

RODRIGO ZORZAL VELTEN

**CONDUTIVIDADE ELETROSMÓTICA E REMEDIAÇÃO DE SOLOS
CONTAMINADOS COM CÁDMIO VIA ELETROSMOSE**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2008**

RODRIGO ZORZAL VELTEN

**CONDUTIVIDADE ELETROSMÓTICA E REMEDIAÇÃO DE SOLOS
CONTAMINADOS COM CÁDMIO VIA ELETROSMOSE**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 25 de fevereiro de 2008

Prof. Maurício Paulo Ferreira

**Fontes
(Co-Orientador)**

Prof. Raphael Bragança Alves

Fernandes

Prof. Márcio Marangon

Dr. Tiago Pinto Trindade

Prof. Dario Cardoso de Lima

(Orientador)

*Ao meu melhor, mais querido e doce amigo,
meu avô Altim Zorzal;
E a minha amada e querida mãe
Fátima Lúcia Zorzal*

AGRADECIMENTOS

À luz do mundo e inspiração para todos os cristãos, Deus.

À Universidade Federal de Viçosa e aos Departamentos de Engenharia Civil e de Solos pela oportunidade de realização do curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

A minha grande, amada e querida mãe Fátima Lúcia Zorzal, por tudo que ela sempre foi e sempre será na minha vida.

Ao professor Dario Cardoso de Lima, que é meu orientador desde a iniciação científica, por ser um pai para mim e pela orientação, amizade e ensinamentos, os quais me ajudaram e auxiliaram a chegar onde estou.

Ao professor Maurício Paulo Ferreira Fontes, pela dedicação, co-orientação e auxílio para o bom andamento desse trabalho.

Ao meu grande amigo engenheiro doutor Tiago Pinto Trindade, pela amizade, incentivo, ajuda e colaboração para a minha formação tanto de engenheiro civil como de mestre, além dos momentos de descontração.

Aos amigos Danilo de Sá Viana Resende e Gisele Santos Custódio, pela amizade, incentivo, auxílio e conselhos para o andamento do trabalho e para minha vida, tanto profissional quanto pessoal.

Ao grande e eterno amigo, que considero um irmão mais velho, Bruno Garcia Marim, por tudo que sempre fez por mim, pelas ajudas, conselhos e incentivos, e por ter agüentado e convivido comigo em república durante meus cinco anos de graduação.

Ao professor Enivaldo Minette pela ajuda, conselhos e conhecimentos adquiridos com ele em estágios e trabalhos de campo, além dos momentos de descontração e incentivo para a minha vida profissional e pessoal.

Aos professores Carlos Alexandre Braz de Carvalho, Eduardo Antônio Gomes Marques e Paulo Sérgio de Almeida Barbosa pela amizade, apoio e contribuições ao trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Engenharia Civil, Júlio, Paulo Afonso, Paulo Capelão, José Mário e Jorge, pelos incentivos e colaborações para o trabalho, além dos momentos de descontração.

Ao funcionário do Laboratório de Mineralogia, do Departamento de Solos, José Francisco, pelo apoio, amizade e colaboração, pois sem a ajuda dele não teria nem começado os trabalhos.

Ao funcionário do Laboratório de Espectrofotometria de Absorção Atômica, do Departamento de Solos, Carlinhos, pelo apoio, amizade e colaboração, e pela ajuda no bom andamento dos trabalhos.

Aos funcionários do Laboratório de Fertilidade do Solo, do Departamento de Solos, Carlos Fonseca e Jorge Orlando, pela ajuda, colaboração e auxílio nos trabalhos.

Ao funcionário do Laboratório de Geoquímica, do Departamento de Solos, Geraldo Robésio, pela ajuda, colaboração e auxílio nos trabalhos.

A minha grande amiga e professora de inglês, Edna Lima, pela grande amizade que temos e pelos conselhos que ela sempre me deu para a minha vida.

Aos grandes amigos da pós e membros do CEKAT (*Centro de Estudos Geotécnicos Karl Terzaghi*), Fernando, Rogério, Flávio, Eric, Bruno, Gersonito e Taciano, pelos momentos de descontração e diversão, além de ajuda nos trabalhos.

Aos amigos que formavam comigo uma turma mais maluca e pau para toda obra e para toda hora, da geotecnia: Marcelo D2, Leandro Alemão, Luís Otávio e Adonai. Obrigado!

Aos amigos da pós-graduação em Engenharia Civil/Geotecnia, Juliano, Ana Amélia, Fernando Paraná, Lucas, Simone, Rejane, Néia, entre outros, pela amizade, incentivo e apoio ao longo do curso.

Aos amigos da pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, os quais foram meus companheiros e grandes amigos em disciplinas do Departamento de Solos, além de companheiros para tudo e todas as horas, Laudicéio (Lalau), Fábio,

Fernanda's, Pacheco, Rubens, Arlindo (Lagartão), Walcrisley, Tangará, Guilherme, entre outros.

A todos os amigos, funcionários e membros da empresa que trabalho, VOGBR – Recursos Hídricos e Geotecnia, pela ajuda e por terem me acolhido muito bem na empresa. Agradeço muito aos senhores Ojima e Virgili, e a todos da empresa, pela oportunidade de trabalho e aprendizado, além da confiança que me conferem para o andamento dos trabalhos.

Aos parentes ou familiares mais presentes e mais amigos, por tudo que vocês foram e ainda são em minha vida, e saibam que vocês sempre estarão comigo, para onde eu for.

Aos amigos de msn, pelas horas de descontração e conselhos.

Aos eternos amigos da Skunk's House, Diogo, Edson, Rick, Lucas, Vinicim, Pedro Henrique, Leonardo, Isaac, Ivo Cássio, Gabriel, Gustavo e Ítalo; sem vocês não teria chegado aonde cheguei.

Aos meus amigos e companheiros de moradia em Belo Horizonte, Adão Régis, Marcelo e Delano, pela compreensão, auxílio, conselhos, momentos de descontração, entre outras coisas.

Aos meus amigos que me acolheram em sua casa, quando cheguei em BH e não tinha lugar para morar, Henrique, João Paulo e Élysson.

Aos amigos eternos e de sempre.

Bem, não sei se esqueci alguém, mas saibam que todos que passaram pela minha vida estarão sempre no meu coração, e para onde eu for eu os levarei para sempre comigo. Obrigado!

BIOGRAFIA

RODRIGO ZORZAL VELTEN, filho de Fátima Lúcia Zorzal, nasceu em Vitória, Estado do Espírito Santo, em 10 de agosto de 1983.

Em 2001, iniciou o Curso de Engenharia Civil na Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em 2005.

Em fevereiro de 2006, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa, Área de Concentração em Geotecnia, ao nível de mestrado, submetendo-se a defesa de dissertação em fevereiro de 2008.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE TABELAS | x |
| LISTA DE FIGURAS | xii |
| RESUMO..... | xv |
| ABSTRACT | xvii |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. Considerações Gerais..... | 1 |
| 1.2. Objetivos | 2 |
| 1.3. Organização do Trabalho..... | 2 |
| Referências Bibliográficas | 4 |
| 2. MATERIAIS E CÉLULA ELETROKINÉTICA | 5 |
| 2.1. Materiais..... | 5 |
| 2.1.1. Solos | 5 |
| 2.1.2. Contaminante | 8 |
| 2.1.3. Célula eletrocinética | 9 |
| Referências Bibliográficas | 10 |
| 3. EFEITO DA ENERGIA DE COMPACTAÇÃO NA CONDUTIVIDADE ELETROSMÓTICA DE SOLOS..... | 11 |
| 3.1. Introdução | 12 |
| 3.2. Métodos | 14 |
| 3.3. Resultados | 15 |
| 3.4. Conclusões | 22 |
| Referências Bibliográficas | 22 |
| 4. EFEITO DA DIFERENÇA DE POTENCIAL ELÉTRICO APLICADA NA CONDUTIVIDADE ELETROSMÓTICA DE SOLOS..... | 24 |
| 4.1. Introdução | 25 |
| 4.2. Métodos | 29 |
| 4.3. Resultados | 30 |
| 4.4. Conclusões | 37 |
| Referências bibliográficas | 38 |
| 5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA E A INFLUÊNCIA DO PERÍODO DE INCUBAÇÃO SOBRE O PCZ E A CTC DE SOLOS TROPICAIS CONTAMINADOS COM CÁDMIO | 39 |
| 5.1. Introdução | 41 |
| 5.2. Métodos | 49 |
| 5.2.1. Caracterização Física..... | 49 |

| | |
|---|-----|
| 5.2.2. Caracterização Química | 50 |
| 5.2.2.1 Ensaio para determinação da Capacidade de Troca Catiônica..... | 50 |
| 5.2.2.2 Determinação do Ponto de Carga Zero..... | 52 |
| 5.2.3. Caracterização Mineralógica | 53 |
| 5.2.3.1 Separação das frações do solo (EMBRAPA, 1997) | 54 |
| 5.2.3.2 Determinação e remoção dos óxidos de ferro cristalinos e amorfos | 55 |
| 5.2.3.3 Preparação de Lâminas das Frações Areia Grossa, Areia Fina..... | 56 |
| 5.2.3.4 Preparação de Lâminas das Frações Silte e Argila Natural | 57 |
| 5.2.3.5 Determinação dos minerais presentes nos solos | 57 |
| 5.3. Resultados | 57 |
| 5.3.1. Análise Física | 57 |
| 5.3.2. Análises Químicas | 61 |
| 5.3.3. Análises Mineralógicas | 65 |
| 5.3.3.1 Extração de óxidos de ferro dos solos..... | 66 |
| 5.3.3.2 Difração de raios-X..... | 67 |
| 5.3.4. Influência do Tempo de Incubação na CTC e no PCZ dos Solos Contaminados com cádmio | 73 |
| 5.4. Conclusões | 78 |
| Referências bibliográficas | 80 |
| 6. FENÔMENOS ELETROCINÉTICOS NA REMEDIAÇÃO DE SOLOS TROPICAIS CONTAMINADOS COM CÁDMIO: EFEITO DO TEMPO DE INCUBAÇÃO | 82 |
| 6.1. Introdução | 84 |
| 6.2. Revisão de Literatura | 85 |
| 6.3. Métodos | 91 |
| 6.3.1. Descontaminação via fenômenos eletrocinéticos | 91 |
| 6.3.2. Análises químicas..... | 92 |
| 6.4. Resultados | 96 |
| 6.4.1. Parâmetros eletrocinéticos | 96 |
| 6.4.2. Descontaminação via Fenômenos Eletrocinéticos | 98 |
| 6.4.3. Análise de Extração Seqüencial | 100 |
| 6.5. Conclusões | 107 |
| Referências bibliográficas | 108 |
| 7. EFEITO DA DIFERENÇA DE POTENCIAL ELÉTRICO NA DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS TROPICAIS VIA FENÔMENOS ELETROCINÉTICOS | 112 |
| 7.1. Introdução | 113 |
| 7.2. Revisão de Literatura | 115 |
| 7.3. Métodos | 120 |

| | |
|--|-----|
| 7.3.1. Descontaminação via fenômenos eletrocinéticos | 121 |
| 7.3.2. Análises químicas | 122 |
| 7.4. Resultados | 127 |
| 7.4.1. Parâmetros eletrocinéticos | 127 |
| 7.4.2. Descontaminação via Fenômenos Eletrocinéticos | 128 |
| 7.4.3. Análise de Extração Seqüencial | 131 |
| 7.5. Conclusões | 138 |
| Referências Bibliográficas | 140 |
| 8. CONCLUSÕES GERAIS | 143 |
| 9. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 145 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2-1. Granulometria, limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP), índice de plasticidade (IP), índice de atividade de Skempton (A_c), peso específico dos sólidos e parâmetros de compactação dos solos determinados na energia do ensaio Proctor normal (AZEVEDO, 1999) | 7 |
| Tabela 2-2. Classificações geotécnicas dos solos segundo os Sistemas USC, TRB e a Metodologia MCT (AZEVEDO, 1999)..... | 8 |
| Tabela 3-1. Parâmetros ótimos de compactação dos solos nas energias de compactação empregadas | 15 |
| Tabela 3-2. Parâmetros geotécnicos dos ensaios realizados para a determinação da condutividade eletrosmótica dos solos (teor de umidade inicial, w_o ; teor de umidade final, w_f ; índice de vazios inicial (e_o); índice de vazios final (e_f); grau de saturação inicial, S_{ri} ; grau de saturação final, S_{rf}) | 16 |
| Tabela 3-3. Variação de k_e com o tempo, para o solo 1..... | 19 |
| Tabela 3-4. Variação de k_e com o tempo, para o solo 2..... | 19 |
| Tabela 3-5. Variação de k_e com o tempo, para o solo 3..... | 20 |
| Tabela 4-1. Parâmetros ótimos de compactação dos solos na energia de compactação Proctor Normal, obtidos por Azevedo (1999)..... | 30 |
| Tabela 4-2. Parâmetros geotécnicos dos ensaios realizados para a determinação da condutividade eletrosmótica dos solos (teor de umidade inicial, W_o ; teor de umidade final, W_f ; grau de saturação inicial, S_{ri} ; grau de saturação final, S_{rf})..... | 31 |
| Tabela 4-3. Variação de k_e com o tempo, para o solo 1..... | 34 |
| Tabela 4-4. Variação de k_e com o tempo, para o solo 2..... | 34 |
| Tabela 4-5. Variação de k_e com o tempo, para o solo 3..... | 35 |
| Tabela 5-1. Principais minerais secundários encontrados na fração argilosa dos solos tropicais e suas características e propriedades (MITCHELL, 1993; DIXON and WEED, 1989; FONTES, 2006; RICH, 1968) | 46 |
| Tabela 5-2. Classificação física e textural dos solos estudados..... | 58 |
| Tabela 5-3. Resultados das análises de rotina para o solo 1 no estado natural e após sua contaminação com cádmio, para os tempos de incubação de 1, 10 e 20 dias...63 | 63 |
| Tabela 5-4. Resultados das análises de rotina para o solo 2 no estado natural e após sua contaminação com cádmio, para os tempos de incubação de 1, 10 e 20 dias...64 | 64 |
| Tabela 5-5. Resultados das análises de rotina para o solo 3 no estado natural e após sua contaminação com cádmio, para os tempos de incubação de 1, 10 e 20 dias...65 | 65 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 5-6. Porcentagem de óxidos de ferro na fração argila dos solos..... | 66 |
| Tabela 5-7. Valores de CTC obtidos para os solos (TFSA) antes (estado natural) e após a contaminação com cádmio, nos períodos de incubação estudados..... | 74 |
| Tabela 5-8. Valores de PCZ obtidos para os solos (TFSA) antes (estado natural) e após a contaminação com cádmio, nos períodos de incubação estudados..... | 77 |
| Tabela 6-1. Etapas do processo de extração seqüencial, com o extrator usado e a forma química determinada em cada uma delas..... | 94 |
| Tabela 6-2. Parâmetros geotécnicos dos ensaios de descontaminação eletrosmótica realizados: teor de umidade inicial (W_o); teor de umidade final (W_f); grau de saturação inicial (Sr_i); grau de saturação final (Sr_f); coeficiente de condutividade eletrosmótica após estabilização de fluxo (k_e estabilizado) | 96 |
| Tabela 6-3. Porcentagem de cádmio removida pelo processo eletrocinético em cada etapa da extração seqüencial, para os três solos analisados | 106 |
| Tabela 7-1. As quatro etapas do processo de extração seqüencial, com o extrator usado e a forma química determinada em cada uma delas | 123 |
| Tabela 7-2. Parâmetros geotécnicos e eletrocinéticos dos ensaios de descontaminação: teor de umidade inicial (w_o); teor de umidade final (w_f); grau de saturação inicial (Sr_i); grau de saturação final (Sr_f); coeficiente de condutividade eletrosmótica após estabilização de fluxo(k_e estabilizado) | 127 |
| Tabela 7-3. Porcentagem de cádmio removida pelo processo eletrocinético em cada etapa da extração seqüencial, para os três solos analisados | 137 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2-1. Local de coleta do solo 1. | 5 |
| Figura 2-2. Local de coleta do solo 2. | 6 |
| Figura 2-3. Local de coleta do solo 3. | 7 |
| Figura 2-4. Vista tridimensional da célula eletrocinética empregada no presente estudo (DAMASCENO, 2003). | 9 |
| Figura 2-5. Célula eletrocinética empregada, com detalhes de um ensaio eletrosmótico em andamento. | 10 |
| Figura 3-1. Variação do fluxo eletrosmótico e da corrente elétrica com o tempo, para os solos 1, 2 e 3. | 17 |
| Figura 3-2. Variação de k_e para o solo 1 com o tempo, em função da energia de compactação empregada. | 20 |
| Figura 3-3. Variação de k_e para o solo 2 com o tempo, em função da energia de compactação empregada. | 21 |
| Figura 3-4. Variação de k_e para o solo 3 com o tempo, em função da energia de compactação empregada. | 21 |
| Figura 4-1. Os quatro fenômenos eletrocinéticos: (a) eletrosmose; (b) eletroforese; (c) potencial induzido por fluxo; (d) potencial induzido por migração. (MITCHELL, 1993). | 26 |
| Figura 4-2. Variação do fluxo eletrosmótico e da corrente elétrica para os solos 1, 2 e 3. | 32 |
| Figura 4-3. Variação de k_e para o solo 1 com o tempo, em função da diferença de potencial aplicada. | 35 |
| Figura 4-4. Variação de k_e para o solo 2 com o tempo, em função da diferença de potencial aplicada. | 36 |
| Figura 4-5. Variação de k_e para o solo 3 com o tempo, em função da diferença de potencial aplicada. | 36 |
| Figura 5-1. Condições geométricas para a difração de raios-X, de acordo com a Lei de Bragg (SCHULZE, 1989). | 43 |
| Figura 5-2. Croqui esquemático do procedimento de determinação de PCZES. | 53 |
| Figura 5-3. Análises granulométricas dos solos segundo as metodologias adotadas pela ABNT (1984) e a EMBRAPA (1997). | 58 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5-4. Frações argila (a), silte (b) e areia (c) do solo 1..... | 59 |
| Figura 5-5. Frações argila (a), silte (b) e areia (c) do solo 2..... | 59 |
| Figura 5-6. Frações argila (a), silte (b) e areia (c) do solo 3..... | 60 |
| Figura 5-7. Lâminas de areia (a), silte (b) e argila (c) utilizadas para a análise de difração de raios-x, para o solo 1. | 67 |
| Figura 5-8. Lâminas de areia (a), silte (b) e argila (c) utilizadas para a análise de difração de raios-x, para o solo 2. | 68 |
| Figura 5-9. Lâminas de areia, silte e argila utilizadas para a análise de difração de raios-x, para o solo 3. | 68 |
| Figura 5-10. Resultados da difração de raios-x da fração areia de todos os três solos estudados..... | 69 |
| Figura 5-11. Resultados da difração de raios-x da fração silte de todos os três solos estudados..... | 70 |
| Figura 5-12. Resultados da difração de raios-x da fração argila natural de todos os três solos estudados. | 71 |
| Figura 5-13. Resultados das curvas de PCZES do solo 1 antes e após a contaminação com cádmio, e em todos os períodos de incubação estudados..... | 75 |
| Figura 5-14. Resultados das curvas de PCZES do solo 2 antes e após a contaminação com cádmio, e em todos os períodos de incubação estudados..... | 76 |
| Figura 5-15. Resultados das curvas de PCZES do solo 3 antes e após a contaminação com cádmio, e em todos os períodos de incubação estudados..... | 77 |
| Figura 6-1. Metodologia de extração seqüencial empregada no presente trabalho. . | 93 |
| Figura 6-2. Concentrações de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para diferentes tempos de incubação, e valores de pH determinados nos corpos-de-prova antes e após a realização dos ensaios de descontaminação no solo 1. | 98 |
| Figura 6-3. Concentrações de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para diferentes tempos de incubação, e valores de pH determinados nos corpos-de-prova antes e após a realização dos ensaios de descontaminação no solo 2. | 99 |
| Figura 6-4. Concentrações de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para diferentes tempos de incubação, e valores de pH determinados nos corpos-de-prova antes e após a realização dos ensaios de descontaminação no solo 3. | 99 |
| Figura 6-5. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após a realização dos ensaios de descontaminação realizados no solo 1, considerando-se os tempos de incubação estudados e as distâncias das seções dos corpos-de-prova em relação ao catodo. | 101 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6-6. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após a realização dos ensaios de descontaminação realizados no solo 2, considerando-se os tempos de incubação estudados e as distâncias das seções dos corpos-de-prova em relação ao cátodo. | 102 |
| Figura 6-7. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após a realização dos ensaios de descontaminação realizados no solo 3, considerando-se os tempos de incubação estudados e as distâncias das seções dos corpos-de-prova em relação ao cátodo. | 103 |
| Figura 7-1. Croqui esquemático do processo de extração seqüencial. | 124 |
| Figura 7-2. Concentração de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para o solo 1 durante a realização dos ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos e valores de pH mesmos antes e após a realização dos ensaios. ... | 129 |
| Figura 7-3. Concentração de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para o solo 2 durante a realização dos ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos e valores de pH mesmos antes e após a realização dos ensaios. ... | 129 |
| Figura 7-4. Concentração de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para o solo 3 durante a realização dos ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos e valores de pH mesmos antes e após a realização dos ensaios. ... | 130 |
| Figura 7-5. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após os ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos realizados no solo 1. | 132 |
| Figura 7-6. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após os ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos realizados no solo 2. | 133 |
| Figura 7-7. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após os ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos realizados no solo 3. | 134 |

