no item 2.4.6.

Pode-se, teoricamente, conceituar o fenômeno de eletroosmose como o transporte de fluídos por meio de capilares para um dado valor de tensão elétrica aplicada, onde é possível medir a velocidade e a força que o fluído exerce ao movimentar-se por entre a estrutura porosa. Neste modelo o meio poroso é considerado como um capilar genérico, obtendo-se desta forma a pressão osmótica ou o volume do líquido transportado por unidade de tempo. Assim, a velocidade eletroosmótica, v_{eo} , fica definida por:

$$v_{eo} = \frac{\varepsilon \xi E}{\eta} \quad (14)$$

sendo ε a permissividade, ξ o Potencial Zeta (Potencial Eletrostático no interior da solução), E o Campo Elétrico, η a viscosidade absoluta.

Esta velocidade torna-se a mesma para a eletroforese, quando $f(a/x_{dl}) \rightarrow 1,5$, pois o raio do capilar é muito maior que a espessura da dupla camada. Nestas condições, a fluência do líquido, V_f , é $v_{eo} \cdot A$, onde A é a área da seção

do capilar. Considerando que uma corrente $I = A\kappa E$ passe pelo capilar, então o fluxo eletroosmótico que se estabelece no sistema é dado por:

$$\frac{V_f}{I} = \frac{v_{eo}A}{I} = \frac{\varepsilon\xi}{kn} \quad (15)$$

onde k é a condutividade da solução [28].

Na prática, os capilares formados em estruturas porosas, são descritos pela tortuosidade, item 2.4.1., este é um fator que também pode reduzir a v_{eo} . O efeito da eletroosmose também diminui significativamente quando o pH e o Potencial Zeta decaem no estágio final do processo eletrocinético [33, 34].

Segundo o modelo de fricção de Spiegler [35], o transporte eletroosmótico da água por unidade de carga elétrica, aumenta com o aumento da relação água/cátion no sistema. Resulta de tal modelo que o fluxo de água pela quantidade de eletricidade do sistema geral pode ser relacionado como:

$$\frac{Q}{I} = -\frac{\varepsilon\xi}{\mu(\lambda_0 + 2\lambda_s/r)} \quad (16)$$

Sendo Q o volume por unidade de tempo, I a corrente, r o raio do capilar, λ_0 a condutância específica do líquido, λ_s a condutância de superfície da parede capilar e ξ é o potencial Zeta.

Esta equação pode ser verificada experimentalmente na ocorrência de capilares estreitos em soluções de baixa concentrações iônicas, conforme apresentado por Wittle & Pamukcu [31].

O movimento da camada difusa, item 2.4.2, é descrito como a migração de íons carregados sob um campo elétrico, promovendo um arraste viscoso do solvente e o que tiver dissolvido nele, a figura 2.6 esquematiza a evolução do fluxo eletroosmótico.

Figura 2.6.: Desenvolvimento do fluxo eletroosmótico: em 1, estabelecimento do campo; em 4 o fluxo já em estado estacionário.

Khan [36], apresenta uma teoria para a velocidade osmótica para aplicação em solos argilosos. Nesta, o fluxo eletroosmótico é proporcional à corrente elétrica transportada na superfície contínua formada pelo arranjo do solo e seus poros, ou seja, o solo é modelado como resistências em paralelo separadas pelos líquidos nos poros, e o potencial Zeta é substituído pelo potencial de superfície ψ . A condutividade do solo argiloso é devido a íons presentes em sua superfície [37]. Pela teoria do plano exterior de Helmholtz:

$$u_{eo} = \frac{E \psi}{\mu} \cdot \frac{I_s R_s}{L} \quad (17)$$

sendo R_s a resistência de superfície do solo, I_s a corrente de superfície do solo e L o comprimento.

A teoria modificada de Khan [36] enfatiza basicamente que a condutividade elétrica do meio compacto poroso é a pré-condição mais essencial para a ocorrência do fluxo eletrosmótico, em concordância com o modelo de Spiegler [35]. A Figura 2.7. ilustra o fenômeno da eletrosmose segundo a teoria de Khan.

Figura 2.7.: Escoamento eletrosmótico em uma cela eletroquímica com solo caracterizada por meio poroso com partículas carregadas eletricamente.

2.5. SOLOS TROPICAIS: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

A região tropical úmida é constituída por uma área de aproximadamente 4,8 milhões de Km² a qual é caracterizada por uma imensa gama de variações climáticas, geológicas e edáficas.

Nos solos de um modo geral, duas profundidades podem ser caracterizadas: a profundidade pedológica e profundidade efetiva. A primeira refere-se à espessura dos horizontes (perfis do solo), ao passo que a efetiva, também chamada de fisiológica é a profundidade até onde podem penetrar as raízes das plantas, e sem qualquer impedimento.

A contaminação por agentes químicos se dá por migração ou lixiviação de compostos via transporte em fase líquida, predominantemente ao longo da profundidade pedológica, mas com ocorrência também na profundidade efetiva [38]. A textura dos solos desempenha papel importante neste aspecto. A granulometria das partículas que compõem os solos como areia grossa, fina, silte e argila, definem propriedades como aeração, drenagem, compactidade, infiltração e erosão. Nos solos arenosos com menos de 10% de argila, têm-se uma drenagem elevada e pouca retenção de água. Já em solos extremamente argilosos com mais de 60% de argila, têm-se muita retenção de água e baixa difusão de oxigênio [39].

A classificação textural é feita por meio da interação granulométrica, ver Figura 2.8, com base no percentual de areia, argila e silte, com limites definidos:

- Areia Grossa: 2,0 a 0,2 mm de diâmetro;

- Areia Fina: 0,2 a 0,05 mm de diâmetro;
- Silte: 0,05 a 0,002 mm de diâmetro;
- Argila: < 0,002 mm de diâmetro.

Figura 2.8: Triângulo Textural (SBCE, 1982).

De um modo geral a estrutura de um solo tem como base as características do arranjo espacial das partículas que o compõe. A formação estrutural de um solo é assumida como gerada por dois modos [39]:

- Floculação: Que consiste em um processo coloidal, no qual se dá por agrupamento de partículas finas devido à neutralização das cargas elétricas, da fração de argila em estado coloidal, e;
- Agregação: Que é provocada por um agente cimentante como óxidos e substâncias orgânicas ou atividades biológicas, etc.

Dependente do modo de formação da estrutura caracteriza-se a porosidade do meio. A porosidade de um solo pode ser definida como sendo o volume relativo de vazios, ou seja, pelo o espaço do solo não ocupado pela “matriz” (conjunto dos componentes orgânicos e inorgânicos). Dos conceitos acima podemos compreender que se um solo estiver saturado com água sua porosidade estará preenchida pela água e o inverso, se o solo estiver seco, seus poros estarão ocupados pelo ar. Uma distribuição gráfica dos componentes sólidos, líquidos e gasosos é ilustrada na Figura 2.9.

Figura 2.9: Distribuição dos sólidos, líquidos e gases do solo.

Conceitualmente, a porosidade de um solo é dividida em duas categorias: microporosidade ou porosidade capilar e macroporosidade porosidade não capilar, a macroporosidade é também referida como porosidade de aeração, isto é, após o solo ter sido saturado com água, e ter ocorrido a percolação da maior parte da água gravitacional, então o ar passa a ocupar os poros não capilares. Luxmoore et al. [41] definem micro e macro poro da seguinte maneira: Microporos $< 10 \mu\text{m}$ e Macroporos $> 1000 \mu\text{m}$, esses valores

são baseados no ECD (Equivalent Cylindrical Diameter) [42]. No caso em que todas as partículas constituintes sejam esféricas e idênticas como as da Figura 2.10A, a porosidade máxima obtida neste caso é da ordem de 47,64% e para um empilhamento Figura 2.10B, de 24,51%.

Figura 2.10: Disposição das partículas do solo em forma cúbica (A) e piramidal (B).

Este é um conceito teórico e em meios porosos reais as partículas não são homogêneas e o empacotamento é consideravelmente mais complexo. Na prática, os solos de menor porosidade são os arenosos e os argilosos, devido a forma de agregação [39]. Estatisticamente a porosidade dos arenosos varia de 35 a 50%, enquanto dos argilosos varia de 40 a 60% (em porcentagem volumétrica) [43, 44].