RESUMO

VELTEN, Rodrigo Zorzal, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2008. **Condutividade eletrosmótica e remediação de solos contaminados com cádmio via eletrosmose**. Orientador: Dario Cardoso de Lima. Co-Orientadores: Mauricio Paulo Ferreira Fontes e Carlos Alexandre Braz de Carvalho.

O presente trabalho abordou a aplicação de fenômenos eletrocinéticos na remediação de solos, com um direcionamento ao emprego da eletrosmose na descontaminação de três solos da Zona da Mata Norte, estado de Minas Gerais, Brasil, contaminados com o elemento-traço cádmio. Buscou-se ampliar o horizonte de pesquisas já desenvolvidas na Universidade Federal de Viçosa, com a inclusão da avaliação do processo eletrosmótico em parâmetros químicos e mineralógicos de uma gama maior de solos, bem como avaliar o efeito de diferentes variáveis na eficiência do processo de descontaminação. Trabalhou-se com solos residuais de gnaiss, como se segue: (i) solo 1, um residual maduro, pedologicamente classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo, de comportamento geotécnico laterítico e textura argilo-areno-siltosa; (ii) solo 2, saprolítico, de comportamento geotécnico não laterítico e textura areno-silto-argilosa; e (iii) solo 3, também, residual maduro, pedologicamente classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo, de comportamento geotécnico não laterítico e textura argilo-areno-siltosa. O elemento-traço empregado foi o cádmio, fonte poluidora presente em objetos de uso diário e que apresenta comportamento adsorção-dessorção intermediário. O programa de estudo foi dirigido aos solos antes e após contaminação com cádmio e abrangeu a realização de: (i) análises de difração de raios-X; (ii) análises de laboratório para determinação de propriedades física e química; (iii) determinações de CTC e PCZ; (iv) avaliação da influência da energia de compactação e, portanto, da estrutura, no coeficiente de condutividade eletrosmótica dos solos; (v) avaliação da influência da diferença de potencial elétrico aplicado (ddp) no processo de descontaminação eletrocinética, trabalhando-se com valores de 5, 15 e 30 V; (vi) análise da influência do tempo de incubação do contaminante (períodos de 1, 10 e 20 dias) e da ddp (5, 15 e 30 V) na descontaminação dos solos. Os resultados mostraram que: (i) na fração areia dos solos estudados, havia predomínio de quartzo, enquanto que nas frações argila e silte, havia dominância de caulinita; no entanto, observou-se presença expressiva de hematita e gibbsita, no solo 1, e de goethita, no solo 3; (ii) os solos 1 e 3, do ponto de vista eletroquímico e ambiental, mostraram-se mais ativos, podendo apresentar alta adsorção específica de cátions; (iii) o PCZ foi um fator

determinante em todas as propriedades dos solos estudados, bem como no processo de descontaminação eletrocinética, mostrando-se associado o sentido do fluxo eletrosmótico aos resultados dos ensaios de descontaminação; (iv) a adição do contaminante aos solos produziu variações significativas nos seus parâmetros químicos obtidos via análises de rotina, CTC e PCZ, em especial no caso dos solos 1 e 3, mais ativos; (v) os valores do coeficiente de condutividade eletrosmótica não variaram significativamente com a aplicação de diferentes potenciais elétricos e de diferentes energias de compactação, exceto para o solo 3, provavelmente devido a fatores mineralógicos dos solos; (vi) a remoção de cádmio dos solos, através dos fenômenos eletrocinéticos, aumentou significativamente com o aumento do período de incubação e com o aumento da diferença de potencial elétrico aplicado, para todos os solos estudados.

ABSTRACT

VELTEN, Rodrigo Zorzal, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2008.
Electroosmotic conductivity and remediation of cadmium contaminated soils via electroosmosis. Adviser: Dario Cardoso de Lima. Co-Advisers: Mauricio Paulo Ferreira Fontes and Carlos Alexandre Braz de Carvalho.

This research addressed the application of electrokinetic phenomena in soil remediation, considering the application of electroosmosis in the decontamination of three soils from the Zona da Mata Norte, Minas Gerais state, Brazil, contaminated with the element-trace cadmium. This work followed a line of research previously developed at the Universidade Federal de Viçosa, including the evaluation of the electroosmotic process in the chemical and mineralogical parameters of a larger gamma of soils, as well as evaluating the effect of testing parameters in the efficiency of the decontamination process. The tested soils were residual products from gneiss, as follow: (i) soil 1, a mature residual soil, pedologically classified as Red Yellow Latosol, presenting lateritic geotechnical behavior and silty-sandy-clayey texture; (ii) soil 2, saprolitic, presenting non lateritic geotechnical behavior and clayey-silty-sandy texture; e (iii) soil 3, also a mature residual soil, pedologically classified as Red yellow Podzol (Argisol), presenting non-lateritic geotechnical behavior and sandy-silty-clayey texture. Cadmium was the element- trace used in the experiment because it is a usual polluting source in daily use objects and presents adsorption-desorption intermediate behavior. The study program was directed to the analysis of soil behavior before and after their contamination with cadmium, encompassing the following steps: (i) X-rays analysis; (ii) physical and chemical routine tests; (iii) determination of CEC and ZPC; (iv) evaluation of the influence of the applied compaction effort and, therefore, of structure, in the soils eletrosmotic conductivity coefficient; (v) evaluation of the influence of the applied electrical potential difference (ddp) of 5, 15 and 30 V in the electrokinetic decontamination process; (vi) analysis of the influence of the contaminant incubation time (periods of 1, 10 and 20 days) and of ddp (5, 15 and 30 V) in the decontamination process. The results had shown that: (i) quartz predominated in the soils sand fraction, whereas kaolinite predominated in the soils silt and clay fractions; however, it was observed significant presence of hematite and gibbsite in the clay fraction of soil 1 and of goethite in the clay fraction of soil 3; (ii) electrochemically, soils 1 and 3 revealed more active behavior, presenting higher specific cation adsorption capacity; (iii) the parameter ZPC was a determinant factor

in all the analyzed soils chemical properties, as well as in the electrokinetic decontamination process, governing the direction of the electroosmotic flow and influencing in the results of the decontamination applied technique; (iv) the addition of the contaminant to soils was responsible for significant changes in the routine analysis and in the CEC and ZPC parameters, specially regarding soils 1 and 3, which are the most active ones; (v) except for soil 3, the values of the electroosmotic conductivity coefficient of soil was not significantly influenced by the application of different electric potentials and different compaction efforts; (vi) for all tested soils, cadmium soils removal through electrokinetic phenomena increased significantly with the increase of the incubation time and with the increase of the applied electric potential difference.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais

Nas últimas décadas, sob o prisma geotécnico e em nível internacional, tem crescido o interesse pelo emprego dos fenômenos eletrocinéticos no melhoramento dos solos, através de duas modalidades de aplicações: (i) melhoria das características do solo, através da remoção de sua água livre, de modo a aumentar a sua resistência ao cisalhamento e reduzir a sua compressibilidade, empregando-se a técnica de eletrosmose; (ii) descontaminação dos solos via a eletrosmose, mas, também, englobando outros fenômenos eletrocinéticos no processo.

Segundo Alshawabkeh et al. (1999), embora existam muitas formas e tecnologias para se promover a descontaminação de solos finos, nenhuma é tão efetiva e econômica como o emprego de fenômenos eletrocinéticos, uma vez que pelo menos três problemas podem influenciar significativamente o processo, a saber:

- condutividade hidráulica baixa dos solos: economicamente, este fator pode tornar impraticável, se não impossível, o uso de técnicas, por exemplo, de bombeamento e lavagem de solos contaminados, pois um baixo gradiente hidráulico aplicado não gerará volume e fluxo líquido suficiente para fazer a limpeza/retirada de contaminantes em um tempo aceitável, ao passo que o emprego de um alto gradiente hidráulico pode fraturar o solo e criar caminhos de fluxo hidráulico preferenciais de sub-superfície, acelerando a migração de contaminantes;
- superfície específica elevada: este é um fator presente nos solos finos e possibilita a ocorrência de áreas com alta atividade para complexação e sorção de contaminantes na superfície específica dos solos, o que faz com que diminua a quantidade de contaminantes na fase dissolvida, reduzindo, então, a eficiência de muitas tecnologias de remediação;
- muitas das reações citadas anteriormente são dinâmicas, dependentes do pH, reversíveis e não muito bem compreendidas até o presente momento.

Outro aspecto de interesse na descontaminação dos solos finos é que muitos dos métodos utilizados são demorados, dispendiosos e muitas vezes exigem o emprego de equipamentos especiais nem sempre disponíveis em trabalhos comuns de engenharia civil. Portanto, é de interesse empregar tecnologias que primem por serem de baixo custo e simplicidade de execução, no que se insere a remediação eletrocinética, a qual envolve o uso de fenômenos eletrocinéticos, em especial da eletrosmose, sendo este o objeto principal de estudo da presente dissertação.

1.2. Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo analisar os efeitos da aplicação de fenômenos eletrocinéticos na remediação de três solos residuais de gnaiss da Zona da Mata Norte de Minas Gerais, Brasil, contaminados com o elemento-traço cádmio. Os objetivos específicos foram enunciados, como segue:

- caracterizar eletroquimicamente e mineralogicamente os solos, bem como avaliar o efeito da adição do elemento-traço cádmio em seus parâmetros eletroquímicos;
- determinar a condutividade eletrosmótica dos solos e avaliar o efeito da estrutura, representada pela aplicação das energias dos ensaios de compactação Proctor normal e Proctor modificado, neste parâmetro;
- analisar o efeito da diferença de potencial elétrico aplicado na condutividade eletrosmótica dos solos e nos seus processos de descontaminação eletrocinética;
- avaliar o efeito do tempo de incubação do elemento-traço cádmio no processo de remediação eletrocinética; e
- contribuir para a formação de um banco nacional de dados sobre a ação de fenômenos eletrocinéticos em solos, sob o prisma da Geotecnia Ambiental.

1.3. Organização do Trabalho

Formalmente, esta dissertação engloba nove capítulos, tendo-se optado por apresentar os resultados da pesquisa na forma de artigos científicos que têm fortes

ligações entre si, em termos de concepção e desenvolvimento do experimento. A organização do trabalho em capítulos obedeceu a:

- capítulo 1, onde se apresenta uma introdução geral ao tema analisado, os objetivos e a organização do trabalho;
- capítulo 2, que introduz os materiais e a célula eletrocinética utilizada em todas as etapas da pesquisa. Considerando o formato do trabalho, observa-se que neste tipo de apresentação é comum ocorrer repetição excessiva de informações sobre os materiais e os equipamentos utilizados, haja vista que estes integram o item *Materiais e Métodos* de cada artigo. Assim, optou-se por apresentar nesse capítulo os materiais e o equipamento básico empregado na pesquisa, reservando-se aos capítulos escritos na forma de artigos a exposição das metodologias de pesquisa específicas;
- capítulo 3, em que se estuda a influência da energia de compactação e, conseqüentemente, da estrutura, na condutividade eletrosmótica dos solos;
- capítulo 4, onde se analisa a influência da diferença de potencial elétrico aplicado na condutividade eletrosmótica dos solos;
- capítulo 5, que trata das caracterizações física, química e mineralógica dos solos analisados, e da influência da adição de cádmio e do seu período de incubação nos solos em dois parâmetros químicos de interesse para a análise de fenômenos eletrocinéticos, que são a capacidade de troca catiônica (CTC) e o ponto de carga zero (PCZ);
- capítulo 6, onde se avalia a influência do tempo de incubação do contaminante na eficiência do processo de descontaminação dos solos via fenômenos eletrocinéticos;
- capítulo 7, no qual se considera a influência da diferença de potencial elétrico e do tempo de incubação no processo de remediação eletrocinética;
- capítulos 8 e 9, que apresentam, respectivamente, as conclusões finais e as sugestões para trabalhos futuros.

Referências Bibliográficas

ALSHAWABKEH, A. N.; YEUNG, A. T.; BRICKA, M. R. Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction, **Journal of Environmental Engineering**, January, 9 p., 1999.

2. MATERIAIS E CÉLULA ELETROCINÉTICA

2.1. Materiais

2.1.1. Solos

O presente trabalho foi conduzido com três solos da Zona da Mata Norte de Minas Gerais, como segue:

- ✓ solo 1: solo residual maduro de gnaiss, pedologicamente classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo, que apresenta horizonte B latossólico de tonalidade avermelhada, aspecto poroso, com granulometria areno-silto-argilosa. A amostra foi coletada no Alto dos Barbados, no Campus da Universidade Federal de Viçosa (UFV), no horizonte B de um talude de corte, no ponto de coordenadas geográficas de posição $20^{\circ} 45' 11,1''$ de latitude Sul e $42^{\circ} 51' 31,2''$ de longitude Oeste de Greenwich. A Figura 2-1 ilustra o local de coleta da amostra.



Figura 2-1. Local de coleta do solo 1.

- ✓ solo 2: solo saprolítico de gnaiss, representante do manto saprolítico, horizonte C, com presença de mica, tom róseo avermelhado, devido à presença de hematita, e com textura areno-silto-argilosa. A amostra desse

solo foi coletada em talude de corte localizado na rodovia que une as cidades de Viçosa e Paula Cândido, no local de coordenadas geográficas de posição $20^{\circ} 46' 48,2''$ de latitude Sul e $42^{\circ} 52' 52''$ de longitude Oeste de Greenwich. A Figura 2-2 apresenta o local de coleta da amostra.



Figura 2-2. Local de coleta do solo 2.

- ✓ solo 3: solo residual de gnaíse, pedologicamente classificado como Argissolo Vermelho Amarelo, com horizonte B textural, estrutura em blocos bem nítida no campo, granulometria argilo-silto-arenosa e cor vermelho-amarelada. A amostra foi coletada no Campus da UFV, no lado esquerdo da rodovia MG-60, sentido Viçosa-Ubá, a 5 km de distância da primeira, na antiga Usina de Álcool da UFV, em um talude de corte, no local de coordenadas geográficas de posição $20^{\circ} 45' 23,5''$ de latitude Sul e $42^{\circ} 50' 22,4''$ de longitude Oeste de Greenwich. A Figura 2-3 mostra o local de coleta da amostra.



Figura 2-3. Local de coleta do solo 3.

As Tabelas 2-1 e 2-2 apresentam, respectivamente, parâmetros geotécnicos e as classificações geotécnicas dos solos segundo os Sistemas USC (VARGAS, 1977) e TRB (DNIT, 2006), bem como de acordo com a Metodologia MCT (NOGAMI e VILLIBOR, 1995), obtidos por Azevedo (1999).

Tabela 2-1. Granulometria, limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP), índice de plasticidade (IP), índice de atividade de Skempton (A_c), peso específico dos sólidos e parâmetros de compactação dos solos determinados na energia do ensaio Proctor normal (AZEVEDO, 1999)

| Parâmetros geotécnicos | Unidade | Solo 1 | Solo 2 | Solo 3 |
|--|-----------------------------|--------|--------|--------|
| Areia ($2 \text{ mm} < \phi \leq 0,06 \text{ mm}$) | % | 38 | 58 | 8 |
| Silte ($0,06 \text{ mm} < \phi \leq 0,002 \text{ mm}$) | % | 37 | 30 | 40 |
| Argila ($\phi \leq 0,002 \text{ mm}$) | % | 25 | 13 | 52 |
| LL | % | 79 | 31 | 81 |
| LP | % | 41 | 19 | 58 |
| IP | % | 38 | 12 | 22 |
| A_c^* | [IP]/(% $\leq 2\text{mm}$) | 1,52 | 0,92 | 0,42 |
| γ_s^* | kN/m^3 | 27,33 | 26,29 | 27,59 |
| $w_{ót}^*$ | % | 30,50 | 20,23 | 33,68 |
| γ_d^* | kN/m^3 | 13,90 | 15,57 | 12,87 |

Nota: A_c – Índice de Atividade Skempton (IP/(% $\leq 2\text{mm}$));
 γ_s – peso específico dos sólidos;
 $w_{ót}$ – teor de umidade ótimo;
 γ_d – peso específico seco máximo.

Tabela 2-2. Classificações geotécnicas dos solos segundo os Sistemas USC, TRB e a Metodologia MCT (AZEVEDO, 1999)

| Solos | Classificações Geotécnicas | | |
|-------|----------------------------|-------|-----|
| | TRB | USC | MCT |
| 1 | A-7-5 (18) | MH | LG´ |
| 2 | A-6 (2) | SC-SM | NS´ |
| 3 | A-7-5 (17) | MH | NG´ |

Os motivos para a escolha dos solos em estudo foram:

- apresentam classificações geotécnicas diferentes (solos 1, 2 e 3) e pedológica (solos 1 e 3);
- exibem comportamentos geotécnicos diferentes, sob a ótica da classificação MCT, sendo o solo 1 de comportamento laterítico e os solos 2 e 3 de comportamento não laterítico;
- texturalmente, apresentam diferenças significativas, possibilitando o estudo do efeito das dimensões de suas partículas na eficiência do processo de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos;
- eletroquimicamente e mineralogicamente, diferem significativamente, adicionando-se outro fator de interesse no estudo;
- englobam parte significativa das ocorrências de solos do Complexo Cristalino Brasileiro.

2.1.2. Contaminante

No presente estudo, empregou-se o elemento-traço cádmio. A razão da escolha do cádmio como elemento contaminante se deve ao fato de que ele é comumente encontrado em áreas contaminadas, como produto oriundo de muitas fontes, tais como materiais eletrônicos, pilhas, entre outras, e apresentar adsorção específica intermediária pelos minerais argilosos do solo. Destaca-se, também, que a definição do quantitativo empregado desse contaminante obedeceu a valores orientadores mínimos da CETESB-SP (2001), que já exigem intervenção em uma área contaminada com esse metal, seja esta agrícola ou residencial. Segundo essa entidade, para intervenção em uma área contaminada com cádmio, caso esta seja agrícola ou residencial, é da ordem de 10 12 mg/kg de solo seco, sendo que uma

concentração de cádmio de $3,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ já é considerada elevada o suficiente para se colocar uma determinada área em estado de alerta.

Utilizou-se uma solução mono espécie contendo cádmio, na forma de nitrato de cádmio $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$ de 100 mg.L^{-1} , que foi adicionada aos solos em quantidades diferentes, em função dos seus teores de umidade e dos quantitativos de água necessário para levá-los à concentração de cádmio da ordem de $10 - 12 \text{ mg/kg}$ em relação ao peso de solo seco. O sal de cádmio utilizado foi o nitrato de cádmio tetra hidratado da Riedel-de Haen, com 99% de pureza, com quatro moléculas de água e peso molecular de 308,48 g.

2.1.3. Célula eletrocinética

A célula eletrocinética empregada no presente estudo foi projetada e construída por Damasceno (2003), empregando-se, porém, um conjunto de eletrodos de grafite, que são inertes e não sofrem oxi-redução, em contrapartida aos originais que eram de cobre. A Figura 2-4 ilustra a célula eletrocinética empregada e a Figura 2-5 detalha um ensaio em andamento no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

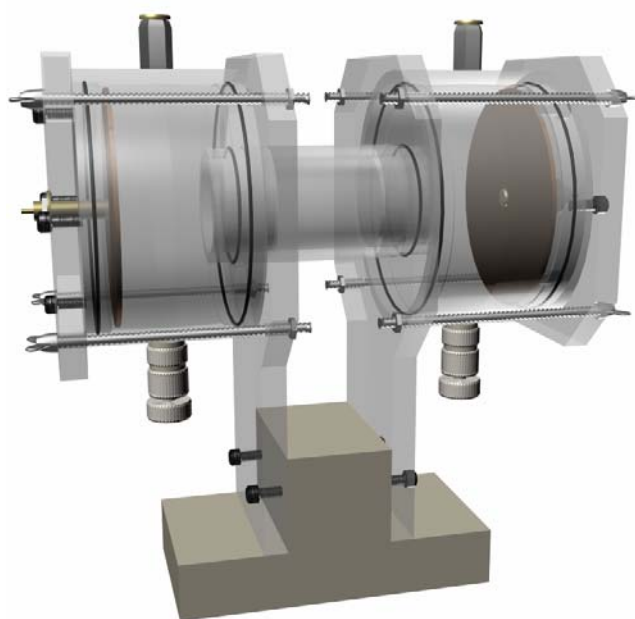


Figura 2-4. Vista tridimensional da célula eletrocinética empregada no presente estudo (DAMASCENO, 2003).

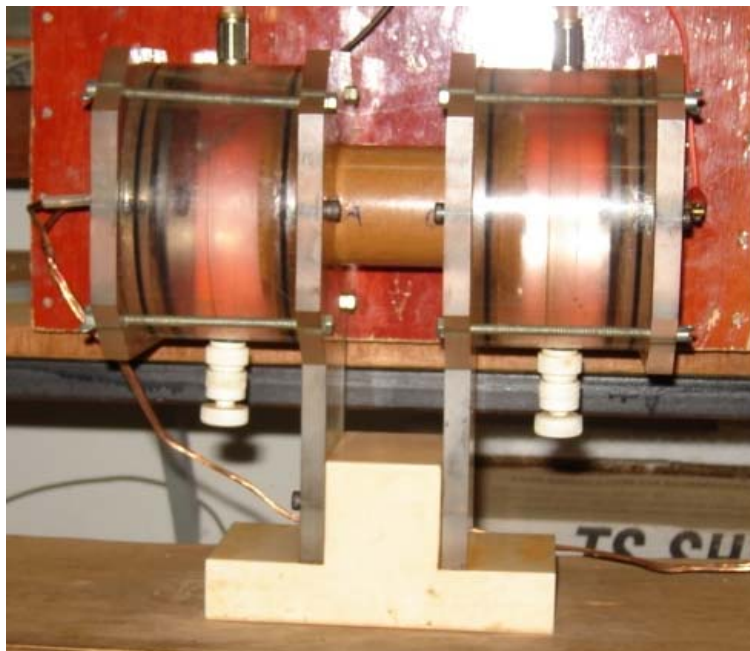


Figura 2-5. Célula eletrocinética empregada, com detalhes de um ensaio eletrosmótico em andamento.

Referências Bibliográficas

- AZEVEDO, M. A. **Contribuição à Caracterização Geotécnica de Solos de Viçosa**, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Tese de Mestrado do Departamento de Engenharia Civil da UFV, 174p., 1999.
- CETESB/SP – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**, São Paulo – SP, 232 p, 2001.
- DNIT - DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRA-ESTRUTURA DE TRANSPORTES. **Manual de pavimentação**. Diretoria de Planejamento e Pesquisa, Coordenação Geral de Estudos e Pesquisa, Instituto de Pesquisas Rodoviárias, IPR - Publicação 719. Rio de Janeiro, RJ, 2006, 274 p.
- NOGAMI, J.S. & VILLIBOR, D.F., **Pavimentação de Baixo Custo com Solos Lateríticos**. São Paulo: Vilibor, 213 p, 1995.
- VARGAS, M., **Introdução à Mecânica dos Solos**. São Paulo, Editora Universidade de São Paulo, 1977.

3. EFEITO DA ENERGIA DE COMPACTAÇÃO NA CONDUTIVIDADE ELETROSMÓTICA DE SOLOS

Resumo: No presente trabalho analisa-se o efeito do uso de duas energias de compactação na condutividade eletrosmótica de três solos residuais de gnaiss da Zona da Mata Norte do estado de Minas Gerais, Brasil. Esses solos, aqui denominados 1, 2 e 3, classificados geotecnicamente como residuais maduros (solos 1 e 3) e residual jovem (solo 2, saprolítico), bem como classificados pedologicamente como Latossolo Vermelho-Amarelo (solo 1), Saprolítico de Gnaiss (solo 2) e Podzólico Vermelho Amarelo (solo 3), apresentam, respectivamente, texturas argilo-areno-siltosa, areno-silto-argilosa e argilo-silto-arenosa. Trabalhou-se com corpos-de-prova moldados nos parâmetros ótimos (w_{ot} , γ_{smax}) das energias dos ensaios de compactação Proctor Normal e Proctor Modificado. Os ensaios para a determinação da condutividade eletrosmótica foram realizados em uma célula eletrocinética desenvolvida no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa (UFV), aplicando-se uma diferença de potencial elétrico de 30 V e permitindo-se a variação da corrente elétrica no decorrer dos ensaios. Os coeficientes de condutividade eletrosmótica (k_e) determinados variaram da ordem de 10^{-7} a 10^{-6} $cm^2/s \cdot V$, para os solos analisados. Para fins práticos, não foram observados aumentos significativos nos valores de k_e para o solo 1, de comportamento laterítico, bem como para o solo 2, de comportamento não-laterítico. Contudo, para o solo 3, de comportamento não-laterítico, observou-se decréscimo de k_e com o aumento da energia de compactação, o que traz à tona a hipótese de que a mineralogia e a química de superfície dos solos sejam elementos de interesse significativo no valor deste parâmetro, o que poderá ser esclarecido em futuras pesquisas.

Palavras chaves: condutividade eletrosmótica, influência da energia de compactação, solos tropicais.

Abstract: This paper addresses the effect of the compactation effort in the electroosmotic conductivity of three soils from the Zona da Mata Norte, Minas Gerais state, Brazil, herein named soils 1, 2 and 3. Geotechnically, these soils are classified

as mature residual soils (soils 1 and 3) and young residual soil (soil 2, saprolitic), and pedologically as Red Yellow Latossol (soil 1), Gneiss Saprolitic (soil 2) and Red Yellow Podzol (soil 3). These soils exhibit silt-sand-clayey (soil 1), clay-silt-sandy (soil 2) and sand-silt-clayey (soil 3) textures. Specimens were prepared at the optimum compaction parameters from the Standard and Modified Proctor compaction efforts (W_{ot} , γ_{smax}). Laboratory tests for determination of the electroosmotic conductivity (k_e) of soils were performed using an electroosmotic cell developed at the Civil Engineering Laboratory of the Universidade Federal de Viçosa (UFV), Minas Gerais state, Brazil, by applying a 30 V electric potential difference and allowing variation of the electric current during testing. In the tested soils, analysis of the experimental data showed that k_e varied from 10^{-7} to 10^{-6} $cm^2/s \cdot V$. In soil 1 (lateritic geotechnical behavior and a Red Yellow Latossol) and in soil 2 (non-lateritic geotechnical behavior) it was not observed significant variations in k_e with increasing compactation effort. However, in soil 3 (non-lateritic geotechnical behavior and a Red Yellow Podzol) it was observed significant decrease in k_e with increasing compaction effort. A possible explanation for these behaviors could be related to soils mineralogy and superficial chemistry which could be explored in further researches.

Keywords: electroosmotic conductivity, influence of compaction effort, tropical soils.

3.1. Introdução

A estabilização dos solos engloba técnicas que visam melhorar o comportamento destes materiais, principalmente dos seus parâmetros de resistência ao cisalhamento, deformação sob a ação de cargas e absorção de água, para fins de emprego em engenharia civil (LIMA et al., 1993). Segundo Silva (1968), pode-se referir às seguintes modalidades de estabilização dos solos: mecânica, química, térmica e elétrica.

Especificamente, a estabilização mecânica processa-se através da compactação (rearranjo das partículas) ou da correção granulométrica (adição ou retirada de partículas). A estabilização química é feita com a adição de uma pequena quantidade de produto químico, por exemplo, cal, cimento ou betume, dentre outros produtos, para se produzir alterações na massa sólida do solo, conferindo-lhe ganhos nos seus parâmetros de resistência mecânica. A

estabilização térmica agrupa técnicas como congelamento (alteração da textura do solo), aquecimento (rearranjo da rede cristalina dos minerais que constituem o solo) e termosose (drenagem por difusão de um fluido no meio poroso pela ação de gradientes de temperatura). A estabilização elétrica abrange as técnicas baseadas na passagem de correntes elétricas de baixa tensão, gerando-se os fenômenos de eletrosose, eletroforese e consolidação eletroquímica (LIMA et al., 1993).

No Brasil, é comum empregarem-se as estabilizações mecânica e química na construção de obras de terra. No entanto, nas últimas décadas, sob o prisma geotécnico e em nível internacional, tem crescido o interesse pelo emprego dos fenômenos eletrocinéticos, especificamente da eletrosose, no melhoramento dos solos, através de duas modalidades de aplicações, a saber: (i) melhoria das características do solo, através da remoção de sua água livre, de modo a aumentar a sua resistência ao cisalhamento e reduzir a sua compressibilidade; (ii) descontaminação dos solos, englobando também a ação de outros fenômenos eletrocinéticos no processo.

É comum atribuir-se a Leonard Casagrande, na década de 1930, os primeiros estudos voltados à aplicação dos fenômenos de condução, em particular da eletrosose, na prática da engenharia geotécnica. Desde então, essa técnica vem sendo aplicada com relativo sucesso em estudos de laboratório e trabalhos de campo direcionados à retirada de água e à descontaminação de solos.

Um parâmetro do solo de interesse quando se emprega a eletrosose em qualquer das duas modalidades de aplicação é o coeficiente de condutividade eletrosmótica (k_e), pois é através dele que se determina a quantidade de água que percola pelo solo através da aplicação da corrente elétrica. Esse parâmetro é definido como sendo função do volume de água que percola no solo com o tempo, da seção transversal da massa de solo e do gradiente elétrico aplicado, que é definido como a razão entre a diferença de potencial aplicada pela distância entre os eletrodos dos seus pontos de aplicação.

Segundo a literatura especializada, mais direcionada a solos de regiões temperadas, o k_e é da mesma ordem de magnitude para a maioria dos solos. No entanto, a eficiência e a economia do emprego da eletrosose dependem da quantidade de água transportada por unidade de carga elétrica que passa, sendo que esta quantidade pode variar de várias ordens de magnitude dependendo de

alguns fatores, tais como tipo de solo, teor de umidade e concentração eletrolítica (MITCHELL, 1993).

Considerando esses aspectos, o presente trabalho tem como objetivo estudar a influência da energia de compactação na determinação do coeficiente de condutividade eletrosmótico de três solos de distintos comportamentos geotécnicos e texturas da Zona da Mata Norte de Minas Gerais, Brasil.

3.2. Métodos

Trabalhou-se com amostras compactadas de solos nas energias dos ensaios Proctor Normal e Proctor Modificado, com a aplicação de uma diferença de potencial de 30 V, também utilizada no trabalho de Damasceno (2003).