A condição de microporosidade é assumida como a principal responsável pela retenção de água na estrutura porosa e a macroporosidade pelo

escoamento por ação gravitacional, o qual é responsável pelo transporte de compostos presente em solução [43].

Com respeito a composição pode-se dizer que um solo é constituído por componentes coloidais, como argila e húmus, sendo os colóides orgânicos e inorgânicos. A denominação argila é utilizada em três diferentes condições: *i)* para expressar o separado de solo, obtido por processamento mecânico definindo partículas inferiores as dimensões de $2\mu\text{m}$ [20]; *ii)* para designar a classe *textural argila* e *iii)* para designar a fração do solo constituída de: *silicatos hidratados de alumínio*. Estes últimos denominados de **minerais de argila** quando cristalinos e **alofanitas** quando amorfos [40, 43].

Neste trabalho adotaremos a denominação argila para designar compostos silicatos, que assim como as demais características do solo interferem nos fenômenos de eletroosmose.

2.7. EXEMPLOS DE APLICAÇÕES EM ESCALA LABORATORIAL E EM CAMPO DO USO DA ELETROOSMOSE

Diversos são os exemplos encontrados na literatura de aplicações de técnicas de eletroosmose na remoção de contaminações em meios porosos. Apresentamos aqui uma breve descrição de alguns experimentos fundamentais que de certa forma serviram de referência aos procedimentos deste trabalho.

Runnels e Larson [45] estudaram o uso da eletromigração, em escala laboratorial para remoção de ions Cu^{2+} em quartzo puro e em areia argilosa usando uma montagem de colunas. A voltagem aplicada foi mantida constante, na ordem de 1,5-2,5 V e a densidade de corrente de 10-50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nestas condições obtiveram em torno de 50 % de cobre removido após um período de 30 dias de operação.

Daniel e Eykholt [46] conduziram testes similares, também focados para a recuperação de ions Cu^{2+} em escala e laboratório. A voltagem em seu experimento foi 5 V e a concentração foi de 320 ppm de ions Cu^{2+} na argila kaolinita. Os testes foram realizados em uma cela eletroquímica com reservatórios de separação do anodo e o catodo. Os resultados obtidos por Daniel e Eykholt [44] foram semelhantes aos de Runnels e Larson [45].

Cela similar foi empregada por Merminod [20] em estudo da aplicação da eletroosmose e eletromigração na extração de poluentes orgânicos de solos contaminados em escala laboratorial. Utilizando o fenol como contaminante e

voltagens da ordem de 30-60V, remoção entre 60-80% da concentração inicial foi conseguida.

Acar et al. [10] avaliando íons Cu^{2+} em escala de laboratório encontraram variações no pH em solos quando da aplicação de carga elétrica. Obtiveram um alto acúmulo de Cu^{2+} na região do catodo, gerando um pH na região básica. A tensão utilizada foi da ordem de 10V e a Corrente de 2,5mA. A energia despendida foi da ordem de 7 KWh/m³.

Pamukcu et al. [47] estudaram a remoção de íons zinco presentes em argila do tipo kaolinita por eletroosmose. As concentrações encontradas nas regiões do anodo foram de 745 mg/L e no do catodo de 440 mg/L, indicando uma remoção de 55%. Hamed et al. [33, 48] investigaram o tratamento eletrocinético de kaolinita contendo Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cr^{3+} em escala laboratorial. A remoção foi altamente eficiente, onde em torno de 95 % de Pb^{2+} foi removido de uma concentração inicial de 1000 ppm, 92 % de uma concentração inicial de 120 ppm para o Cd^{2+} e para o Cr^{3+} ficou na ordem de 70 % de uma concentração inicial de 120 ppm.

Segal et al., [49] também discutem o processo eletroosmótico em drenagem e estabilização de barrancos e encostas. O processo é baseado no emplacamento de diversos eletrodos na encosta separados entre 3-5m entre si. Com aplicação de potencial elétrico da ordem de 0,01-1,0V/cm promovem a movimentação do líquido local reduzindo o nível de saturação das encostas. Embora observaram uma secagem não homogênea entre os eletrodos

detectaram acúmulo de metais pesados e materiais orgânicos migrados para a direção do anodo.

Gale et al., [1] observam que o processo eletrocinético pode ser otimizado, pois este é diretamente dependente do tempo bem como da diferença de potencial elétrico aplicado entre os eletrodos. Segundo Gale, em princípio, quanto maior a diferença de potencial menor será o tempo de remoção dos contaminantes, resultando numa maior eficiência.

De uma forma geral, mesmo sem uma otimização do processo, os estudos selecionados demonstraram o potencial de aplicação de processos eletrocinéticos em meios particulados como tecnicamente viáveis.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MONTAGEM DA CELA ELETROQUÍMICA

Como o objetivo deste trabalho é o de avaliar o emprego do efeito eletroosmótico em processos de descontaminação de meios porosos particulados, foi projetada e construída uma cela eletroquímica para ensaios em condições e escala de laboratório. A montagem se deu a partir da idéia de acondicionar o meio poroso em volume definido. Os eletrodos foram isolados em câmaras anexas para uma melhor medida das reações em função da aplicação da carga. Essas câmaras são acopladas a um sistema de alimentação e retirada de líquido, promovendo a circulação do eletrólito e remoção do contaminante migrado. A distribuição geral da montagem proposta teve por base os experimentos realizados por Merminod [20], com certas adaptações laboratoriais.

A cela foi confeccionada em acrílico, com paredes de 0,8 cm de espessura, para um volume total de 1125 cm³ e um volume preenchido com meio poroso de 850 cm³. As câmaras para fixação dos eletrodos foram definidas por separação via membranas permeáveis de nylon monofilamento com abertura de malhas de 20 µm e espessura do fio de 60 µm diâmetro, de

fabricação TEGAPE. Sistema de encaixe para os eletrodos e torneiras para controle de vazão do fluxo também em acrílico foram confeccionados e anexados. As dimensões gerais da cela são: 26,65 cm de comprimento, 20,00 cm de separação entre as membranas, 6,78 cm de altura e 6,50 cm de largura. A Figura 3.1 apresenta o projeto em sua configuração final.

Figura 3.1: Representação esquemática da célula eletroquímica, com visão em perfil e aérea (escala 1:3).

3.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

Os eletrodos foram confeccionados de titânio de composição comercial: 0,014 % de Carbono, 0,080 % de Ferro, 0,013% de Nitrogênio, 0,12 oxigênio e 99,773 % em peso, a partir de material gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Luis Alberto Avaca, do IQSC-USP.

O titânio foi escolhido por suas características de resistência e desempenho eletroquímico [20,21], sendo os eletrodos confeccionados em áreas de $25,48 \text{ cm}^2$, segundo dimensões apresentadas na Figura 3.2.

Figura 3.2: Dimensões dos eletrodos de titânio.

Os eletrodos são dispostos de forma a ficarem totalmente mergulhados em solução fazendo com que a área de trabalho seja a somatória das diversas faces metálicas. A limpeza anterior a cada ensaio é realizada por jateamento de areia fina, seguido de lavagem com detergente e água corrente, com etanol e lavagem final em água destilada.

3.3. SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DOS MEIOS POROSOS

Para a validação da cela e avaliação da migração de contaminante, selecionamos alguns tipos de pós para comporem isoladamente o meio poroso. Escolhemos partículas de 3 origens distintas: *i)* Pós de vidro comercial, classificados em dois diferentes tamanhos de grãos; *ii)* Areia, igualmente separadas em partículas de duas dimensões e *iii)* Amostra de solo, classificada e analisada. Os dois primeiros consistem de material não solúvel e não absorvente e o último com uma característica mais complexa, que com a presença de meio líquido, pode alterar as condições de empacotamento e interação superficial. A escolha desses pós também se deu por apresentarem as mesmas características em sua composição básica como óxidos de silício, quartzo e argila.