O programa de ensaios abrangeu as seguintes etapas:

- compactação estática de corpos-de-prova cilíndricos dos solos com área de secção transversal de 12,7 cm², nos parâmetros ótimos de compactação relativos às energias dos ensaios Proctor Normal e Proctor Modificado, em obediência a resultados obtidos por Azevedo (1999), apresentados na Tabela 3-1 a seguir. A compactação foi executada diretamente no cilindro de acrílico da célula eletrocinética, obedecendo-se à exigência de grau de compactação na faixa de $100 \pm 0,3 \%$;
- realização dos ensaios para a determinação da condutividade eletrosmótica dos solos, obedecendo-se aos procedimentos adotados por Damasceno (2003), conforme se descreve a seguir:
 - colocação do molde de acrílico com o corpo-de-prova na célula eletrocinética, preenchendo-se os compartimentos do ânodo e do cátodo com água destilada, bem como os tubos de entrada e saída de água, até o nível desejado, finalizando-se a montagem da célula. Após montagem, procedeu-se à manutenção da célula em repouso por 24 horas, para verificação de possíveis problemas operacionais, em especial a ocorrência de vazamento;
 - decorrido o tempo de 24 horas, passou-se à aplicação de uma diferença de potencial 30 V ao corpo-de-prova, deixando-se a corrente elétrica variar no decorrer do ensaio, até se atingir a estabilização do

fluxo eletrosmótico, que, no presente caso, ocorreu após 120 horas de ensaio.

- após a realização do ensaio, extraiu-se o corpo-de-prova da célula electrocinética, para determinação da sua massa, teor de umidade e, conseqüentemente, outros índices físicos finais de interesse, como grau de saturação e índice de vazios.

A Tabela 3-1 apresenta os parâmetros ótimos de compactação dos solos estudados.

Tabela 3-1. Parâmetros ótimos de compactação dos solos nas energias de compactação empregadas

| Solo | Energia de Compactação empregada | w (%) | γ_d (kN/m ³) |
|------|----------------------------------|-------|---------------------------------|
| 1 | Proctor Normal* | 30,50 | 13,90 |
| | Proctor Modificado | 26,04 | 15,25 |
| 2 | Proctor Normal* | 20,23 | 15,57 |
| | Proctor Modificado | 14,46 | 17,65 |
| 3 | Proctor Normal* | 33,68 | 12,87 |
| | Proctor Modificado | 22,72 | 15,66 |

* dados obtidos por Azevedo (1999)

3.3. Resultados

A Tabela 3-2 apresenta os parâmetros geotécnicos dos corpos-de-prova empregados nos ensaios para a determinação da condutividade eletrosmótica dos solos analisados, nas duas energias de compactação empregadas.

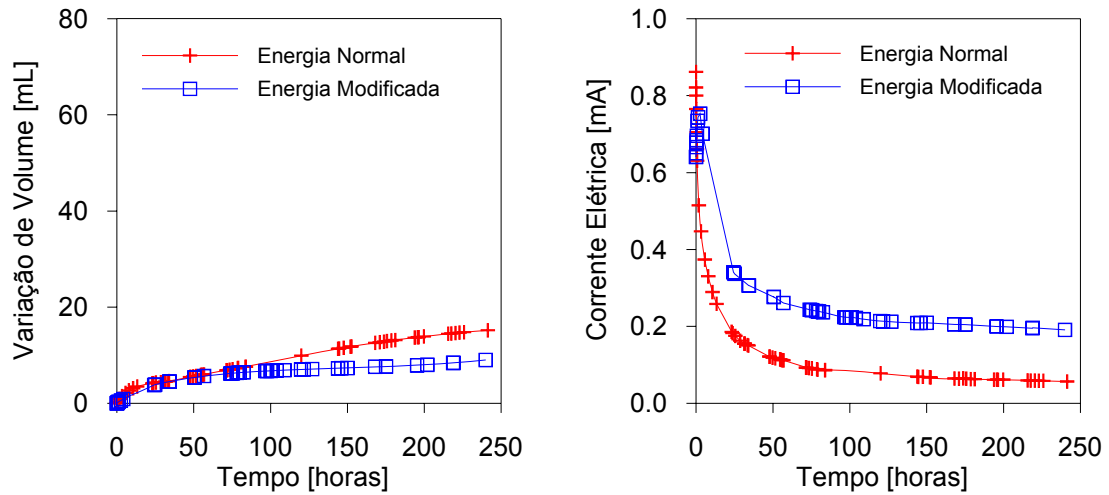
O coeficiente de condutividade eletrosmótica é função do fluxo de água que percola pelo solo, da seção transversal e do gradiente elétrico aplicado, que é definido como a razão entre a diferença de potencial aplicada pela distância entre os eletrodos da célula electrocinética.

Com base nos resultados dos ensaios eletrosmóticos realizados, pode-se determinar o volume que percolou pelo corpo-de-prova no decorrer do ensaio, traçando-se uma curva de volume *versus* tempo, para cada energia de compactação empregada e, assim, estudar o efeito desta no fluxo eletrosmótico. Além disso,

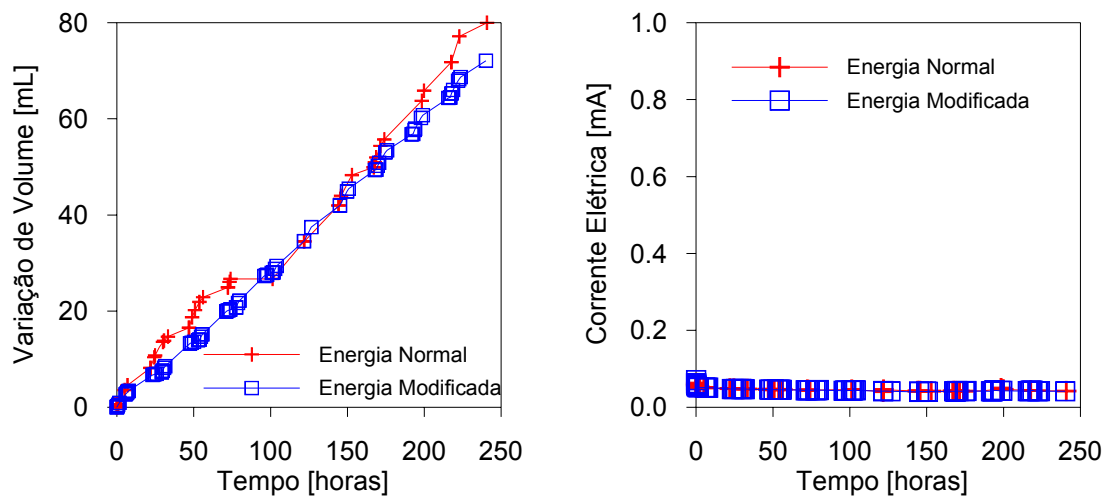
mediu-se, também, a corrente elétrica durante a realização do ensaio, de modo a se avaliar a sua variação com o tempo. Na Tabela 3-2 e na Figura 3-1 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados, considerando a duração, teor de umidade inicial (w_o), teor de umidade final (w_f), índice de vazios inicial (e_o), índice de vazios final (e_f), grau de saturação inicial (S_{ri}), grau de saturação final (S_{rf}) e as relações entre volumes percolados de água versus tempo para os solos analisados.

Tabela 3-2. Parâmetros geotécnicos dos ensaios realizados para a determinação da condutividade eletrosmótica dos solos (teor de umidade inicial, w_o ; teor de umidade final, w_f ; índice de vazios inicial (e_o); índice de vazios final (e_f); grau de saturação inicial, S_{ri} ; grau de saturação final, S_{rf})

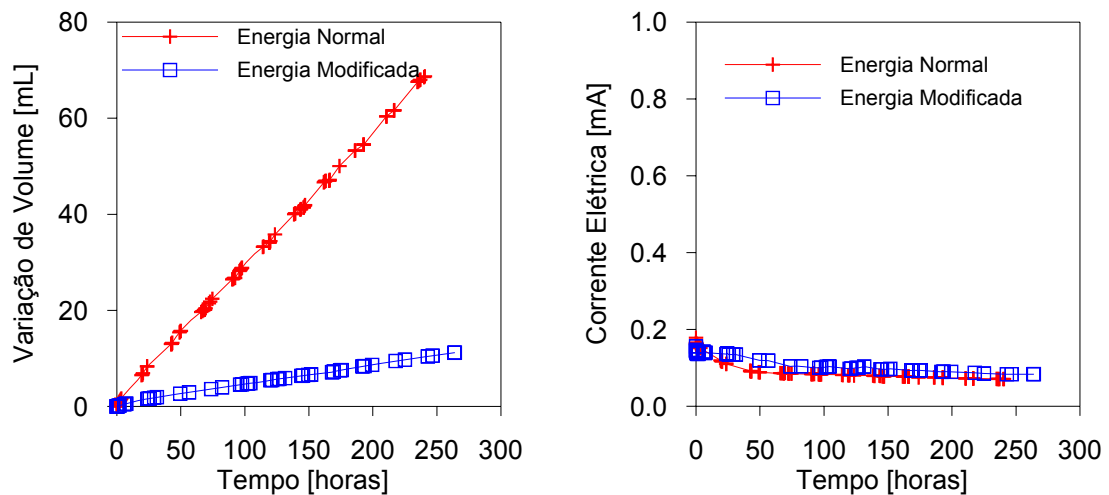
| Solo | Energia de Compactação empregada | Duração (horas) | w_o (%) | w_f (%) | e_o | e_f | S_{ri} | S_{rf} |
|------|----------------------------------|-----------------|-----------|-----------|-------|-------|----------|----------|
| 1 | Proctor Normal | 241,36 | 29,65 | 34,17 | 0,95 | 0,99 | 86,89 | 95,84 |
| | Proctor Modificado | 239,95 | 26,57 | 29,25 | 0,79 | 0,80 | 93,89 | 100,00 |
| 2 | Proctor Normal | 240,84 | 20,20 | 23,87 | 0,70 | 0,65 | 78,73 | 98,68 |
| | Proctor Modificado | 240,18 | 14,38 | 22,46 | 0,61 | 0,60 | 63,40 | 100,00 |
| 3 | Proctor Normal | 240,58 | 33,29 | 38,00 | 1,15 | 1,13 | 81,74 | 94,78 |
| | Proctor Modificado | 263,93 | 21,92 | 26,00 | 0,76 | 0,78 | 81,20 | 99,23 |



Solo 1



Solo 2



Solo 3

Figura 3-1. Variação do fluxo eletrosmótico e da corrente elétrica com o tempo, para os solos 1, 2 e 3.

Dos gráficos apresentados na Figura 3-1, pode-se observar que o fluxo eletrosmótico (volume com o tempo) aumenta com o tempo. Com relação à corrente elétrica, nota-se, queda com o aumento da energia de compactação, haja vista que houve aumento do fluxo eletrosmótico com este aumento. Com base na granulometria dos solos analisados, pode-se observar que os solos 1 e 3, de textura argilosa, apresentaram quedas no fluxo eletrosmótico e aumentos na corrente elétrica com o aumento da energia de compactação, enquanto que o solo 2, de textura arenosa, não apresentou variações significativas tanto no fluxo eletrosmótico, como na corrente elétrica com a variação da energia de compactação.

Segundo a metodologia MCT, o solo 1 apresenta comportamento laterítico e os solos 2 e 3, comportamentos não-lateríticos. Acoplando a essa observação o fato de que os solos em estudo apresentam formações genéticas diferenciadas, pode-se inferir que a mineralogia e a química de superfície desses materiais influenciam os seus comportamentos geotécnicos, em termos do parâmetro condutividade eletrosmótica. Como se observa na Figura 3-1, o fluxo eletrosmótico do solo 1, em ambas as energias de compactação empregadas, é significativamente menor do que o fluxo eletrosmótico dos solos 2 e 3, mostrando o interesse do uso dessa metodologia de classificação, também, em fenômenos de condução eletrosmótica em solos.

Com base nas curvas volume *versus* tempo para cada solo, a diferença de potencial aplicada e conhecendo-se a área da seção transversal dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletrosmóticos, pode-se determinar os valores dos coeficientes de condutividade eletrosmótica dos solos em função do tempo. Como a vazão é a variação do volume em função do tempo, para cada solo e em função do tempo, pode-se determinar uma curva de volume através dos resultados dos ensaios realizados, e, com a derivada desta curva, em cada instante de tempo, pode-se obter a vazão e, assim, os coeficientes de condutividade eletrosmótica dos solos. As Tabelas 3-3 a 3-5 e a Figuras 3-2 a 3-4 apresentam as variações do coeficiente de condutividade eletrosmótica dos solos (k_e) em função do tempo e da energia de compactação aplicada.

Tabela 3-3. Variação de k_e com o tempo, para o solo 1

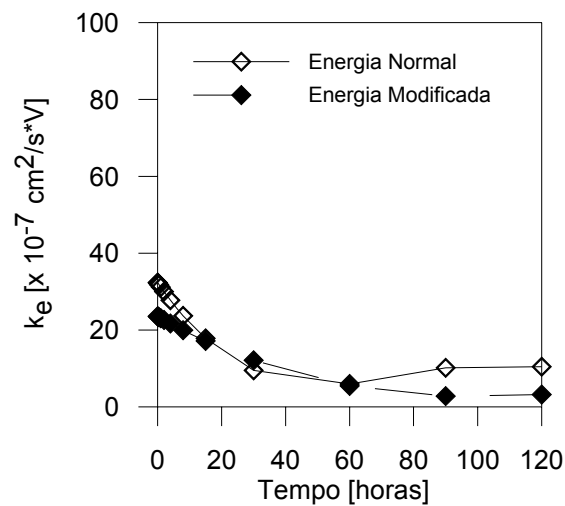
| ke [10^{-7} cm ² /s*V] - Solo 1 | | |
|---|------------------------|------------|
| Tempo [horas] | Energia de Compactação | |
| | Normal | Modificada |
| 0 | 32,358 | 23,529 |
| 0,1 | 32,237 | 23,482 |
| 0,2 | 32,116 | 23,435 |
| 0,5 | 31,755 | 23,295 |
| 1 | 31,161 | 23,062 |
| 2 | 29,998 | 22,601 |
| 4 | 27,772 | 21,697 |
| 8 | 23,710 | 19,963 |
| 15 | 17,777 | 17,159 |
| 30 | 9,486 | 12,094 |
| 60 | 5,963 | 5,459 |
| 90 | 10,155 | 2,776 |
| 120 | 10,430 | 3,200 |

Tabela 3-4. Variação de k_e com o tempo, para o solo 2

| ke [10^{-7} cm ² /s*V] - Solo 2 | | |
|---|------------------------|------------|
| Tempo [horas] | Energia de Compactação | |
| | Normal | Modificada |
| 0 | 69,746 | 30,170 |
| 0,1 | 69,648 | 30,186 |
| 0,2 | 69,552 | 30,201 |
| 0,5 | 69,261 | 30,248 |
| 1 | 68,780 | 30,326 |
| 2 | 67,825 | 30,482 |
| 4 | 65,949 | 30,791 |
| 8 | 62,329 | 31,400 |
| 15 | 56,422 | 32,435 |
| 30 | 45,596 | 34,523 |
| 60 | 31,435 | 38,170 |
| 90 | 27,262 | 41,111 |
| 120 | 33,076 | 43,346 |

Tabela 3-5. Variação de k_e com o tempo, para o solo 3

| ke [10^{-7} cm ² /s*V] - Solo 3 | | |
|---|------------------------|------------|
| Tempo [horas] | Energia de Compactação | |
| | Normal | Modificada |
| 0 | 44,693 | 9,163 |
| 0,1 | 44,666 | 9,153 |
| 0,2 | 44,638 | 9,143 |
| 0,5 | 44,557 | 9,111 |
| 1 | 44,423 | 9,060 |
| 2 | 44,158 | 8,957 |
| 4 | 43,643 | 8,758 |
| 8 | 42,672 | 8,376 |
| 15 | 41,155 | 7,766 |
| 30 | 38,623 | 6,690 |
| 60 | 35,981 | 5,374 |
| 90 | 35,584 | 4,961 |
| 120 | 36,249 | 5,198 |

Figura 3-2. Variação de k_e para o solo 1 com o tempo, em função da energia de compactação empregada.

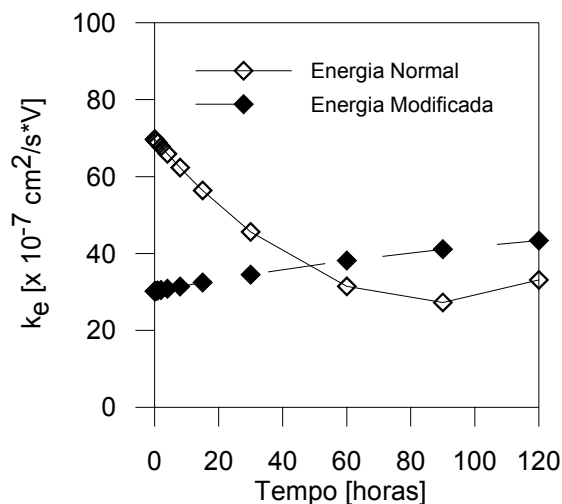


Figura 3-3. Variação de k_e para o solo 2 com o tempo, em função da energia de compactação empregada.