3.3.1 PÓS DE VIDROS

Os pós de vidro foram obtidos a partir da quebra de vidros transparente de composição média SiO_2 (72,5 %), Na_2O (13,7 %), CaO (9,8 %), MgO (3,3 %), Al_2O_3 (0,4 %), Fe_2O_3 (0,2 %), FeO (0,2 %) e K_2O (0,1 %), porcentagem em peso [51], originários de material reciclado. Os pós foram fragmentados manualmente e classificados por sistema agitador de peneiras, selecionou-se as seguintes condições para constituição do meio poroso:

- 1) **Pó A:** Classificado entre peneiras de malha 2,00 e malha 1,00 mm, tamanho médio 1,5 mm.
- 2) **Pó B:** Classificado entre peneiras de malha 500 μm e malha 212 μm , tamanho médio 356 μm .

A Figura 3.3 apresenta a seqüência do processamento dos pós de vidro.

Figura 3.3: Seqüência do processamento do pó de vidro.

3.3.2 AREIA

O segundo tipo de material utilizado para a constituição do meio poroso foi areia do tipo empregada na confecção de argamassa para construção civil, conhecida no jargão comercial como areia grossa. Detalhe sobre as características desse material pode ser encontrado no item 2.5.1. O material foi lavado e igualmente classificado nas mesmas condições empregadas para os pós de vidros, ou seja:

- 3) **Pó C:** Classificado entre peneiras de malha 2,00 e malha 1,00 mm, tamanho médio 1,5 mm.
- 4) **Pó D:** Classificado entre peneiras de malha 500 μm e malha 212 μm , tamanho médio 356 μm .

3.3.3 SOLO

A amostra de solo utilizada é proveniente do Centro Experimental do Instituto Agrônomo (IAC) de Campinas e consiste em latossolo roxo distrófico, argiloso, unidade Barão Geraldo (*Typic Haplortox*) [52]. Após a coleta, amostras foram postas para secar ao ar, seguido de moagem, passados por peneira de 2 mm, homogeneizados e encaminhado para as análises realizadas na EMBRAPA de acordo com metodologia descrita em [53]. Os resultados das análises químicas e físicas estão apresentados na tabela 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1.: Características químicas da amostra de solo.

	pH água	pH CaCl ₂	C	P	K	Ca	Mg
			g dm ⁻³	mg dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³		
Solo	5,2	4,6	22	28	2,2	19	8
	H+Al	Al	CTC	S	V	m	Fe
	mmol _c dm ⁻³				%	%	mg dm ⁻³
Solo	56	3	85	29	34	9	14,5

Obs.: O pH do solo foi medido em água, CTC é a Capacidade de Troca Catiônica, S é a soma de "bases", V são os valores de saturação por bases, m é a saturação por alumínio.

Tabela 3.2.: Resultado da análise granulométrica.

Constituinte	ARGILA	AREIA	SILTE
(%)	60,5	25,2	14,0
Tamanho das partículas de SOLO		< 2,00 mm	

3.4. CONTAMINANTE QUÍMICO

Empregamos fenol (Synth – lote 15.138) como contaminante teste, na concentração de 11 mM diluído em água deionizada. O fenol foi escolhido não somente por sua alta toxicidade, mas igualmente por apresentar alta solubilidade em água e fazer parte da composição da grande maioria dos

pesticidas [20]. Podemos ver na figura 3.4. como é a estrutura de Kekulé da molécula modelo do fenol.

Figura 3.4: Molécula modelo do fenol.

O contaminante foi distribuído ao longo da cela a qual foi mantida por um período 20 minutos para homogeneização anterior a aplicação da carga. O fenol é considerado um ácido fraco podendo reagir com a água segundo a reação seguinte:

3.5. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais gerais seguidos nos ensaios eletroquímicos podem ser sumarizados na Figura 3.5.

Figura 3.5: Seqüência geral dos ensaios eletroquímicos.

O preenchimento com meio poroso se deu de modo que as partículas se acomodassem aleatoriamente pela ação gravitacional. Antes da aplicação da diferença de potencial nos eletrodos foi aguardado um tempo de 20 minutos para homogeneização do contaminante no meio.

Os testes foram realizados sob tensão de 60 V (DC) e corrente constante de 5,0 mA aplicadas diretamente nos eletrodos. Utilizou-se fonte D.C. Power Supply MPC-300 3D, marca Minipa. A cela recebe alimentação controlada de água destilada em ambos compartimentos dos eletrodos a uma vazão de 700 mililitros por hora, sendo os produtos presentes nestes escoados pelos registros superiores para os recipientes externos. Este procedimento é adotado por duas razões: 1 - Para que o meio poroso esteja sempre saturado, garantindo assim a ocorrência do fenômeno de eletroosmose na totalidade do volume e 2 - Para retirada dos produtos de reação da cela minimizando a ocorrência de refluxo do fenol por difusão em direção ao meio. A disposição experimental completa está esquematizada na Figura 3.6 e as Figuras 3.7 e 3.8 apresentam aspectos da montagem.

Figura 3.6: Ilustração em perfil da cela eletroquímica e periféricos: 1 cela de acrílico, 2 membranas, 3 eletrodos, 4 meio poroso, 5 fonte D.C., 6 reservatórios coletores dos produtos gerados e 7 sistemas alimentadores com água destilada.

Figura 3.7: Foto geral da montagem.

Figura 3.8: Detalhe da cela eletroquímica e eletrodos.

3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Amostras dos diversos meios particulados foram examinados ao microscópio de varredura DSM-960 ZEISS. O instrumento, neste caso, foi utilizado essencialmente como microscópio de alto poder de resolução, obtendo assim imagens do arranjo e morfologia dos meios particulados.

3.7. VARREDURA DA VARIAÇÃO DO pH

A avaliação da ocorrência do processo de condução e remoção de fenol foi realizada por meio do acompanhamento da variação de pH em função da

distância ao longo do comprimento da célula tomada do anodo para o catodo. O mapeamento foi realizado por retirada de amostras a cada 2,00 cm nos períodos de 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos de aplicação da carga.

Nas regiões de reação (anodo e catodo) a alteração na acidez foi acompanhada em uma mesma posição em função do tempo. Utilizou-se pHmetro da Analion com eletrodo combinado de vidro, modelo V 621.

3.8. ESPECTROFOTOMETRIA U.V. – VISÍVEL

Espectroscopia de UV-Vis foi empregada como técnica complementar para avaliação das concentrações de fenol nos compartimentos dos eletrodos anterior e após 120, e/ou 140 e/ou 240 minutos para a maioria dos casos, de aplicação de carga. A técnica permite levantar o espectro de absorbância para o fenol possibilitando comparações semiquantitativas das concentrações remanescentes após o processo eletroquímico.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC. A faixa utilizada foi de 200 a 600 nm, com precisão de comprimento de onda de $\pm 0,01$. Este aparelho está interfaciado a um PC, com software apropriado.

3.9. CURVA DE CALIBRAÇÃO

As concentrações de fenol nos meios estudados foram estabelecidas a partir de uma curva de calibração de Adsorbância versus Concentração previamente obtida para diversas concentrações de fenol diluído em água. A calibração se deu no comprimento de onda de 269,8 nm, no qual o fenol tem seu máximo de absorção. Com base nesta curva é possível estimar a porção relativa de fenol presente em cada amostra analisada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

A Figura 4.1 apresenta o aspecto típico dos pós de vidro após fragmentação e classificação, item 3.2.1, sendo possível avaliar visualmente a distribuição de formatos e tamanhos obtidos na condição A. Pode-se observar que as partículas resultantes apresentam uma larga distribuição de tamanhos o que gera empacotamento irregular do meio na célula eletroquímica.

Figura 4.1.: Aspecto do pó de vidro obtido, condição A, em Micrografia MEV.

Em ambas condições de classificação escolhidas, o perfil de distribuição dos pós de vidro foi similar, diferenciando apenas nos tamanhos médio das partículas. A Figura 4.2 detalha a superfície dos grãos fragmentados.

Figura 4.2.: Detalhe da superfície dos grãos de vidro fragmentados.

Na Figura 4.3 temos o aspecto dos grãos de areia, (Pó C), item 3.2.2, que como o pó de vidro é caracterizado por partículas irregulares gerando um empacotamento heterogêneo. É possível visualizar pontos de junções entre as partículas e a disposição com que os grãos de areia se arranjam, permitindo deduzir que a porosidade resultante neste meio é constituída essencialmente de macro poros.