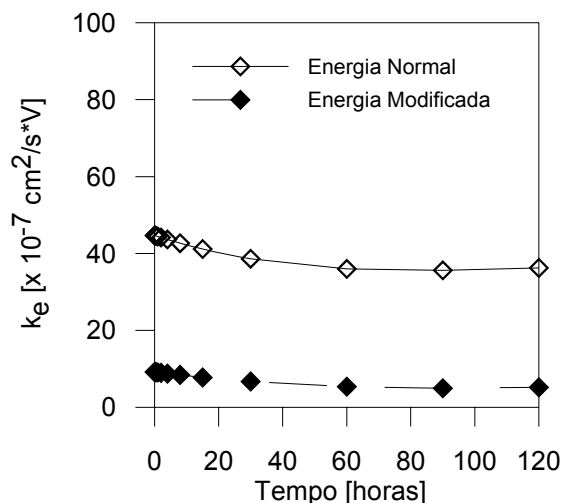


Figura 3-4. Variação de k_e para o solo 3 com o tempo, em função da energia de compactação empregada.

Sob o ponto de vista de aplicações práticas em Geotecnia e com relação à variação da energia de compactação empregada, o aumento deste parâmetro não resultou em diferenças consideráveis de comportamentos nos solos 1 e 2, respectivamente de texturas predominantemente argilosa e arenosa, como se constata, respectivamente, nos dados apresentados nas Tabelas 3-3 a 3-5 e Figuras 3-3 a 3-5, confirmando, assim, relatos de Mitchell (1993) e de Silva (1968). Entretanto, o solo 3, de textura predominantemente argilosa e de comportamento geotécnico não-laterítico, apresentou, diferentemente dos outros solos, variação significativa de volume com o tempo, resultando em maiores diferenças no parâmetro k_e com o aumento da energia de compactação, da ordem de 4, como se

mostra na Tabela 3-5, o que, à luz dos resultados obtidos no presente trabalho, ressalta a importância maior da mineralogia e da química de superfície sobre a textura dos solos no comportamento do parâmetro k_e .

3.4. Conclusões

Considerando-se os solos analisados e aplicações práticas no campo da engenharia geotécnica, os resultados obtidos permitem concluir que:

- houve influência significativa da energia de compactação no coeficiente de condutividade eletrosmótica dos solos 1 e 3, trazendo à tona a possibilidade de que a mineralogia e a química de superfície dos solos sejam parâmetros importantes no valor deste parâmetro; e
- pelo fato do solo 2 apresentar comportamento resiliente, quando se aplica a energia de compactação do ensaio Proctor modificado, a estrutura final resultante pode não ser aquela produzida inicialmente por esta energia.

Referências Bibliográficas

- AZEVEDO, M. A. **Contribuição à Caracterização Geotécnica de Solos de Viçosa**, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Dissertação de Mestrado do Departamento de Engenharia Civil da UFV, 174p., 1999.
- DAMASCENO, V. M. **Condutividade Eletrosmótica e Descontaminação de um Solo de Comportamento Laterítico da Zona da Mata Norte de Minas Gerais via Fenômenos Eletrocínéticos**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Dissertação de Mestrado do Departamento de Engenharia Civil da UFV, 81 p., 2003.
- DNIT - DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRA-ESTRUTURA DE TRANSPORTES. **Manual de pavimentação**. Diretoria de Planejamento e Pesquisa, Coordenação Geral de Estudos e Pesquisa, Instituto de Pesquisas Rodoviárias, IPR - Publicação 719. Rio de Janeiro, RJ, 2006, 274 p.
- LIMA, D. C.; BUENO, B. S.; SILVA, C. H. C., **Estabilização dos Solos II: Técnicas e Aplicações a Solos da Microrregião de Viçosa**, Apostila nº 333,

Universidade Federal de Viçosa, Imprensa Universitária, Viçosa – MG, 1993, 32 páginas.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behavior**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd ed., 437 p., 1993.

SILVA, D. P., **Estudo do Comportamento Reológico de Solos Estabilizados com Cimento: Processos Gerais de Estabilização**, Relatório Final, Processo 52/8/3048, Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1968, 343 páginas.

VARGAS, M. (1977) **Introdução à Mecânica dos Solos**. São Paulo, Editora Universidade de São Paulo, 1977.

4. EFEITO DA DIFERENÇA DE POTENCIAL ELÉTRICO APLICADA NA CONDUTIVIDADE ELETROSMÓTICA DE SOLOS

Resumo: No presente trabalho analisa-se o efeito do uso de diferentes potenciais elétricos na condutividade eletrosmótica de três solos da Zona da Mata Norte do estado de Minas Gerais, Brasil, aqui denominados solos 1, 2 e 3, respectivamente, de texturas argilo-areno-siltosa, areno-silto-argilosa e argilo-silto-arenosa. Trabalhou-se com corpos-de-prova moldados nos parâmetros ótimos (w_{ot} , γ_{smax}) da energia do ensaio de compactação Proctor Normal. Os ensaios para a determinação da condutividade eletrosmótica foram realizados em uma célula electrocinética em uso no Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa (DEC/UFV), com a aplicação de diferenças de potenciais elétricos de 5, 15 e 30 V, permitindo-se a variação da corrente elétrica no decorrer dos ensaios. Os coeficientes de condutividade eletrosmótica determinados quando o fluxo ficou constante foram da ordem de 10^{-6} a 10^{-7} $cm^2/s \cdot V$, para os solos analisados. Foram observados aumentos significativos nos fluxos eletrosmóticos dos solos com o aumento do período de duração dos ensaios e com o aumento da diferença de potencial elétrico aplicada, sendo que a corrente elétrica decresceu sistematicamente com o tempo de duração dos ensaios.

Palavras chaves: condutividade eletrosmótica, diferença de potencial, solos tropicais.

Abstract: This paper addresses the effect of the application of different electric potentials in the electroosmotic conductivity of three soils from the Minas Gerais state's Zona da Mata Norte, Brazil, herein named soils 1, 2 and 3, respectively, exhibiting silt-sand clayey, clay-silt sandy and sand-silt-clayey textures, respectively. Specimens were prepared at the optimum compaction parameters from the Standard Proctor compaction efforts (w_{ot} , γ_{smax}). Laboratory tests for the determination of the electroosmotic conductivity of the soils were performed using an electroosmotic cell from the Department of Civil Engineering of the Federal University of Viçosa, Minas Gerais state, Brazil, applying electric potential differences of 5, 15 and 30 V, allowing variation of the electric current during testing. The coefficients of electroosmotic

conductivity found were around $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$, for the analyzed soils. In all soils it was observed significant increases in the osmotic flows with increasing testing time and applied electric potential difference, as well as inverse behavior regarding the electric current.

Keywords: electro-osmotic conductivity, electric potential difference, tropical soils.

4.1. Introdução

Projetos geotécnicos em solos, em geral, consideram fenômenos que envolvem o estudo de tensões e deformações, mudanças de volume e, ou fluxo de líquidos e gases. Esses tipos de fluxo, geralmente, de importância no comportamento geotécnico dos solos, têm sido estudados por causa da sua importância em problemas de percolação, consolidação e estabilidade, os quais formam parcela significativa da análise de problemas e projetos direcionados à engenharia geotécnica.

Segundo Mitchell (1993), pode-se referir a quatro tipos de fluxos, com suas respectivas leis, que governam os fenômenos de condução nos solos, a saber: fluxo de água, governado pela equação de Darcy; fluxo de calor, governado pela lei de Fourier; fluxo elétrico, governado pela lei de Ohm; e, fluxo químico, governado pela lei de Fick. A Equação 4-1 apresenta a formulação matemática do fluxo duplo.

$$J_i = L_{ij} * X_j \quad (4-1)$$

Em que L_{ij} é denominado de coeficiente de condutividade do fluxo e X_j corresponde à força que governa o mesmo.

Mitchell (1993) destaca que quando o fluxo no solo é governado por fluxos e gradientes hidráulico e elétrico, estes são responsáveis por quatro tipos de fenômenos, denominados eletrocinéticos, que são responsáveis pelo movimento relativo de partículas, cargas de superfície (íons) e água, podendo-se referir a: eletrosmose, eletroforese, potencial induzido por fluxo e potencial induzido por migração ou sedimentação. Esses quatro tipos de fenômenos eletrocinéticos encontram-se ilustrados na Figura 4-1.

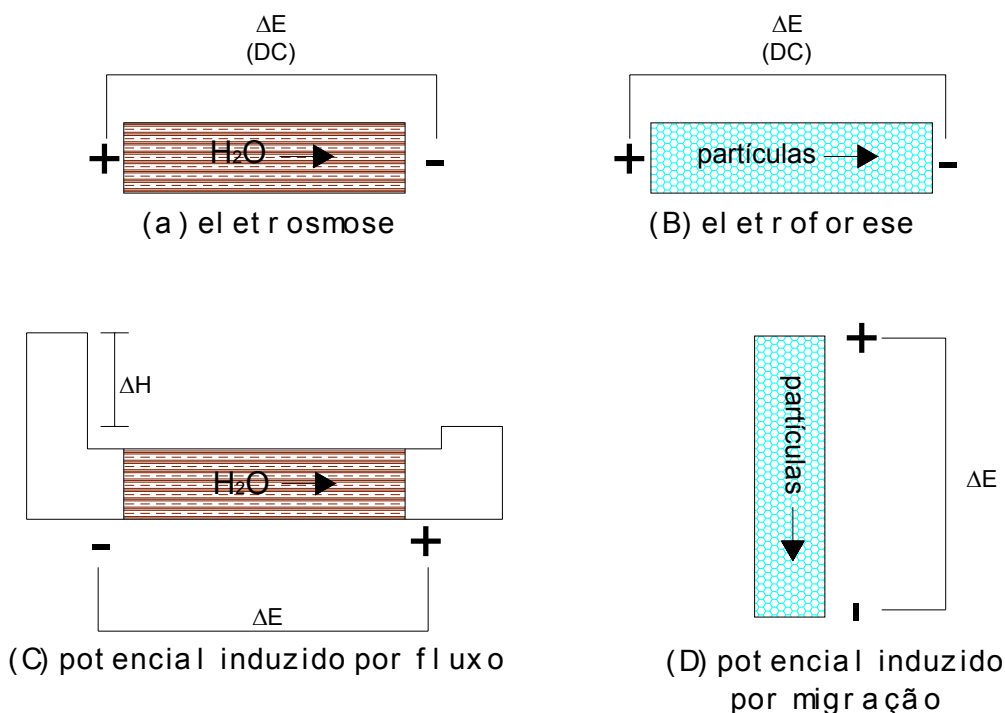


Figura 4-1. Os quatro fenômenos eletrocinéticos: (a) eletrosmose; (b) eletroforese; (c) potencial induzido por fluxo; (d) potencial induzido por migração. (MITCHELL, 1993).

Dentre os fenômenos eletrocinéticos, destaca-se o interesse pela eletrosmose, que se refere à situação em que uma diferença de potencial é aplicada a uma massa úmida de solo, gerando a atração de cátions para o cátodo e ânions para o ânodo, conforme destaca Casagrande (1953). Ao migrarem os íons carregam sua água de hidratação, bem como exercem um arraste viscoso na água ao seu redor. Mitchell (1993) destaca que, em geral, há mais cátions do que ânions em uma massa de solo cujas partículas sejam argilominerais com superfícies carregadas negativamente, gerando-se a ocorrência de um fluxo de água na direção do cátodo, sendo a sua magnitude dependente do coeficiente de condutividade eletrosmótica do solo.

Dentre as aplicações práticas da eletrosmose na Geotecnia, Medina e Castello Branco (1985) referem-se a: redução do atrito negativo de estacas cravadas, fazendo-as funcionarem como cátodos; aumento da resistência lateral de estacas e tubulões, fazendo-as funcionarem como ânodos; estabilização de túneis, cavas de fundação, e taludes, em caráter temporário por eletro-drenagem, ou de forma permanente por eletro-endurecimento; estabilização de solos de fundações de pavimentos e lastros de ferrovias; e, melhoria da capacidade de suporte de terrenos de fundação e aceleração dos recalques de solos compressíveis sob aterros. Do

ponto de vista geotécnico, esses autores relatam que no processo de eletrosmose, em geral, a água flui no sentido ânodo-cátodo, fazendo com que ocorram mudanças nas propriedades do solo presente entre os eletrodos, com destaque para: quedas na poropressão e, conseqüentemente, devido ao princípio da tensão efetiva, aumentos na tensão efetiva no ânodo, implicando em aumentos na resistência ao cisalhamento do solo, além de um melhor controle dos seus recalques; propriedades do solo inalteradas no cátodo, que é para onde a água do solo migra.

Sob o prisma da modelagem de fenômenos eletrosmóticos em solos, é comum se referir às teorias de Helmholtz-Smoluchowski, Schmid e o Modelo de Atrito de Spiegler. Os modelos eletrocinéticos mais utilizados empregam a teoria de Helmholtz-Smoluchowski e a de Schmid, como destaca Mitchell (1993). A equação 4-2 apresenta uma descrição do fluxo eletrosmótico.

$$J_H = L_{HE} \times X_E \quad (4-2)$$

Na prática, essa relação é freqüentemente apresentada como se mostra na equação 4-3, segundo a Teoria de Helmholtz-Smoluchowski.

$$q = A \times v = k_e \times i_e \times A \quad (4-3)$$

Em que q é a vazão, A é a área da seção transversal, v é a velocidade de escoamento, k_e é o coeficiente de condutividade eletrosmótica e i_e é o gradiente elétrico.

O coeficiente de condutividade eletrosmótica é uma propriedade do solo que indica a velocidade do fluxo hidráulico sob um gradiente elétrico unitário, sendo sua determinação comumente feita segundo as duas teorias já citadas. Segundo Mitchell (1993), na Teoria de Helmholtz-Smoluchowski, esse coeficiente independe do tamanho dos poros do solo, enquanto que na Teoria de Schmid, ele varia com o quadrado do raio de um simples capilar do solo. Esse autor considera que no caso de solos argilosos, a teoria de Helmholtz dá melhores resultados, pois muitas argilas têm agrupamentos ou estruturas agregadas com o fluxo eletrosmótico sendo controlado mais pela largura dos poros que pelos poros desagregados.

Segundo Mitchell (1993), dados experimentais mostram que o valor de k_e é da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} $\text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$, sendo o mesmo relativamente independente do tipo de

solo; mas, a eficiência e a economia da aplicação da técnica são afetadas pela concentração eletrolítica presente e pela quantidade de água que percola no solo, pois estes fatores, além do tipo de solo, afetam a quantidade de água transportada por unidade de carga elétrica. Determinações de k_e em solos brasileiros, embora pouco disponíveis na literatura técnica, têm sido da ordem de $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}\cdot\text{V}$, como relatam Araruna et al. (2002) e Damasceno (2003).

Bjerrum et al. (1967) destacam o sucesso da consolidação eletrosmótica como um mecanismo de estabilização de solos. Segundo esses autores, os efeitos desse tratamento em uma argila de alta compressibilidade levaram a um aumento significativo na sua resistência ao cisalhamento, queda no seu teor de umidade no ânodo e a nenhuma alteração significativa neste parâmetro no cátodo; mas, com relação aos limites de Atterberg, eles observaram que ocorreu aumento significativo no ânodo e não significativo no cátodo, efeito este que apenas a consolidação não poderia ser responsável, pois para que isso ocorresse deveriam acontecer mudanças na mineralogia e nas características de superfície das partículas do solo em questão. Entretanto, ressalta-se que a aplicação da técnica eletrosmótica a um solo leva à ocorrência de efeitos eletroquímicos na sua massa, podendo-se citar: difusão de íons, troca iônica, desenvolvimento de um gradiente osmótico e de pH, dessecação devido à geração de calor nos eletrodos, decomposição mineral, precipitação de sais ou minerais secundários, eletrólise, hidrólise, oxidação, redução e absorção química e física. Como destaca Mitchell (1993), por causa desses efeitos, mudanças contínuas nas propriedades geotécnicas do solo podem ser esperadas.

Medina e Castelo Branco (1985) analisaram o fenômeno do adensamento de solos via eletrosmose, ou eletrodrenagem, trabalhando com uma argila orgânica mole retirada de uma cava do metropolitano do Rio de Janeiro. Em um dos seus estudos, os autores procuraram verificar a influência da diferença de potencial aplicada na eficiência do processo de eletrodrenagem, empregando diferenças de potencial de 2, 4, 8, 16 e 32 V, concluindo que: (i) quanto maior o gradiente elétrico aplicado, maior o recalque ou a deformação específica induzida; (ii) para a voltagem de 32 V, fenômenos de cavitação, trincamento, aquecimento e aumento da resistência elétrica do solo prejudicaram a eficiência do processo de eletrodrenagem; (iii) após a aplicação da corrente elétrica, observou-se inchamento da amostra adensada; e, (iv) com relação a variação de teor de umidade nos eletrodos após a

passagem da corrente elétrica, verificou-se que próximo ao cátodo, para onde fluiu a água, aumentou um pouco o teor de umidade e junto ao ânodo houve diminuição. Porém, verificou-se também que a partir de 5 a 8 V/cm passou a ser menor a variação da umidade do solo com o acréscimo do gradiente elétrico.