Figura 4.3.: Aspecto do pó de areia, Pó C.

Na Figura 4.4 temos o aspecto da distribuição dos grãos de areia classificados na condição “D”, que são em tamanho médio menores que os apresentados na Figura 4.2. Nestas condições, como esperado, tem-se um empacotamento maior do material particulado, o que gera uma redução no tamanho médio de poros e um aumento da tortuosidade do meio.

Figura 4.4.: Aspecto do empacotamento pó de areia, Pó “D”.

Na Figura 4.5 temos detalhamos a superfície dos grãos de areia, na qual é possível observar a presença de pequenas fissuras e micro poros na estrutura interna, o que não é observado na superfície vítrea. Essa característica contribui para uma maior efeito de capilaridade com influência na adsorção de contaminantes.

Figura 4.5.: Detalhes da superfície e empacotamento de pós de areia.

A Figura 4.6 apresenta a amostra de solo empregado neste estudo, item 3.2.3. Este apresenta uma textura consideravelmente mais complexa que as amostras anteriores, com uma distribuição heterogênea de tamanho de partículas e a presença de demais compostos como raízes e outros agregantes. A porosidade resultante não segue um padrão, sendo a estrutura caracterizada por partículas menores agregadas aos grãos maiores resultando na formação de micro e macro poros. Evidentemente na presença de solução aquosa este perfil de distribuição poderá ser alterado significativamente. Dissolução e recombinação de fases poderão ocorrer promovendo um rearranjo na estrutura.

Figura 4.6.: Micrografia MEV do solo avaliado nos testes.

Na Figura 4.7 temos uma ampliação da textura, apresentando aspectos da superfície e confirmando a complexidade estrutural e a porosidade resultante no solo empregado.

Figura 4.7.: Detalhe do solo ampliado.

4.2. MAPEAMENTO DO pH NOS ENSAIOS DE ELETROOSMOSE

4.2.1 COMPORTAMENTO EM ÁGUA DESTILADA SEM A PRESENÇA DE MEIO POROSO.

A Figura 4.8 apresenta os resultados de acidez tomados ao longo do comprimento da célula a partir do compartimento do catodo, para diversos tempos de operação, tendo como meio água destilada com Fenol a uma concentração de 11mM.

Observa-se um comportamento similar em todos os tempos medidos, com uma gradual queda dos valores de pH na direção do anodo. Este efeito é esperado e indica a consecução de um processo eletroquímico com o estabelecimento de concentração básica no catodo e ácida no anodo, conforme estabelecidos pelos mecanismos de eletrólise descritos no item 2.4.4.

Figura 4.8: Variação do pH ao longo da célula, tomando como ponto zero o catodo e como ponto final o anodo (22 cm), para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio água/fenol para períodos diversos de operação.

Com a manutenção da tensão aplicada é promovida a migração em direção ao anodo dos ions hidrogênios e para o catodo dos grupos hidroxilas, arrastando assim o fenol, em concordância com a teoria, item 2.1. Dois comportamentos podem ser avaliados nesses ensaios: 1 – a redução de pHs para períodos entre 40 e 100 minutos, onde acidez estabiliza-se em torno de 4,5 a 5 ao longo da célula e 2 - para períodos superiores a 120 minutos onde observa-se uma queda significativa do pH a partir do catodo, com estabilização de valores próximos a 3,5 em direção ao anodo. Essa queda para valores abaixo do pH inicial da água empregada (5,56), não é entendida apenas como resultado da migração do fenol, mas igualmente pelo estabelecimento da eletrólise decorrente da carga aplicada. Segundo Acar et al. [11], o processo eletroquímico promove o movimento de produtos da eletrólise da água (OH^- e H^+) e também estabelece um fluxo de moléculas de água influenciado pelos gradientes de potencial elétrico, hidráulico e químico. Como a molécula de fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) apresenta alta solubilidade em água ($9,3 \text{ g} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ de H_2O) devido a presença de grupos hidroxilas [50], sua inserção no meio fará com que os fenômenos tomem lugar, isto é, os fenóis com seus grupos OH^- irão tomar parte da migração dos grupos OH^- resultantes do processo eletrolítico da água. Nesta análise do aumento da acidez pela presença de fenol em água, realizada como referência sem a presença de meio poroso, os melhores resultados foram obtidos para medidas realizadas em períodos superiores a 100 minutos de operação, pois são tempos que apresentam uma maior eficácia na redução do pH ao longo do interior da cela eletroquímica.

Pelas medidas realizadas nas câmaras dos eletrodos, Figura 4.9, temos uma redução simultânea do pH da solução com uma maior taxa na região do anodo. Estas medidas reforçam que para períodos superiores a 100 minutos de aplicação de carga no sistema, temos um maior volume de espécies migradas.

Figura 4.9.: Variação do pH em função tempo para amostras coletada em meio aquoso nas regiões do anodo e catodo.

4.3. CONCENTRAÇÃO RELATIVA DE FENOL AVALIADA POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VISÍVEL

4.3.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para avaliação das concentrações relativas de fenol no meio líquido as análises tiveram por base medidas de absorbâncias por espectroscopia de UV. Para o levantamento de uma curva de calibração tomamos o comprimento de onda 270 nm, relativos à intensidade de pico máximo de

absorbância para diversas concentrações de fenol, Figura 4.10. A relação entre máxima absorbância medida e concentração apresenta uma correspondência linear segundo comportamento gráfico da Figura 4.11. Com base nesta correspondência é possível estabelecer relações de proporções removidas.

Figura 4.10.: Espectro de absorção no UV-Vis, para diferentes concentrações de fenol, apresentando a banda máxima de absorção em 270 nm.

Figura 4.11.: Curva de calibração dos espectros de UV-Vis obtidos a partir da máxima absorvância para concentrações crescentes de fenol em solução.

Assim, nas Figuras 4.12 e 4.13 temos as análises complementares, comparando os espectros de absorção do fenol, realizadas em amostras coletadas na região dos eletrodos, anterior a aplicação da carga e após 140 minutos.

Figura 4.12: Espectro de UV-VIS para amostras coletadas no compartimento do anodo, no início e no final de 140 minutos de experimento.

Figura 4.13: Espectro de UV-VIS para amostras coletadas no compartimento do catodo, no início e no final de 140 minutos de experimento.

Os espectros indicam uma redução significativa das intensidades da absorção inicial do fenol no comprimento de onda típico, próximo a 240-270 nm [55], tanto no anodo quanto no catodo. Nas medidas realizadas na região do anodo, há uma menor concentração de fenol comparativamente ao catodo, Fig. 4.13. Uma condição ideal seria a concentração de fenol muito próxima à nula no compartimento do anodo, uma vez que sob ação do campo elétrico, os compostos formados migrariam para o compartimento do catodo. Logo, a presença de fenol na região do anodo é explicada pela difusão de moléculas para esta região, vencendo a direção do fluxo eletroosmótico. A concentração na região do catodo está como esperada, ou seja, ela é proporcionalmente maior em função da ocorrência da migração eletroosmótica, em concordância com os trabalhos de Merminod [20], Gale [1], Gray [7] e Acar [8, 10, 17].

De uma forma geral, os resultados confirmam o estabelecimento do processo eletroquímico onde moléculas de fenol, junto com grupos hidroxilas, tendem a migrar na direção do catodo devido a polaridade contrária ao campo [10]. A remoção do contaminante na região do catodo se dá pelo transporte da solução para os reservatórios, como na montagem apresentada nos procedimentos experimentais, item 3.1. O que os resultados de absorbância indicam é que após as aplicações de correntes em tempos definidos, ocorre uma redução geral da quantidade de fenol no meio aquoso em 62 %, este valor é resultado de uma medida semi-quantitativa. Esta redução só não é completa devido a fatores como a oxidação e adsorção do fenol no eletrodo, como também a formação de outras espécies e a alta solubilização em água [17, 20, 21, 56, 57], reduzindo a eficiência do processo e conduzindo a uma estabilização dos parâmetros medidos.