Considerando o interesse de se analisar a influência da aplicação de diferentes voltagens ou potenciais elétricos na condutividade eletrosmótica dos solos e a escassez de literatura técnica especializada sobre este tema, em especial com relação aos solos de regiões tropicais, o presente trabalho teve como objetivo estudar a influência da diferença de potencial aplicada nos valores dos coeficientes de condutividade eletrosmótica de solos da Zona da Mata Norte de Minas, Gerais, Brasil, considerando-se um possível emprego destes materiais compactados em obras de natureza geoambiental.

4.2. Métodos

O programa de ensaios abrangeu as seguintes etapas:

- compactação de corpos-de-prova cilíndricos dos solos com área de secção transversal de 12,7 cm², nos parâmetros ótimos de compactação relativos à energia do ensaio Proctor Normal, determinados por Azevedo (1999) e apresentados na Tabela 4-1 a seguir. A compactação foi executada diretamente no cilindro de acrílico da célula eletrocinética, obedecendo-se à exigência de grau de compactação na faixa de $100 \pm 0,3$ %;
- realização dos ensaios para a determinação da condutividade eletrosmótica dos solos, obedecendo-se aos procedimentos adotados por Damasceno (2003), conforme se descreve a seguir:
 - colocação do molde de acrílico com o corpo-de-prova na célula eletrocinética, preenchendo-se os compartimentos do ânodo e do cátodo com água destilada, bem como os tubos de entrada e saída de água, até o nível desejado, finalizando-se a montagem da célula. Após montagem, procedeu-se à manutenção da célula em repouso por 24 horas, para verificação de possíveis problemas operacionais, em especial a ocorrência de vazamento;
 - decorrido o tempo de 24 horas, passou-se à aplicação de uma das diferenças de potencial de 5, 15 ou 30 V ao corpo-de-prova,

deixando-se a corrente elétrica variar no decorrer do ensaio. No presente caso, realizou-se cada ensaio durante 120 horas, buscando-se atingir uma estabilização do fluxo eletrosmótico.

- após a realização do ensaio, o corpo-de-prova foi extraído da célula electrocinética, para determinação da sua massa final, teor de umidade e, conseqüentemente, outros índices físicos de interesse, como grau de saturação e índice de vazios.

A Tabela 4-1 apresenta os parâmetros ótimos de compactação dos solos estudados.

Tabela 4-1. Parâmetros ótimos de compactação dos solos na energia de compactação Proctor Normal, obtidos por Azevedo (1999)

| Solo | w (%) | γ_d (kN/m ³) |
|------|-------|---------------------------------|
| 1 | 30,50 | 13,90 |
| 2 | 20,23 | 15,57 |
| 3 | 33,68 | 12,87 |

4.3. Resultados

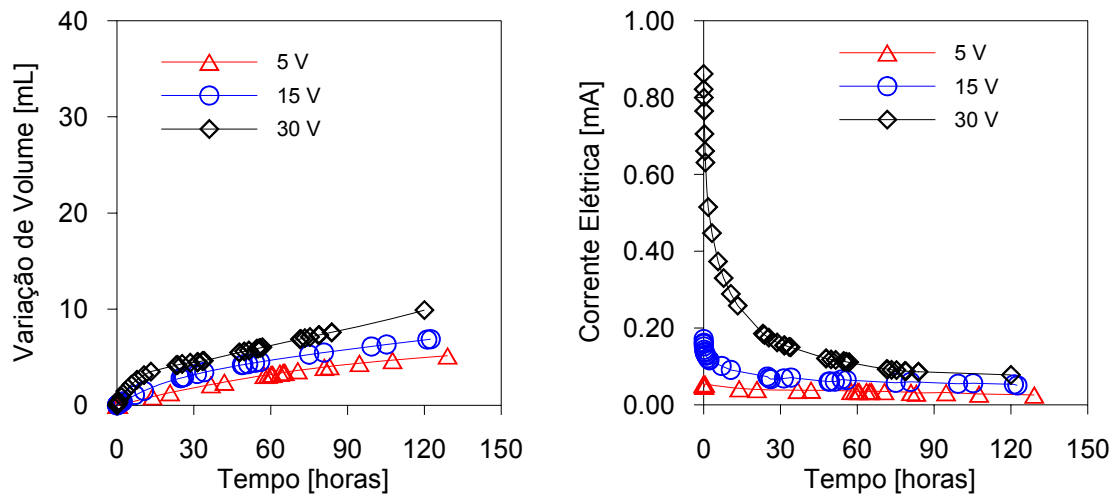
A Tabela 4-2 apresenta os parâmetros geotécnicos dos corpos-de-prova empregados nos ensaios para a determinação da condutividade eletrosmótica dos solos analisados.

Segundo a equação 4-3, o coeficiente de condutividade eletrosmótica é função do fluxo de água que percola pelo solo, da seção transversal e do gradiente elétrico aplicado, que é definido como a razão entre a diferença de potencial aplicada pela distância entre os eletrodos da célula electrocinética.

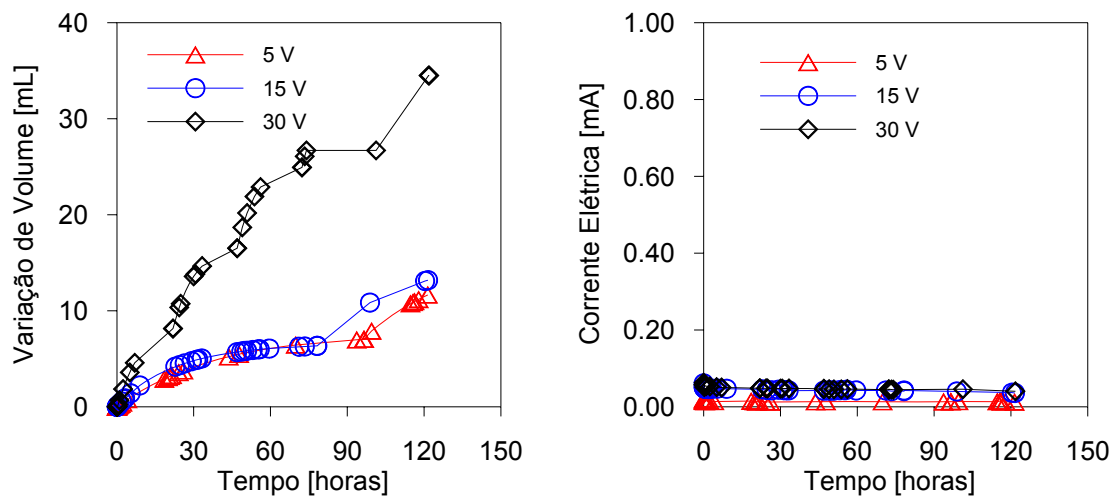
Com base nos resultados dos ensaios eletrosmóticos realizados, pode-se determinar o volume que percolou pelo corpo-de-prova no decorrer do ensaio, traçando-se uma curva de volume *versus* tempo, para cada diferença de potencial aplicada e, assim, estudar o efeito desta no fluxo eletrosmótico. Além disso, mediu-se, também, a corrente elétrica durante a realização do ensaio, de modo a se avaliar a sua variação com a diferença de potencial aplicada. Na Figura 4-2 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados.

Tabela 4-2. Parâmetros geotécnicos dos ensaios realizados para a determinação da condutividade eletrosmótica dos solos (teor de umidade inicial, W_0 ; teor de umidade final, W_f ; grau de saturação inicial, Sr_i ; grau de saturação final, Sr_f)

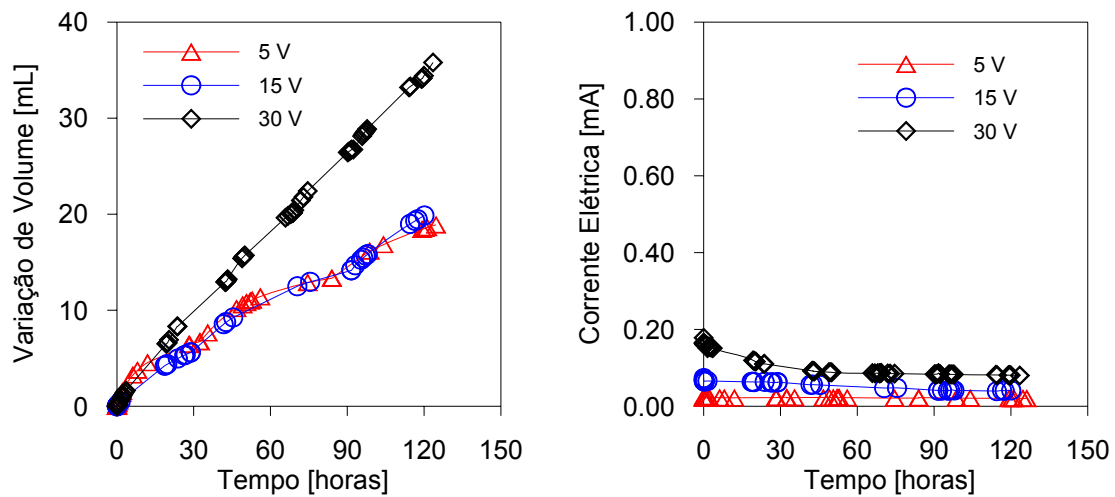
| Solo | Diferença de potencial aplicada (V) | Energia de compactação | Duração (horas) | w_0 (%) | w_f (%) | Sr_i | Sr_f |
|------|-------------------------------------|------------------------|-----------------|-----------|-----------|--------|--------|
| 1 | 5 | Proctor normal | 156,17 | 30,38 | 33,19 | 87,28 | 96,52 |
| | 15 | | 150,28 | 30,38 | 34,79 | 87,72 | 99,13 |
| | 30 | | 152,61 | 29,65 | 34,17 | 86,89 | 95,84 |
| 2 | 5 | Proctor normal | 168,05 | 20,64 | 25,39 | 79,86 | 98,09 |
| | 15 | | 169,07 | 20,64 | 25,63 | 80,17 | 99,20 |
| | 30 | | 152,92 | 20,20 | 23,87 | 78,73 | 98,68 |
| 3 | 5 | Proctor normal | 126,13 | 33,54 | 44,57 | 82,43 | 100,00 |
| | 15 | | 120,10 | 33,54 | 42,01 | 82,31 | 99,26 |
| | 30 | | 123,43 | 33,29 | 38,00 | 81,74 | 94,78 |



Solo 1



Solo 2



Solo 3

Figura 4-2. Variação do fluxo eletrosmótico e da corrente elétrica para os solos 1, 2 e 3.

Pode-se observar pelos gráficos apresentados na Figura 4-2 que o fluxo eletrosmótico aumenta, sistematicamente, com o tempo e com o aumento da diferença de potencial aplicada. Porém, para fins práticos, não se observou variações de fluxo significativas em todos os solos, para as diferenças de potencial aplicadas de 5, 15 V, sendo as mesmas expressivas para a diferença de potencial aplicada de 30 V.

Aparentemente, não há uma explicação plausível para o comportamento dos fluxos eletrosmóticos apresentados na Figura 4-2, com base nos sistemas tradicionais de classificação geotécnica de solos (USC e TRB), embora se tenha observado diferenciação expressiva nos comportamentos dos solos segundo a Metodologia MCT, como se apresenta na Tabela 2-2. Por outro lado, destaca-se que os volumes finais percolados nos solos 1, 2 e 3 diferem significativamente, indicando influência significativa da textura no coeficiente de condutividade eletrosmótica dos solos, contrariamente ao que relata, por exemplo, Mitchell (1993). Uma explicação para o comportamento observado para o fluxo eletrosmótico pode residir no fato de que o mesmo é fortemente influenciado por parâmetros químicos e mineralógicos dos solos em estudo, em concordância com Mitchell (1993). Logo, aspectos químicos e mineralógicos dos solos devem ser incorporados a presente análise, para se chegar a conclusões concretas sobre a influência da aplicação de diferentes valores de diferença de potencial na condutividade eletrosmótica dos solos, destacando-se que este tipo de análise será objeto de artigo subsequente.

Com base nas curvas volume *versus* tempo para cada solo, considerando as diferenças de potencial aplicadas e conhecendo-se a área da seção transversal dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletrocinéticos, pode-se determinar o valor do coeficiente de condutividade eletrosmótica em função do tempo, aplicando-se a equação 3-3. Como a vazão é a variação do volume em função do tempo, para cada solo e em função do tempo, pode-se determinar uma curva de volume através dos resultados dos ensaios realizados, sendo que, com a derivada desta curva, em cada instante de tempo pode-se obter a vazão e, assim, os coeficientes de condutividade eletrosmótica dos solos.

As Tabelas 4-3 a 4-5 e as Figuras 4-3 a 4-5 apresentam os valores do coeficiente de condutividade eletrosmótica dos solos (k_e) em função do tempo e da diferença de potencial aplicada.

Tabela 4-3. Variação de k_e com o tempo, para o solo 1

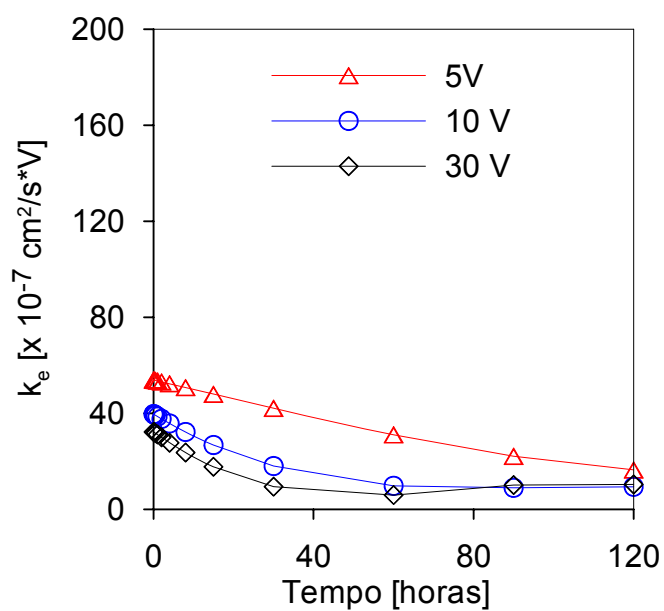
| $k_e [10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}^*V] - \text{Solo 1}$ | | | |
|--|----------------------------|--------|--------|
| Tempo [horas] | Diferença de potencial [V] | | |
| | 5 | 15 | 30 |
| 0 | 53,936 | 39,965 | 32,358 |
| 0,1 | 53,897 | 39,594 | 32,237 |
| 0,2 | 53,585 | 39,493 | 32,116 |
| 0,5 | 53,740 | 39,192 | 31,755 |
| 1 | 53,544 | 38,694 | 31,161 |
| 2 | 53,152 | 37,715 | 29,998 |
| 4 | 52,366 | 35,820 | 27,772 |
| 8 | 50,789 | 32,277 | 23,710 |
| 15 | 48,025 | 26,831 | 17,777 |
| 30 | 42,146 | 18,075 | 9,486 |
| 60 | 31,123 | 9,864 | 5,963 |
| 90 | 22,143 | 9,010 | 10,155 |
| 120 | 16,484 | 9,460 | 10,430 |

Tabela 4-4. Variação de k_e com o tempo, para o solo 2

| $k_e [10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}^*V] - \text{Solo 2}$ | | | |
|--|----------------------------|--------|--------|
| Tempo [horas] | Diferença de potencial [V] | | |
| | 5 | 15 | 30 |
| 0 | 199,810 | 74,080 | 69,746 |
| 0,1 | 198,988 | 73,780 | 69,648 |
| 0,2 | 198,167 | 73,482 | 69,552 |
| 0,5 | 195,721 | 72,590 | 69,261 |
| 1 | 191,692 | 71,122 | 68,780 |
| 2 | 183,809 | 68,250 | 67,825 |
| 4 | 168,736 | 62,758 | 65,949 |
| 8 | 141,284 | 52,753 | 62,329 |
| 15 | 101,413 | 38,216 | 56,422 |
| 30 | 46,945 | 18,296 | 45,596 |
| 60 | 31,594 | 12,155 | 31,435 |
| 90 | 77,344 | 27,386 | 27,262 |
| 120 | 107,782 | 35,720 | 33,076 |

Tabela 4-5. Variação de k_e com o tempo, para o solo 3

| $k_e [10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}\cdot\text{V}] - \text{Solo 3}$ | | | |
|--|----------------------------|--------|--------|
| Tempo [horas] | Diferença de potencial [V] | | |
| | 5 | 15 | 30 |
| 0 | 188,284 | 68,509 | 44,693 |
| 0,1 | 188,123 | 68,402 | 44,666 |
| 0,2 | 187,963 | 68,296 | 44,638 |
| 0,5 | 187,481 | 67,976 | 44,557 |
| 1 | 186,680 | 67,447 | 44,423 |
| 2 | 185,086 | 66,401 | 44,158 |
| 4 | 181,926 | 64,358 | 43,643 |
| 8 | 175,724 | 60,468 | 42,672 |
| 15 | 165,244 | 54,287 | 41,155 |
| 30 | 144,388 | 43,730 | 38,623 |
| 60 | 109,233 | 33,612 | 35,981 |
| 90 | 82,818 | 38,153 | 35,584 |
| 120 | 65,144 | 57,355 | 36,249 |

Figura 4-3. Variação de k_e para o solo 1 com o tempo, em função da diferença de potencial aplicada.