4.4. AVALIAÇÃO DO PROCESSO NA PRESENÇA DE MEIO POROSO: AREIA

4.4.1. MAPEAMENTO DO pH EM PÓS DE AREIA “C”

Com a confirmação da ocorrência do processo eletroquímico na mistura água+fenol e validação da montagem, as medidas foram realizadas na presença de meio, como o ilustrado na Figura 4.14 que apresenta os resultados da varredura de acidez tomados ao longo da célula nos diversos tempos de operação tendo como meio poroso de pó de areia “C” (Item 3.2.2.) em meio água destilada e Fenol para a mesma concentração de 11mM.

Figura 4.14: Variação do pH, tomando como ponto zero o catodo e como ponto final o anodo (22 cm), para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio areia/água/fenol (pó "C") para períodos diversos de operação.

Temos nessa condição que a presença da areia reduz a acidez do meio para valores de pH superiores a da água utilizada. Na presença de carga as medidas indicam a ocorrência dos mecanismos que geram a gradual queda de pH nos valores tomados ao longo da célula. Em comparação com os valores medidos na ausência de meio poroso, Figura 4.8, a queda do pH na região do anodo não atinge os baixos valores observados na ausência deste meio poroso. Neste caso temos também influência do meio no estabelecimento de uma não linearidade para a passagem do fluxo eletrosmótico. Os grãos de areia "C" são classificados em tamanho médio igual a 1,50 mm sendo que no empacotamento introduz o efeito de tortuosidade no volume, o que implica, como apresentado no item 2.4.1, em uma atenuação na velocidade eletrosmótica, item 2.4.7. Um outro fator que contribui para essa diferença é a adsorção dos íons H^+ e dos grupos OH^- , provenientes da eletrólise da água sob as espécies presentes na areia. Gale [1] denomina esse fenômeno como Fator de Retardação, pois o efeito de adsorção de íons sobre superfícies sólidas no meio poroso reduz a taxa de migração das espécies. Esses efeitos mascaram as medidas diminuindo os valores de eficiência do processo com relação ao tempo, mas é possível notar que igualmente para períodos superiores a 100 minutos de operação, temos altas concentrações base no catodo e ácida no anodo, Figura 4.15. O comportamento da Figura 4.15 indica o real estabelecimento de um processo eletroquímico, com um perfil de redução da acidez no catodo, ou seja, em condições de pHs esperados dentro do contexto teórico de eletrosmose.

Figura 4.15.: Variação do pH em função do tempo, para o meio poroso (Pó "C"), em amostras coletadas nos compartimentos do catodo e anodo.

4.4.2. MEDIDAS DE UV-VISÍVEL

As análises por absorção de UV, realizadas em amostras coletadas anterior e após a aplicação da carga, nas regiões dos eletrodos, nos ensaios com a areia "C" estão nas Figura 4.16 e 4.17.

Figura 4.16: Espectro de UV-VIS para amostras coletadas no compartimento do anodo no inicio e no final de 120 minutos de experimento.

Figura 4.17: Espectro de UV-VIS para amostras coletadas no compartimento do catodo no inicio e no final de 120 minutos de experimento.

As intensidades obtidas nos espectros de absorção na célula com o meio “C” são proporcionalmente menores, em todas as condições, que as obtidas para a solução água destilada com fenol (Figs.4.12 e 4.13). Nas medidas realizadas na região do anodo há igualmente uma concentração de fenol indicando condições menos acentuadas do efeito eletroosmótico. Com o meio poroso, moléculas de fenol são adsorvidas pelas espécies presentes e podem ficar retidas na estrutura porosa [1, 7, 17, 20]. A concentração relativa encontrada na região do anodo deve-se as condições do experimento onde como já citado, as moléculas do contaminantes são passíveis de difusão no sentido contrário ao campo elétrico. Já na Figura 4.17, as medidas são correspondentes a região do catodo indicando uma menor remoção de fenol do sistema com o estabelecimento de condições homogêneas. A remoção do fenol concentrado nesta região ocorre como no

caso anterior pela circulação constante de água destilada conforme possibilitado pela montagem experimental.

Em uma análise geral os resultados apresentam comportamentos similares aos encontrados para aplicação da carga na ausência do meio poroso, os quais confirmam o estabelecimento do fluxo eletroosmótico, embora este seja atenuado pela presença do meio poroso. A remoção de fenol neste meio é de 45 %.

4.4.3. VARIAÇÃO DO pH E CONCENTRAÇÃO DE FENOL NO MEIO POROSO “D”

Na Figura 4.18 temos os resultados de acidez tomados ao longo da célula preenchida com partículas do meio “D” (Item 3.2.2.). Como descrito nos processos experimentais, a diferença entre o meio “C” e “D” é o tamanho de partículas (“C” = 1,5 mm “D” = 356 μm ,).

Para este meio, a varredura de pH ao longo da cela apresenta um comportamento distinto das medidas anteriores. Como o pó “D” tem menores dimensões médias, o arranjo das partículas se dá de forma mais adensada gerando uma estrutura de tamanho de poros menor que a formada pelo pó “C”, contribuindo para um maior parâmetro de tortuosidade neste sistema formado com o pó “D”, conforme comprovado pelas micrografias.

Figura 4.18: Variação de pH ao longo da célula, tomando como ponto zero o catodo e como ponto final o anodo (22 cm), para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio água/fenol/areia (pó "D") para períodos diversos de operação.

Temos assim o favorecimento de uma maior interação na superfície sólida promovendo um grau mais elevado de adsorção e retenção das moléculas de fenol na estrutura. As análises de pH realizadas nos compartimentos dos eletrodos apresentaram-se instáveis em função do tempo, embora com valores médios de pH menores para o catodo, Figura 4.19.

Figura 4.19.: Variação do pH em função do tempo, coletada em meio poroso “D”, nos compartimentos do catodo e anodo.

As medidas de absorção de UV, realizadas em amostras coletadas nos compartimentos dos eletrodos neste sistema estão representadas nas Figuras 4.20 e 4.21.

Figura 4.20: Espectro de UV-VIS em amostras contidas na cela com pó **D**, coletadas no compartimento do anodo, no início e no final de 120 minutos de experimento.

Figura 4.21: Espectro de UV-VIS em amostras contidas na cela (pó "**D**"), coletadas no compartimento do catodo, no início do experimento e no final de 120 minutos de experimento.

Embora pela varredura do pH não tenha sido possível precisar a ocorrência do processo eletrocinético na presença do meio constituído por areia

final, por absorvância no UV-Vísivel tornou-se possível estabelecer que o processo se faz presente. Condições similares são previstas nos trabalhos de Acar [8, 10, 17] e Casagrande [6], que mostram que mesmo em meios nos quais os poros sejam muito pequenos, se preenchidos pelo eletrólito a eletroosmose ocorrerá no sistema, em diferentes intensidades para diferentes potenciais aplicados. A eficiência do processo, evidentemente será reduzida, sendo o processo caracterizado por um maior fator de retardação [1].

A relação de proporcionalidade da intensidade adsorvida indica remoções da ordem de 49 %.

4.5. MEDIDAS DA VARIAÇÃO DE pH, E DA CONCENTRAÇÃO DE FENOL NO MEIO POROSO VÍTREO, PÓ “A”

A Figura 4.22 apresenta os resultados de acidez obtidos para operações com o meio poroso constituído de pós de vidro fragmentados “A” (diâmetro médio igual a 1,50 mm).

O vidro em solução aquosa introduz uma característica base pelo aumento do pH da solução para valores acima do encontrado para a água pura. Este efeito é decorrente da composição vítrea que em função de suas propriedades físico-químicas apresenta a formação de grupos silanóis em sua superfície caracterizada por ligações do tipo Si-OH [58].

Figura 4.22: Variação do pH, tomando como ponto zero o catodo e como ponto final o anodo (22 cm) para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio água/fenol/vidro (pó "A") para períodos diversos de operação.

Esses grupos estabelecem-se a partir dos sítios Si da superfície vítrea reduzindo a acidez do meio. Encontramos assim, para medida ao longo da célula, queda do pH somente nas regiões de geração de H^+ , próximas ao anodo. Neste meio vemos que as características de interação superficial parecem ser fatores determinantes com influência maior sobre os mecanismos eletroosmóticos do que os apresentados pela tortuosidade.