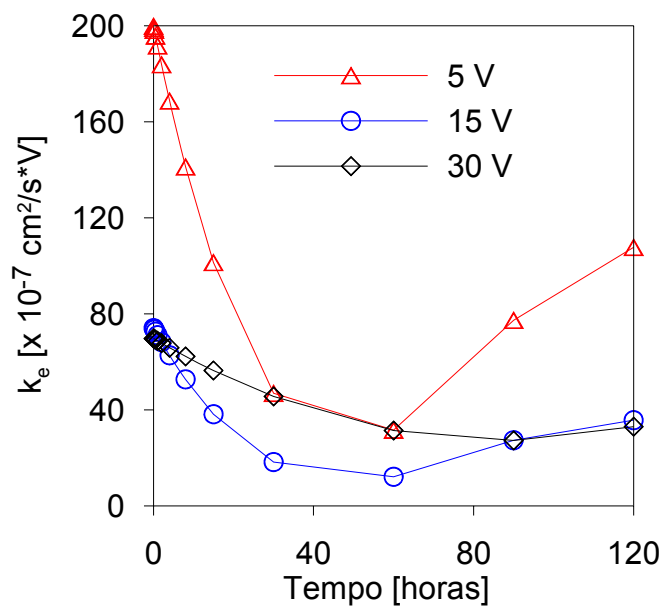


Figura 4-4. Variação de k_e para o solo 2 com o tempo, em função da diferença de potencial aplicada.

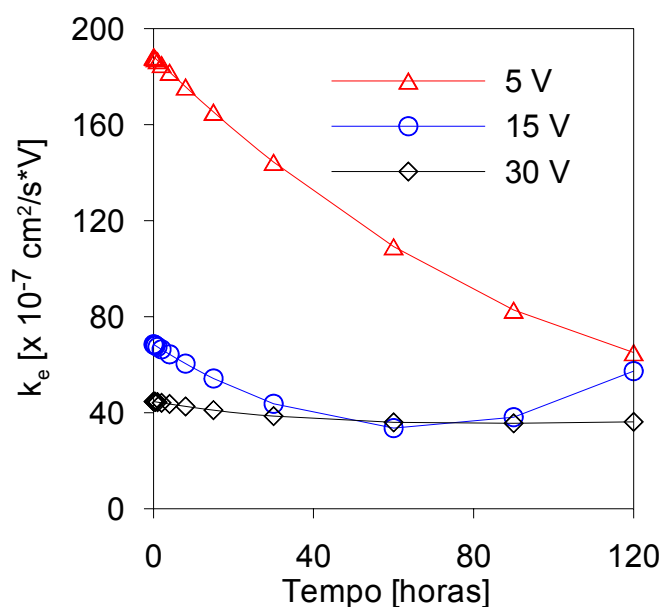


Figura 4-5. Variação de k_e para o solo 3 com o tempo, em função da diferença de potencial aplicada.

Analisando-se os dados apresentados nas Tabelas 4-3 a 4-5 e nas Figuras 4-3 a 4-5, observa-se que aumentos nas diferenças de potencial aplicadas redundaram em quedas no coeficiente de condutividade eletrosmótica de todos os solos analisados, sendo esta constatação mais nítida para o solo 1, bem como que este parâmetro apresentou, sistematicamente, tendência de queda com o tempo de

duração dos ensaios eletrosmóticos. Destaca-se que o solo 1 é o que apresentou resultados mais consistentes, notando-se que o seu coeficiente de condutividade eletrosmótica decresceu com o tempo, bem como que, à medida que a diferença de potencial aumentava, o seu o valor decrescia. Tem-se, também, que o solo 1, de textura predominantemente argilosa e de comportamento laterítico, apresentou, na constância de fluxo, coeficiente de condutividade eletrosmótica de $1,03 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}\cdot\text{V}$, sendo que os solos 2 e 3, respectivamente de texturas predominantemente arenosa e argilosa e de comportamento geotécnico não laterítico, exibiram, na constância de fluxo, coeficientes de condutividade eletrosmótica maiores, da ordem de $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}\cdot\text{V}$. Destaca-se que os solos 2 e 3 apresentaram maiores discrepâncias e variações de resultados, observando-se decréscimos, constância e, até incrementos nos valores da condutividade eletrosmótica com o tempo de duração dos ensaios, reforçando a constatação que a química e a mineralogia dos solos devem ser incorporadas a presente análise, de modo a se chegar a resultados mais consistentes. Com isso, deve-se acrescentar a influência da química e da mineralogia dos solos às análises efetuadas.

4.4. Conclusões

Considerando-se os solos analisados, os resultados do presente trabalho possibilitaram concluir que:

- ✓ aumentos da diferença de potencial aplicada resultaram em aumentos no fluxo eletrosmótico dos solos, comportamento este mais nítido e uniforme no solo 1, sendo que, em todos os solos estudados, os coeficientes de condutividade eletrosmótica apresentaram decréscimos com o aumento da diferença de potencial aplicada, sendo esse resultado mais evidente no solo 1; e
- ✓ a corrente elétrica apresentou comportamento decrescente com o tempo, e crescente com o aumento da diferença de potencial aplicada, para os solos analisados.

Referências bibliográficas

- ARARUNA, J. T.; RIVAS, B. M. M.; MERGULHÃO, A., J. P. P.; SOUZA, M. V.; ANTUNES, F. S. **Laboratory Investigation of Electroosmosis Flow Efficiency in a Residual Soil from Gneiss**, 4th ICEG Environmental Geotechnics, Rio de Janeiro, Vol. 2, p. 881-886, 2002.
- AZEVEDO, M. A. **Contribuição à Caracterização Geotécnica de Solos de Viçosa**, Tese de Mestrado do Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 174p., 1999.
- BJERRUM, L.; MOUM, J.; EIDE, O. **Application of Electro-Osmosis on a Foundation Problem in Norwegian Quick Clay**, Geotechnique, vol. 17, p. 214 – 235, 1967.
- CASAGRANDE, L. **Electro-Osmotic Stabilization of Soils**, Journal of the Boston Society of Civil Engineers, Vol. 39, p. 51-82, 1952.
- DAMASCENO, V. M. **Condutividade Eletrosmótica e Descontaminação de um Solo de Comportamento Laterítico da Zona da Mata Norte de Minas Gerais via Fenômenos Eletrocínéticos**, Tese de Mestrado do Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 81 p., 2003.
- DNIT - DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRA-ESTRUTURA DE TRANSPORTES. **Manual de pavimentação**. Diretoria de Planejamento e Pesquisa, Coordenação Geral de Estudos e Pesquisa, Instituto de Pesquisas Rodoviárias, IPR - Publicação 719. Rio de Janeiro, RJ, 2006, 274 p.
- MEDINA, J.; CASTELLO BRANCO, J. E. S. **Um Estudo de Eletrosmose de Solos em Laboratórios**, Revista Solos e Rochas, 8 p., 1985.
- MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behavior**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd ed., 437 p., 1993.
- VARGAS, M. (1977) **Introdução à Mecânica dos Solos**. São Paulo, Editora Universidade de São Paulo, 1977.

5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA E A INFLUÊNCIA DO PERÍODO DE INCUBAÇÃO SOBRE O PCZ E A CTC DE SOLOS TROPICAIS CONTAMINADOS COM CÁDMIO

Resumo: O presente artigo aborda a caracterização física, química e mineralógica de três solos da Zona da Mata Norte de Minas Gerais, Brasil, e a avaliação do efeito do tempo de incubação na sua capacidade de troca catiônica (CTC) e no ponto de carga zero (PCZ) quando contaminados com cádmio. O programa de ensaios de laboratório abordou: (i) um solo de textura argilo-areno-siltosa de comportamento geotécnico laterítico (solo 1); dois solos, respectivamente, de texturas areno-silto-argilosa (solo 2) e argilo-silto-arenosa (solo 3), ambos de comportamento geotécnico não laterítico; (ii) comparação dos resultados de análises granulométricas realizadas segundo metodologias da ABNT e da EMBRAPA; (iii) caracterização química dos solos, considerando-se as análises de rotina da EMBRAPA; (iv) análises de raios-X e de extração de óxidos de ferro, obedecendo às metodologias de caracterização mineralógica dos solos; e (v) estudo do efeito do período de incubação após contaminação dos solos com cádmio via determinações de CTC e PCZ. Os resultados obtidos mostram que: (i) há variações significativas nas granulometrias dos solos determinadas segundo as metodologias da ABNT e da EMBRAPA; (ii) resultados dos ensaios químicos de rotina mostram que os teores de alguns cátions, como o potássio e o sódio, aumentam com a adição de cádmio no solo; (iii) o quartzo é o principal mineral na fração areia dos solos estudados; já nas frações silte e argila há o predomínio da caulinita, bem como ocorrem outros minerais secundários, tais como goethita, hematita e gibbsita; (iv) a coloração avermelhada do solo 1 deve-se à presença marcante de hematita, cujo pico foi detectado na difração de raios-X; há ausência de gibbsita no solo 2, menos intemperizado do que os outros dois; a coloração amarelada do solo 3 deve-se à presença de goethita, cujo pico foi detectado na difração de raios-X; e (v) com relação ao efeito do tempo de incubação de cádmio na química dos solos, a sua adição influencia significativamente os valores de CTC e PCZ dos solos 1 e 3, mas não exerce mesmo efeito no solo 2.

Palavras chave: solos tropicais, química e mineralogia dos solos, capacidade de troca catiônica, ponto de carga zero.

Abstract: This paper addresses the physical, chemical and mineralogical characterization of three residual soils from the Zona da Mata Norte de Minas Gerais, Brazil, and the evaluation of the effect of the incubation term on their cationic exchange capacity (CEC) and zero charge point (ZCP) when contaminated with cadmium. The laboratory testing program included the following steps: (i) soils, encompassing a silty-sandy-clay presenting lateritic geotechnical behavior (soil 1), a clayey-silty-sand (soil 2) and a sandy-silty-clay (soil 3) presenting both non-lateritic geotechnical behavior; (ii) comparison of physical characterization via sieve analysis following ABNT and EMBRAPA methods; (iii) chemical characterization following EMBRAPA routine tests; (iv) X-diffraction and oxide extraction following mineralogical characterization methodologies; and (v) effects of soil cadmium contamination via determination of soils CEC and ZCP considering cadmium incubation terms of 1, 10 and 20 days. Analysis of the testing data shows that: (i) significant changes were observed in the grain size distribution of soils when comparing ABNT and EMBRAPA testing procedures (ii) chemically, there is significant increases in the potassium and sodium contents with cadmium addition; (iii) quartz is the main mineral in the sandy soils fraction, as well as kaolinite predominates in the clayey and silty soils fractions, although there is also presence of secondary minerals, such as goethite, hematite and gibbsite; (iv) the red color of soil 1 is related to the presence of hematite, which peak was detected in the X-ray diffraction analysis; there is absence of gibbsite in soil 2, a saprolite and less weathered soil; and the yellow color of soil 3 is associated to goethite, which peak was also detected in the X-ray diffraction analysis; (v) regarding influence of the incubation term, cadmium addition affects significantly the values of CEC and ZCP of soils 1 and 2, but does not affect the behavior of soil 2.

Keywords: tropical soils, soils chemistry and mineralogy, cation exchange capacity, zero charge point.

5.1. Introdução

Pedologicamente, os solos são considerados meios porosos formados na superfície da terra a partir de processos intempéricos, destacando-se os fenômenos biológicos, atmosféricos e hidrológicos. Por isso, eles diferem de rocha alterada por causa de uma estratificação aproximadamente horizontal, os horizontes do solo, e que são produzidos pela influência contínua da percolação da água e pelos organismos vivos.

Por outro lado, do ponto de vista químico, os solos são multicomponentes de sistemas biogeoquímicos que contêm sólidos, líquidos e gases. Esses componentes são sistemas abertos de troca de matéria e energia com a atmosfera circunvizinha, a biosfera e a hidrosfera, sendo que esses fluxos de matéria e energia para os solos ou dos solos são altamente variáveis com o tempo e o espaço (SPOSITO, 1989).

Para a Ciência do Solo, a fase sólida do solo é importante e muito estudada pelos pesquisadores, sendo formada por matéria mineral ou inorgânica e matéria orgânica. A primeira apresenta componentes que variam, significativamente, em tamanho e exerce grande influência nas suas propriedades; a segunda é representada por restos de animais e vegetais em estágios diversos de decomposição e materiais sintetizados no solo (FONTES, 2006).

Mitchell (1993) considera que as propriedades dos solos dependem diretamente das suas composições mineralógica e química, das suas texturas e arranjos de partículas e dos efeitos ambientais. Atualmente, existem métodos que podem ser empregadas para a determinação das suas composições, com destaque para: análises granulométricas, para separação e análise do tamanho das partículas; pré-tratamentos antes da realização de análises mineralógicas; análises químicas para óxidos livres, constituintes amorfos e matéria orgânica; estudos de microscopias petrográfica e eletrônica das frações silte e areia; difração de raios-X para identificação dos minerais cristalinos; análise térmica diferencial; determinação de superfície específica; análises químicas para determinação de cargas, capacidade de troca catiônica (CTC), ponto de carga zero (PCZ), cátions trocáveis, pH e sais solúveis; e ensaio de mancha para identificação de argilas.

Geotecnicaamente, os solos são divididos nas frações pedregulho, areia, silte e argila. Mineralogicamente, as frações areia e silte, geralmente, apresentam minerais primários, mantendo-se inalterados em sua composição, e a fração argila é

composta por minerais secundários, que resultam de transformações químicas sofridas pelos minerais primários.

Os minerais primários presentes no solo informam sobre o seu grau de evolução e sua importância está intimamente ligada com a maior ou menor facilidade de decomposição pelos agentes intempéricos, podendo-se assim inferir sobre o seu estado evolutivo ou grau de maturação. Alguns minerais do solo se alteram de forma rápida, como a olivina e a biotita, e suas presenças podem informar sobre a sua idade e grau de evolução (solo mais jovem e pouco evoluído), ao passo que outros minerais resistentes aos agentes de intemperização, mesmo em níveis intensos de atuação, como quartzo, feldspato, muscovita, entre outros, indicam um solo mais velho ou mais evoluído (FONTES, 2006).

Por outro lado, os minerais secundários compõem a fração mais fina dos solos, são originados de transformações químicas e apresentam grande importância, principalmente na química dos solos, pelo fato desta ser a fração mais ativa e a que participa da maioria das reações físico-químicas dos mesmos. Os minerais que compõem as argilas pertencem ao estado coloidal dos solos e apresentam algumas propriedades particulares, tais como: presença de cargas de superfície, possibilitando, assim, a adsorção de íons; retenção de água, que interfere na plasticidade; susceptibilidade de dispersão e floculação; dureza e tenacidade, no estado seco; variação de volume, de acordo com o teor de umidade; e importante papel na cor e agregação. Os principais minerais secundários presentes nos solos são os argilominerais, os quais são divididos em unidades 1:1, como a caulinita, e unidades 2:1, como as esmectitas e as vermiculitas, bem como os óxidos de ferro, como a goethita, a hematita e a magnetita, e os óxidos de alumínio, como a gibbsita (FONTES, 2006).

Uma das técnicas para se determinar a composição do solo, com a finalidade de se melhor estudá-los, é a análise mineralógica. O princípio de ação dos raios-X pode ser visualizado na Figura 5-1.

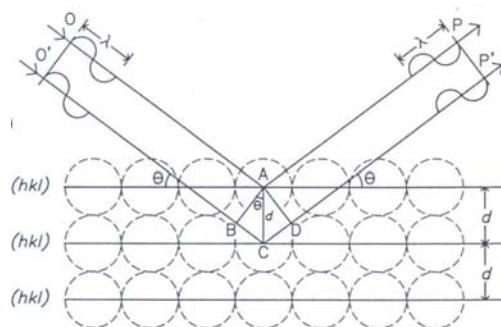


Figura 5-1. Condições geométricas para a difração de raios-X, de acordo com a Lei de Bragg (SCHULZE, 1989).

Para haver interferência construtiva, tem-se:

$$BC + CD = n\lambda \quad (5-1)$$

Analisando-se a Figura 5-1, vê-se, por simetria, que $BC = CD$ e, pela trigonometria, $CD = d * \text{sen}\theta$. Logo, substituindo-se os valores referidos anteriormente na equação 5-1, tem-se a equação 5-2 (Equação de Bragg), como se segue:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 * \text{sen}\theta} \quad (5-2)$$

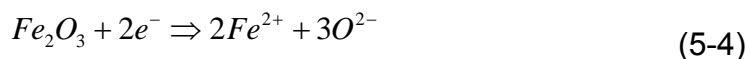
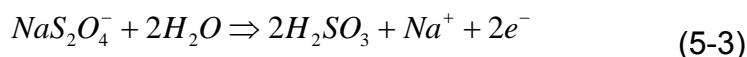
Onde: **n** é o número de ondas incidentes sobre a superfície do mineral; λ é o comprimento de onda da radiação incidente sobre a superfície do mineral; **d** é o espaçamento interplanar dos planos atômicos na estrutura dos minerais; θ é o ângulo de incidência da radiação sobre a superfície do mineral.

Este é o método mais usado para identificação dos minerais dos solos de granulacão fina e estudo de suas estruturas cristalinas.