Para medidas nas regiões próximas aos eletrodos, Figura 4.23, encontramos comportamento similar ao observado para a areia "C" (Fig. 4.15), com um decréscimo acentuado do pH no compartimento do anodo em função do tempo e correspondente acréscimo no compartimento do catodo.

Figura 4.23.: Variação do pH em função do tempo para amostras coletadas em meio poroso, Pó "A", nos compartimentos do catodo e do anodo.

As análises da redução relativa de fenol por UV, realizadas em amostras coletadas nos compartimentos dos eletrodos no experimento com meio vítreo "A" estão nas Figuras 4.24 e 4.25.

Figura 4.24: Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com pó "A", coletadas no compartimento do anodo, no início e no final de 120 minutos de experimento.

Figura 4.25: Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com pó "A", coletadas no compartimento do catodo, no início e no final de 120 minutos de experimento.

Embora os resultados de pH indiquem que o processo eletroosmótico é dificultado por possível adsorção dos grupos OH e fenol sobre a superfície do vidro, a remoção ocorre com reduções da ordem de 38% de fenol em solução.

4.6. AVALIAÇÃO EM MEIO POROSO CONSTITUÍDO DE PÓS DE VIDRO “B”

A Figura 4.26 apresenta o mapeamento da acidez, tomado ao longo da célula, para os diversos tempos de operação tendo no meio constituído por pós de vidro de menores dimensões (“B” tamanho diâmetro médio igual a 356 μm) com fenol a uma concentração de 11mM.

Assim como no teste anterior (Fig. 4.22), o vidro introduz característica base na solução, a qual é intensificada neste meio onde temos menores partículas (pó “B”) com elevação da área sólida exposta. Estas condições elevam a tortuosidade do meio. Com uma maior área disponível para interação somadas às características estruturais deste meio, obtemos um comportamento anômalo nas medidas de acidez tomadas nas regiões dos eletrodos, Figura 4.27.

As análises por absorção de UV estão nas Figuras 4.28 e 4.29. Embora o processo eletroosmótico ocorra, a eficiência nesse meio é consideravelmente inferior comparativamente aos experimentos anteriores. Neste meio a remoção de fenol se dá na ordem de 33 %.

Figura 4.26: Variação do pH ao longo da célula, tomando como ponto zero o catodo e como ponto final o anodo (22 cm), para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio água/fenol/vidro (pó "B") para períodos diversos de operação.

Figura 4.27.: Variação do pH em função do tempo, meio poroso vítreo, Pó “B”, em amostras coletadas nos compartimentos do catodo e anodo.

Figura 4.28: Espectro de UV-VIS em amostras contidas na cela com pó “B”, coletadas no compartimento do anodo, no início e no final de 240 minutos de experimento.

Figura 4.29: Espectro de UV-VIS em amostras contidas na cela com pó "B", coletadas no compartimento do catodo, no início e no final de 240 minutos de experimento.

4.7. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO ELETROOSMÓTICO EM SOLO CLASSIFICADO

Os testes anteriores foram realizados com o intuito principal de caracterizar o processo eletroquímico em meio controlado (areia e vidro), identificando parâmetros de medida e as influências decorrentes da estrutura formada em cada material. O solo, como caracterizado no Item 3.2.3 e nas Figuras 4.6 e 4.7, consiste de uma estrutura consideravelmente mais complexa, de composição variável, cujos parâmetros de texturas como granulometria, empacotamento e tortuosidade são de difícil controle.

Como apresentado na revisão deste trabalho, a técnica de eletroosmose tem sido citada com metodologia viável para a remoção de contaminantes em solos. E vimos que a composição, a porosidade e as características de superfície sólida das partículas que constituem o meio

interferem na eficiência do processo. Nos ensaios com solo, o mapeamento do pH para as condições experimentais (fenol a uma concentração inicial de 11mM) está na Figura 4.30.

A variação do pH em solo é similar aos resultados encontrados nos testes realizados com areia, indicando comportamentos comuns. Os mecanismos atuantes na eletrosmose em solos são assumidos como mais complexos que os descritos para meios constituídos por composições e estrutura definidas. Diversos fatores físico-químicos do sistema água-solo-contaminante interagem e interferem no processo (item 2.5). Frações que constituem o solo, além das características diferenciadas de interação com a fase líquida como absorção e retenção, podem sofrer dissolução resultando em uma fase coloidal tornando a análise não trivial [6, 8, 9].

A alteração do pH nas câmaras dos eletrodos está representada na Figura 4.31, que indica desvios para pHs menores no anodo e maiores no catodo a partir da aplicação da carga com influência neste caso, para o tempo de operação.

As análises complementares por absorção de UV, realizadas em amostras coletadas na região dos eletrodos estão nas Figuras 4.32 e 4.33. Os espectros, indicam a remoção do contaminante com uma eficiência relativa de 49 %. Casagrande [6], Gale [1] e Gray [7] apontam que em solos, devido a forte interação com espécies em meio aquoso, a eficiência do efeito eletrosmótico sofre redução.

Figura 4.30: Variação do pH ao longo da célula, tomando como ponto zero o catodo e como ponto final o anodo (22 cm), para tempos crescentes. Medidas realizadas em meio água/fenol/solo para períodos diversos de operação.

Considerando os dados experimentais apresentados pela literatura, item 2.6., essa eficiência do processo pode ser elevada pela aplicação da carga em períodos bem superiores a este, para que se estabeleça condição estacionária obtendo assim remoções contínuas ao longo do tempo.

Figura 4.31.: Variação do pH em função do tempo coletada em meio poroso, solo, nos compartimentos do catodo e anodo.

Figura 4.32.: Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com solo, coletadas no compartimento do anodo, no inicio e no final de 120 minutos de experimento.

Figura 4.33: Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com solo, coletadas no compartimento do catodo, no inicio e no final de 120 minutos de experimento.

4.8. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os meios particulados empregados neste trabalho foram selecionados por apresentarem uma característica comum: são constituídos por grande concentração de óxidos de Silício, o que nos permite ter uma “matriz comum” (Si-O) como meio particulado (Tabela 4.1) [58]. A intenção no uso do vidro para constituir o meio poroso, surgiu das propriedades intrínsecas desse material como a conhecida capacidade que as superfícies vítreas apresentam de adsorver espécies hidrofílicas e sua alta organofilicidade [58, 59]. Assim, o vidro seria o meio com uma superfície definida e composição estabelecida, podendo servir como uma referência ao processo. Evidente que os diversos arranjos da estrutura Si-O na areia e nos solos podem interferir no processo, mas teríamos uma referência básica de adsorção.

Tabela 4.1.: – Concentração de óxidos de silício nos meios avaliados.

Meio	Principais Fases	Concentração
Vidro transparente	SiO ₂	> 70 % (*)
Areia	Quartzo	> 80 % (**)
Solo	(Argila + areia)	> 80 % (***)

(*) Item 3.3.1; (**) Ref. [59]; (***) item 3.3.3.

Uma característica importante nos óxidos de silício é que estes compostos em meio aquoso estabelecem espontaneamente cargas negativas em sua superfície [20, 36, 62]. Esta condição permite o estabelecimento de Dupla Camada Elétrica (item 2.4.2) com característica similar em todos os meios. O estabelecimento dessas cargas permite a condutividade elétrica na superfície dos poros favorecendo a movimentação eletrocinética. Khan [36], afirma que com o aparecimento da condutividade devido a dupla camada é uma das condições necessárias para o surgimento do fluxo eletrosmótico, pois esta permite o acúmulo de espécies alinhada próximas às superfícies, como exemplificado nas Figuras 2.3. e 2.7, favorecendo os mecanismos de arraste pelo movimento da camada difusa estabelecida na eletroosmose.

Um aspecto que pode ser melhor explorado em trabalhos futuros é sobre a interação das moléculas de fenol sobre silicatos. Considerando que uma fração significativa do contaminante permanece retida na estrutura, podemos, com base em conceitos simples, sugerir possíveis reações como as representadas na Figura 4.34.

Figura 4.34.: Modelos tentativas de adsorção e interação do fenol com superfícies de óxido de silício.

No Modelo –1 representado temos uma interação da superfície com moléculas de fenol por pontes de hidrogênio. Este tipo de ligação é considerado fraca e instável nos sistema, embora haja a possibilidade de ocorrência. No Modelo – 2 temos a possibilidade de uma ligação mais estável, que ocorre com a protonação do fenol favorecendo ligação do anel benzênico com a superfície do oxido. É uma ligação possível de ocorrência, embora menos provável. Essas reações são especulativas e não confirmadas, sendo que um enfoque mais aprofundado foge do objetivo central deste trabalho que foi o de avaliar a ocorrência do mecanismo de eletroosmose em escala de laboratório, sem a preocupação do estabelecimento de modelos para o fenômeno.

Assim, com respeito a remoção por eletromigração e eletroosmose, a Tabela 4.2. sumariza os resultados obtido em todos os ensaios.

Tabela 4.2.: Eficiência da remoção de fenol nos diversos meios caracterizados no item 3.2. (Resultados obtidos por espectroscopia de U.Vis.)

MEIO	Eficiência Relativa de Remoção (%)
Água destilada	62
Vidro (Pó "A")	38
Vidro (Pó "B")	33
Areia (Pó "C")	45
Areia (Pó "D")	49
Solo	49

Observamos que em todos os meios há sem dúvida a ocorrência de eletromigração e eletroosmose com certa eficiência da técnica na remoção de quantidades do fenol. Na água obtemos uma maior eficiência o que ocorre pela ausência de barreira física, ou seja, na presença de meio geramos uma barreira contrária ao fluxo que eleva o coeficiente de retardação. Na ausência de meio poroso há também uma redução das interações entre as moléculas de fenol sobre as superfícies sólidas.

Nos Pós "C", "D" e Solo obtemos uma equiparação numérica dos valores de eficiência medida, isto é, nestes meios podemos supor que mecanismos atuam de forma similar resultando em taxas de remoção próximas. Os pós de vidro "A" e "B", como apresentados ao longo deste capítulo, são os que apresentam maior interação com o fenol resultando em uma menor remoção relativa. Interações complexas, além das sugeridas na Figura 4.34 evidentemente devem ocorrer, contribuindo para uma maior retenção e para geração de subprodutos no processo. Neste material, o

tamanho de partículas e, conseqüente a tortuosidade e área exposta desempenham papel relevante, mas ainda assim, vemos que a técnica é aplicável neste meio.

De uma forma geral, o princípio da eletroosmose empregado como técnica de purificação é uma metodologia simples e com parâmetros otimizados para aplicação em larga escala podem vir a ser empregada como metodologia coadjuvante, com razoável eficiência, na recuperação de meios particulados contaminados.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho é possível apresentar as seguintes conclusões gerais:

- A cela eletroquímica projetada e construída é um dispositivo simples e útil na avaliação, em escala de laboratório, de processos eletroquímicos em meios porosos diversos. Para validação do processo em larga escala, os parâmetros operacionais deverão ser redimensionados e reavaliados;
- Embora os materiais empregados para constituírem o meio poroso apresentem a mesma composição básica (óxidos de silício, quartzo e argila – Si-O), as características estruturais como granulometria, empacotamento, conectividade e tamanho de poros interferem nos mecanismos de eletroquímica, alterando a eficiência da migração e remoção do fenol pela técnica empregada;
- A aplicação de carga em água na ausência de meio poroso resultou em um maior grau de extração de fenol por eletromigração (superior a 60%), indicando

o alto potencial da aplicação de técnicas eletroquímicas na purificação de meios aquosos contaminados, na ausência de barreira física;

- A eficiência de remoção do contaminante nos meios porosos avaliados variou de 33 a 49% dependendo do material. A maior retenção de fenol se deu em meio vítreo indicando uma alta interação entre as moléculas de contaminantes e esta superfície, e a maior remoção foi conseguida em areia e amostra de solo.
- De um modo geral a técnica de remoção de contaminantes orgânicos pelo princípio da eletroosmose, apresentou-se viável como procedimento coadjuvante de remediação de solos e sistemas particulados diversos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **GALE, R. W.; LI, H.; ACAR, Y. B.** "Soil Decontamination Using Electrokinetic Processing". *Environmental Oriented Electrochemistry*. Amsterdam. Elsevier. 1994.
- [2] **GUIDE TO TREATMENT TECNOLOGIES FOT HAZARDOUS WASTE AT SUPERFUND SITES.** EPA/540/2-89/053. March. 1989.
- [3] **CROCKFORD, H. D.** *Fundamentos de físico-química*. 1.ed. Rio de Janeiro. Ed. LTC. 1977. 383p.
- [4] **ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; PUTNAM, G.; HAMED, J.** Second Intl. Symp. On Environmental Geotechnology. Shangai, China, May 14-17. *Envo. Publishing*. Bethlehem, PA. v1. 1989. p25-38.
- [5] **SEGALL, B. A.; O'BANNON, C. E.; MATTHIAS, J. A.** "Electro-Osmosis Chemistry and Water Quality". *J. Geotech. Engrg. Div. ASCE*. n.GT10. v.106. Oct. 1980. p.1148-1152.
- [6] **CASAGRANDE, I. L.** Electro-Osmosis in soils. *Geotechnique*. v.1. 1949. p.1959-1977.
- [7] **GRAY, D. H.; MITCHELL, J. K.** "Fundamental Aspects of Electro-osmosis in Soils". *J. of the Mechanics and Foundations Division*. v.5. n.93. 1967. p.209-236.
- [8] **ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N.** "Principles of Electrokinetic Remediation". *Environmental Science Technology*. v.27. 1993. p.2638-2647.
- [9] **ALSHAWABKEH, A. N.; ACAR, Y. B.** "Electrokinetic Remediation II: Theoretical Model". *J. Geotechnical Engineering*. v. 122, n.3. 1996. p.186-196.
- [10] **ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; ALSHAWABKEH, A. N.** "Electrokinetic Remediation: Basic Principles and Technology Satus". *J. of Hazardous Materials*. v.40. 1995. p.117-137.
- [11] **ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; PUTNAM, G.; HAMED, J.; WONG, R. L.** "Electrochemical Processing of Soils; Theory of pH Gradient Developpment by Diffusion, migration and Linear Convection". *J. Environ. Sci. Health*. v.6. n.25. 1990. p.687-714.

- [12] **DENISOV, G.; HICKS, R. E.; PROBSTEN, R. F.** "On the Kinetics of Charged Contaminant Removal from Soils Using Electric Fields". *J. of Colloid and Interface Science*. v.178. 1996. p.309-323.
- [13] **AVEYARD, R.; HAYDON, D. A.** *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*. Cambridge University Press. 1973. p.52-57.
- [14] **VIADERO, R. C. J.; REED, B. E.; BERG, M.; RAMSEY, J.** "A Laboratory-Scale Study of applied Voltage on the electrokinetic Separation of Lead from Soils". *Separation Science and Technology*. v.12. n.33. 1998. p.1833-1859.
- [15] **ACAR, Y. B.; HAMED, J.; ALSHAWABKEH, A. N.; GALE, R. J.** "Removal of Cadmium (II) from Saturated Kaolinite by the Application of Electrical Current". *Geotechnique*. v.44. n.2. 1994. p.239-254.
- [16] **BRUELL, C. J.; SEGALL, B. A.; WALSH, H. T.** "Electroosmotic Removal of Gasoline Hydrocarbons and TCE from Clay". *J. of Environmental Engineering*. v.118. n.1. 1992. p.68-83.
- [17] **ACAR, Y. B.; LI, H.; GALE, R. J.** "Phenol Removal from Kaolinite by Electrokinetics". *J. Geotech. Engrg. ASCE*. v. 118. n.11. 1992.
- [18] **ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; ALSHAWABKEH, A. N.** "Electrokinetic Remediation: Basic Principles and Technology Status". *J. of Hazardous Materials*. v.40. 1995. p.117-137.
- [19] **RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.** *Environmental Electrochemistry*. 1.ed. London: Academic Press. 1997. p.370-372.
- [20] **MERMINOD, Valerie.** *APPLICATION DE L'ÉLECTRO-OSMOSE ET DE L'ÉLECTROMIGRATION A L'EXTRACTION DE POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES DE SOLS POLLUES*. Lausanne, 1998. 239p. These (Docteur) – Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.
- [21] **ROSANTE, Cláudio Azevedo.** *Eletrodos de $Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ derivados de sol-gel para oxidação eletroquímica do fenol*. São Carlos, 1999. 132p. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [22] **TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.** *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. 1.ed. São Paulo, Ed. Edusp, 1998. 224p.
- [23] **MOORE, J. W.** *Físico-Química*. 4.ed. São Paulo. Ed. Edgard Blücher, 1976. v.2. 472p.

- [24] **ASKELAND, D. R.** *The Science and Engineering of Materials*. 3.ed. Boston. Ed. PWS. 1994. 812p.
- [25] **ATKINS, P. W.** *Physical Chemistry*. 4.ed. Oxford, Melbourne, Tokyo. Ed. Oxford University Press. 1990. 995p.
- [26] **PREVEDELLO, C. L.** *Física do Solo com problemas resolvidos*. 1.ed. Curitiba. Ed. SAEAFS, 1996. 446p.
- [27] **HUNTER, R. J.** *Foundations of Colloid Science*. 1.ed. Oxford. Ed. Clarendon Press. 1989. v.2. 1089p.
- [28] **BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.** *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. 1.ed. New York. Ed. Oxford University Press. 1993. 427p.
- [29] **MAHAN, B. M.; MYERS, R. J.** *QUÍMICA um curso universitário*. 4.ed. São Paulo. Ed. Edgard Blücher LTDA. 1998. 582p.
- [30] **DAMASKIN, B.; PETRI, O.** *Fundamentos da electroquímica teórica*. 1.ed. Moscou. Ed. Mir. 1985. 333p.
- [31] **PAMUKCU, S.; WITTLE, J. K.** Electrokinetically Enhanced In Situ Soil Decontamination. In: **WISE, D. L.; Trantolo D. J.** *Handbook of Process Engineering For Pollution Control and Waste Minimization, Section III: Modern in Field Process Systems*. New York. Ed. Marcel Dekker, Inc. 1993. Chapter 13 p. 245-298.
- [32] **SILVA, E. R.; ASSIS, O. B. G.** *Avaliação da Técnica de Electroosmose na Purificação Química de Água em Escala Laboratorial*. Comunicado técnico. EMBRAPA INSTR. AGROPECUÁRIA. 2000.
- [33] **HAMED, J. T.; ACAR, Y. B.; GALE, R. W.** "Pb II Removal from Kaolinite by Electrokinetics". *Journal of Geotechnical Engineering*, v.2, n.117, p.241-271. 1991.
- [34] **PAMUKCU, S.; WITTLE, J. K.** "Electrokinetic Removal of Selected Heavy Metals from Soils". *Environmental Progress*, v.11, n.3, p.241-251. 1992.
- [35] **SPIEGLER, K. S.** "Transport processes in ionic membranes". *Transactions of the Faraday Society*, v.54. Part 9. 1958, p.1408-1428.
- [36] **KHAN, L. I.** *Study of Electroosmosis in soil: A modified theory and its application in soil decontamination*. Bethlehem, 1991. Thesis (Dissertation) -Lehigh University, Lehigh.

- [37] **YIN, J., FINNO, R. J., FELDKAMP, J. R.**, "Electro-osmotic mobility measurement for kaolinite clay". Proceedings of the Specialty Conference on Geotechnical Practice in Waste Disposal. Part 2 (of 2), New Orleans, La. 1995.
- [38] **PRADO, H.** *Solos Tropicais: potencialidades, limitações, manejo e capacidade de uso*. 2.ed. Jaboticabal. Ed. FUNEP, 1998. 231p.
- [39] **SILVA, L. F.** *Solos Tropicais: Aspectos pedológicos, ecológicos e de manejo*. 1.ed. São Paulo. Ed. Terra Brasilis. 1995. p.137.
- [40] **BAYER, C.** "Características Químicas do Solo Afetadas por Métodos de Preparo e Sistemas de Cultura". *Revista Bras. Ci. Solo*. v.21. 1997. P.105-112.
- [41] **LUXMOORE, R. J.; JARDINE, P. M.; WILSON, G. V., JONES, J. R.; and ZELAZNY, L. W.** "Physical and chemical controls of preferred path flow through a forested hillslope". *Geoderma*. n. 46. 1990. p.139-154.
- [42] **PERRET, J.; PRASHER, S. O.; KANTZAS, A.; LANGFORD, C.** "3-D Visualization of soil macroporosity using x-ray CAT scannig". *CANADIAN AGRICULTURAL ENGINEERING*. v. 39. n. 4. 1997. p.249-261.
- [43] **KIEHL, E. J.** *Manual de Edafologia*. 1.ed. São Paulo. Ed. Agronômica Ceres. 1979. p.264.
- [44] **JÚNIOR, I. A. C.** "Modificações Causadas Pelo Uso e a Formação de Camadas Compactas e, ou, Adensadas em um Latossolo Vermelho-Escuro Textura Média, na Região do Cerrado". *Revista Bras. Ci. Solo*. v.22. 1998. p.505-514.
- [45] **RUNNELLS, D. D.; LARSON, J. L.** *Ground Water Monitoring Review*. Summer 1986. p41-46.
- [46] **DANIEL, D. E.; EYKHOLT, G. R.** "Progress Report". *Gulf Coast Hazoardous Substances Research Center*. Beaumont, Texas, Oct. 30. 1989.
- [47] **PAMUKCU, S.; KHAN, L. I.; FANG, H-Y.** *Transportation Research Record No. 1288*. 1990. p.41-46.
- [48] **HAMED, J. T.** *Ph. D. Thesis*. Louisiana State University. December. 1990.

- [49] **SEGALL, B. A.; O'BANNON, C. E.; MATTHIAS, J. A.** *J. Geotech. Engrg. Div. ASCE.* n.GT10. v.106. Oct. 1980. p.1143-1147.
- [50] **HAMNET, R. M.** *Sc. Thesis.* University of Manchester. England. 1980. p.84.
- [51] **POTTERS INDUSTRIAL SA.** Rio de Janeiro. Brasil. 1999 (Comunicação Pessoal).
- [52] **IAC – Instituto Agronômico de Campinas.** Centro Experimental de Campinas do Instituto Agronômico. *latossolo roxo distrófico.* Barão Geraldo. 1983.
- [53] **EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.** Serviço Nacional de Levantamento e Conservação. Ministério da Agricultura. *Manual de métodos de análises de solo.* Rio de Janeiro. 1979.
- [54] **TRASATTI, S.** *Electrodes of Conductive Metallic Oxides.* 1.ed. Amsterdam, Ed. Elsevier Scientific publishing company, 1981. v.2., parte B. p.597.
- [55] **SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.** *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* 1.ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Koogan, 1994. p.266-275.
- [56] **FERREIRA, Maristela.** *Estudo da Oxidação Eletroquímica do Fenol sobre Platina e Dióxido de Chumbo.* São Carlos. 1996. 84p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [57] **FERREIRA, Maristela.** *Estudos da Oxidação Eletroquímica de Substâncias Fenólicas.* São Carlos. 2000. 131p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [58] **CHARTIER, P.** "La surface du verre: bases scientifiques pour la recherche industrielle". *Verre.* v.3. n.3. 1997.
- [59] **ASSIS, O.B.G.; ALVES, C.R.** The increasing of the hydrophilization degree of commercial ceramic filters by SiO₂ Sol-Gel film coating. In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 101., April 1999, Indianapolis, IN, Estados Unidos. Abstract book... Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1999. p.803.

- [60] **LLER. R.K.** *The chemistry of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry.* New York: J. Wiley, p.320-321,1979.
- [61] **FASSBENDER, H. W.** *QUIMICA DE SUELOS com ênfasis en suelos de América Latina.* 2.d. Costa Rica. Ed. Matilde de la Cruz. 1980. 398p.
- [62] **LOEWENSTEIN, L. M.; MERTENS, P. W.** "Adsorption of Metal Ions onto Hydrophilic Silicon Surfaces from Aqueous Solution: Effect of pH". *J. Eletrochem. Soc.* v.145. n.8. 1998. p.2841-2847.