Com esta análise, podem-se distinguir os diferentes minerais que compõem o solo. No entanto, fazem-se necessário alguns pré-tratamentos antes de se proceder à realização da análise mineralógica, destacando-se à remoção dos óxidos de ferro amorfos e cristalinos. Isto porque a remoção dos óxidos de ferro ajuda na dispersão

da porção silicatada, a qual é necessária para uma segregação efetiva dos aluminossilicatos coloidais presentes no solo.

O método mais usual para remoção de óxidos de ferro do solo é o método do citrato-bicarbonato-ditionito de sódio, em que se emprega o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) para redução do ferro, o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), a pH 7,3, como uma solução padrão, e o citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como um quelato ou agente complexante para os íons ferroso e férrico, evitando-se assim que eles voltem a se precipitar. Trata-se de um método rápido e efetivo, para a remoção dos óxidos de ferro. As equações 5-3 e 5-4, a seguir, ilustram as principais reações químicas de equilíbrio que ocorrem após o emprego do método supracitado.



Mas, em muitos estudos de classificação e gênese do solo, é útil a diferenciação entre os óxidos livres formados como produtos do intemperismo recente e aqueles herdados pela rocha mãe. Para a determinação do ferro livre, geralmente se emprega o método do ditionito, embora ele não permita distinguir entre o óxido de ferro hidratado como produto do intemperismo e os óxidos de ferro primário e cristalino (MCKEAGUE et al., 1966). Por isso, esse mesmo autor fez um estudo comparando a extração de ferro e alumínio dos solos usando o método do ditionito e o método do oxalato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ em vários solos canadenses oriundos dos horizontes A, B e C.

Outro método usual para a remoção de óxidos de ferro é o método do oxalato de amônio, o qual emprega o oxalato de amônio como agente complexante dos íons ferro presentes, sendo que a reação deve ser realizada no escuro para se evitar a fotorredução. Após a extração, a dosagem deve ser efetuada rapidamente, com o intuito de se evitar a decomposição do oxalato, o qual pode voltar a precipitar os íons de ferro presentes. Para não se alterar a estrutura dos minerais silicatados, a solução de oxalato deve estar a pH 3,0.

Estes dois métodos de extração de óxidos de ferro são empregados para quantificar o ferro presente no solo e as suas formas de ocorrências. Destaca-se que os minerais de óxidos de ferro presentes, juntamente com os argilominerais dos solos, exercem função importante nas suas propriedades químicas e eletroquímicas de interesse geotécnico, como destacaram Mitchell (1993) e Fontes (2006).

Dentre as propriedades químicas e eletroquímicas de interesse geotécnico e ambiental estão a capacidade de troca de cátions e o ponto de carga zero. Mitchell (1993) define capacidade de troca catiônica como sendo a quantidade de cátions requeridos para balancear a deficiência de carga de uma argila, sendo geralmente expressa em cmol_c/kg de solo seco. Já o ponto de carga zero é definido por Fontes et al. (2001) como sendo o valor de pH em que a quantidade de cargas positivas é igual a quantidade de cargas negativas, ou seja, o valor de pH em que a carga superficial de um sistema coloidal é zero.

A importância da CTC está no fato de ela informar se um solo é mais ativo e susceptível a trocar cátions em um sistema coloidal. Já a importância do PCZ está no fato de que, quanto mais próximo o pH do solo está desse valor, a floculação do sistema é máxima, o que resulta em máxima aglomeração das partículas e menor o potencial de dispersão do mineral. Conseqüentemente, mais rígido é o solo (FONTES et al., 2001).

A Tabela 5-1 apresenta-se uma visão sumária dos principais minerais secundários que podem estar presentes na fração argilosa dos solos, em especial dos solos tropicais, e suas principais características de estrutura, químicas e eletroquímicas, bem como suas ocorrências em solos tropicais.

Tabela 5-1. Principais minerais secundários encontrados na fração argilosa dos solos tropicais e suas características e propriedades (MITCHELL, 1993; DIXON and WEED, 1989; FONTES, 2006; RICH, 1968)

| Tipo | Mineral | Gênese | Estrutura | | | Morfologia | CTC (cmol_e/kg) | Atividade | PCZ | Ocorrência nos solos tropicais | |
|----------------|---------|----------------|--|---|--|------------|--|-----------|---------------|--------------------------------|-------------|
| | | | Substituição isomórfica | Ligações Intercamadas | Espaçamento basal (d) | | | | | | |
| Argilominerais | 1:1 | Caulinita | - Alteração de minerais primários (feldspatos e as micas), ou secundários (degradação de argilas 2:1); - Condições de clima mais quente e úmido; - Drenagem livre, porém sem haver uma lixiviação excessiva de sílica do sistema; e - Meio ácido. | Pouca (cargas dependentes de pH) | O-OH Ligações fortes por pontes de hidrogênio | 0,71 nm | - Se apresenta na forma de placas mais ou menos hexagonais ou pseudo-hexagonais (flocos de 6 lados); e - sua espessura é da ordem de micrômetros. | 3 - 15 | Baixa | 4,0 – 5,0 | Muito comum |
| | 2:1 | Montmorilonita | - herança dos materiais originais; - síntese; e - alteração de outros filosilicatos. | Mg por Al | O-O Ligação muito fraca (forças de Van der Waals) | 0,96 nm | Flocos equidimensionais | 80 – 120 | Alta | < 2,0 | Pouco comum |
| | | Illitas | - intemperização das micas, em especial da muscovita e da biotita. | Alguns íons Si são substituídos por Al, balanceados por K entre camadas | Íons K Ligações fortes | 1,00 nm | Hexagonais | 10 – 40 | Baixa a média | < 2,0 | Pouco comum |

Tabela 5-1 (continuação)...

| Tipo | Mineral | Gênese | Estrutura | | | Morfologia | CTC (cmol _c /kg) | Atividade | PCZ | Ocorrência nos solos tropicais |
|----------------|---|---|---|--------------------------|--------------------------|--|--------------------------------|-----------|-----------|---|
| | | | Substituição isomórfica | Ligações Intercamadas | Espaçamento basal (d) | | | | | |
| Argilominerais | 2:1 Vermiculita com Hidróxi Entrecamadas | - produto da intemperização das micas; - As condições ambientais ótimas para sua formação são: condições moderadamente ácidas, baixa quantidade de matéria orgânica, condições oxidantes e freqüentes ciclos de umedecimento e secagem. | - Al por Si na camada 2:1; e - Al por Mg intercamadas. | - | 1,00 – 1,40 nm | Similar as Ilitas | 10 – 40 | Alta | - | Tem larga distribuição geográfica e são encontrados em vários tipos de solos, tendendo a ser mais abundantes nos trópicos. |
| Óxidos de Fe | Goethita | - é considerado o mais abundante mineral de ferro presente nos solos; - um ambiente pedogenético caracterizado por alta atividade de Al e baixa atividade de Si favorece tanto a goethita quanto a hematita. Logo, os dois minerais freqüentemente ocorrem juntos. | Al por Fe (cargas dependentes de pH) | - | 0,413 – 0,418 nm | - goethitas sintéticas são aciculares, mas as goethitas encontradas nos solos são isodimensionais. | - | - Alta | 8,0 – 8,5 | - a presença deste mineral comumente confere a coloração amarelada aos solos; - são minerais resultantes do forte intemperismo de regiões tropicais. |

Tabela 5-1 (continuação)...

| Tipo | Mineral | Gênese | Estrutura | | | Morfologia | CTC (cmol _c /kg) | Atividade | PCZ | Ocorrência nos solos tropicais |
|-------------|----------|---|--|-----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|---|-----------|---|
| | | | Substituição isomórfica | Ligações Intercamadas | Espaçamento basal (d) | | | | | |
| Óxido de Fe | Hematita | - é um mineral abundante em uma grande variedade de solos, principalmente nos solos tropicais e regiões de clima quente; - é um mineral mais presente em solos bem drenados que em solos mal drenados. | Al por Fe, mas não tão expressivo quanto na goethita. (cargas dependentes de pH) | - | 0,251 nm | Morfologia hexagonal | - | - é um dos principais minerais responsáveis pela adsorção específica de cátions e ânions. | 9,0 – 9,5 | - a presença deste mineral comumente confere a coloração avermelhada aos solos; |
| Óxido de Al | Gibbsita | - Existem duas hipóteses básicas para sua formação: intemperização direta dos minerais primários (como o feldspato); ou a partir de silitacos de alumínio, mas numa seqüência intermediária (mica>vermiculita>esmectita>caulinita>gibbsita); - podem reagir com partículas argilosas do solo em suas superfícies externas, e cimentá-las ou se agregar com elas. | (cargas dependentes de pH) | - | 0,483 nm | Placas hexagonais | - | - Alta; - podem adsorver cátions e ânions. | 7,0 – 9,0 | - se as condições ambientais favorecerem a lixiviação do Si, a formação da gibbsita é efetiva, caso contrário o Si pode recombinar com o Al e formar caulinita; |

Sob o ponto de vista geotécnico-ambiental, o presente trabalho tem por objetivo caracterizar fisicamente, quimicamente e mineralogicamente três solos residuais da Zona da Mata Norte de Minas Gerais, Brasil, e estudar o efeito do tempo de incubação do elemento-traço cádmio em alguns de seus parâmetros químicos e eletroquímicos, com destaque para a CTC e o PCZ.

5.2. Métodos

A metodologia empregada para este trabalho visou caracterizar física, química e mineralogicamente os três solos estudados, bem como estudar o efeito da incubação, ou tempo de repouso, nos resultados das análises químicas de rotina e em dois parâmetros químicos de interesse para a caracterização química dos mesmos, os quais são a capacidade de troca catiônica (CTC) e o ponto de carga zero (PCZ). Todos os ensaios foram realizados nos Laboratórios de Mineralogia do Solo, de Rotina, de Física do Solo e de Espectrofotometria de Absorção Atômica do Departamento de Solos (DPS) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

5.2.1. Caracterização Física

A caracterização física dos solos, englobando a análise granulométrica, foi realizada segundo o procedimento recomendado pela EMBRAPA (1997) para fins de comparação com os resultados de ensaios obtidos por Azevedo (1999), em obediência às recomendações da ABNT (1984).

Destaca-se que a metodologia da EMBRAPA (1997) difere daquela da ABNT (1984), pois a primeira emprega o método da pipeta, ao passo que o da segunda utiliza o peneiramento, para a fração acima do diâmetro 0,074 mm, e a sedimentação para as frações abaixo deste (frações silte e argila), bem como que na sedimentação se faz uso da equação de Stokes, procedimento que é discutível, haja vista que os grãos argilosos apresentam, geralmente, formato laminar e a equação de Stokes considera os grãos como se fossem esferas.

5.2.2. Caracterização Química

A caracterização química dos solos processou-se via a realização de ensaios de rotina realizados no Laboratório de Rotina dos Solos, do DPS/UFV, segundo as análises propostas pela EMBRAPA (1997), englobando as seguintes determinações: pH em água e em KCl, P, K, Na, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , H + Al, MO, P-rem, Zn, Fe, Mn, Cu, B, S, Cr, Ni, Cd e Pb.

Além da caracterização química dos solos, no presente trabalho analisou-se a influência da adição de um elemento-traço, no presente caso o cádmio, e, também, a influência do seu período de repouso ou incubação nos resultados das análises químicas e nos parâmetros CTC e PCZ.

A preparação das amostras dos solos 1, 2 e 3 contaminados com cádmio compreende as seguintes etapas: (i) adição da solução de nitrato de cádmio aos solos até os períodos de incubação de 1, 10 e 20 dias; e (ii) após esses períodos de tempo, deixou-se as amostras secarem ao ar e, uma porção foi levada para as análises de rotina de solos, outra foi utilizada para os ensaios de CTC e, por fim, a restante foi utilizada para os ensaios de PCZ.

A determinação da CTC e do PCZ dos solos obedeceu a: (i) CTC: determinação da CTC por meio do deslocamento dos cátions dos sítios de troca por Ca^{2+} ; (ii) PCZ: método do PCZES – Ponto de Carga Zero por Efeito Salino.

A seguir, descrevem-se as metodologias empregadas na realização das análises para determinação da CTC e do PCZ.

5.2.2.1 Ensaio para determinação da Capacidade de Troca Catiônica

De acordo com Trindade (2006), a capacidade de troca catiônica pode ser determinada por três métodos distintos, ou seja, a partir dos resultados obtidos do complexo sortivo, pelo ensaio de adsorção de azul de metileno pelo método da mancha e por meio do deslocamento dos cátions dos sítios de troca por Ca^{2+} . No presente trabalho, empregou-se o método para a determinação da CTC por meio do deslocamento dos cátions dos sítios de troca por Ca^{2+} .

Neste método, em uma primeira etapa, para cada um dos tratamentos, colocou-se 1,0 g de solo (TFSA – Terra Fina Seca ao Ar) em tubos de centrífuga com capacidade de 50 mL, previamente pesados em balança eletrônica com

sensibilidade de 0,001 g, em três repetições. Em seguida, adicionou-se 20 mL de solução saturante (CaCl_2 0,25 mol.L⁻¹), tamparam-se e agitaram-se os tubos por um período de 2 horas. Após o período de agitação, centrifugaram-se os tubos por cinco minutos a uma velocidade de 3000 rpm. Após as operações anteriores, descartou-se cuidadosamente a solução sobrenadante.

A segunda etapa englobou a adição de 20 mL de solução de CaCl_2 0,005 mol.L⁻¹ em cada tubo, os quais foram agitados por 10 minutos e em seguida centrifugados. Após as operações anteriores, descartou-se cuidadosamente a solução sobrenadante. Essa segunda etapa foi realizada por três vezes para todas as repetições e cada um dos tratamentos estudados. Depois da última centrifugação, eliminou-se o máximo de líquido presente no interior dos tubos, tomando-se o cuidado de secar as suas paredes e de retirar algumas gotas da solução que pudessem ter permanecido. Dando continuidade a essa operação, pesou-se cada tubo em balança eletrônica com sensibilidade de 0,001 g. Utilizou-se o peso no cálculo do Ca^{2+} entranhado nas partículas do solo.

Na terceira etapa, adicionou-se a alíquota de 20 mL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 mol.L⁻¹ em cada tubo, os quais foram agitados levemente por 1 hora. Em seguida, centrifugou-se os tubos e, cuidadosamente, usando-se um funil, despejou-se a solução sobrenadante para um balão volumétrico de 100 mL. Repetiu-se esse procedimento por mais duas vezes; entretanto, agitaram-se os tubos por apenas 10 minutos. Por fim, completou-se o volume do balão volumétrico para 100 mL usando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 mol.L⁻¹ e em seguida agitou-se levemente por mais 10 minutos.

Na quarta e última etapa, retirou-se 1,0 mL de solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 mol.L⁻¹ do balão volumétrico. Diluiu-se a referida alíquota em 10 mL de solução de SrCl_2 1600 mg.L⁻¹ (diluição de 1:11). Com o material resultante, realizou-se a leitura do teor de Ca^{2+} , por meio de absorção atômica. Após quantificar o teor de Ca^{2+} presente no balão volumétrico, determinou-se, também, o teor deste íon presente nas soluções de CaCl_2 0,005 mol.L⁻¹, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 mol.L⁻¹ e SrCl_2 1600 mg.L⁻¹, bem como a umidade residual (UR) do solo, para se fazer a correção da massa utilizada no cálculo da CTC. De posse de todos os dados mencionados anteriormente, procedeu-se ao cálculo da CTC em cmol_c/kg, pela diferença entre o equivalente ao Ca^{2+} deslocado dos sítios de troca e o Ca^{2+} entranhado na solução do solo.

5.2.2.2 Determinação do Ponto de Carga Zero

Um dos métodos mais comumente empregados nos últimos anos para a estimativa do PCZ dos solos por titulação potenciométrica é o método do PCZES (Ponto de Carga Zero por Efeito Salino). No presente trabalho optou-se por adotar a metodologia utilizada por Van Raij e Peech (1972), com algumas adaptações propostas por Camargo et al. (1996), e sugerida por Trindade (2006), para a determinação do PCZES, como segue:

- preparou-se seis grupos de nove copos descartáveis de 50 mL, sendo que no primeiro, terceiro e quinto grupos não se adicionou solo e, nos três grupos restantes, foram adicionados 4,0 g de solo (TFSA) em cada um dos copos;
- em seguida, adicionou-se 12,5 mL de solução de NaCl, nas seguintes concentrações: 0,2; 0,02; e 0,002 mol.L⁻¹;
- considerando-se os nove copos de cada grupo, não se adicionou nada ao copo central e, partindo-se dele, foram adicionados 0,5; 1,0; 2,0; e 3,0 mL de HCl 0,1 mol.L⁻¹ nos copos à esquerda e 0,5; 1,0; 2,0; e 3,0 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ nos copos à direita, em todos os grupos;
- após a adição de HCl e NaOH, completou-se o volume para 25 mL com água destilada em cada um dos copos, fazendo com que as concentrações finais de NaCl passassem a assumir os seguintes valores: 0,1; 0,01; e 0,001 mol.L⁻¹;
- após completar o volume com 25 mL, agitaram-se com bastão de vidro, vigorosamente, todas as misturas, as quais foram deixadas em repouso por um período de 24 horas, com os copos cobertos com folhas de papel, para se minimizar uma possível contaminação e evaporação da solução; e
- após esse período de repouso, todas as misturas foram novamente agitadas e se determinou o pH do sobrenadante por potenciometria.

A Figura 5-2 a seguir mostra um croqui esquemático do ensaio.

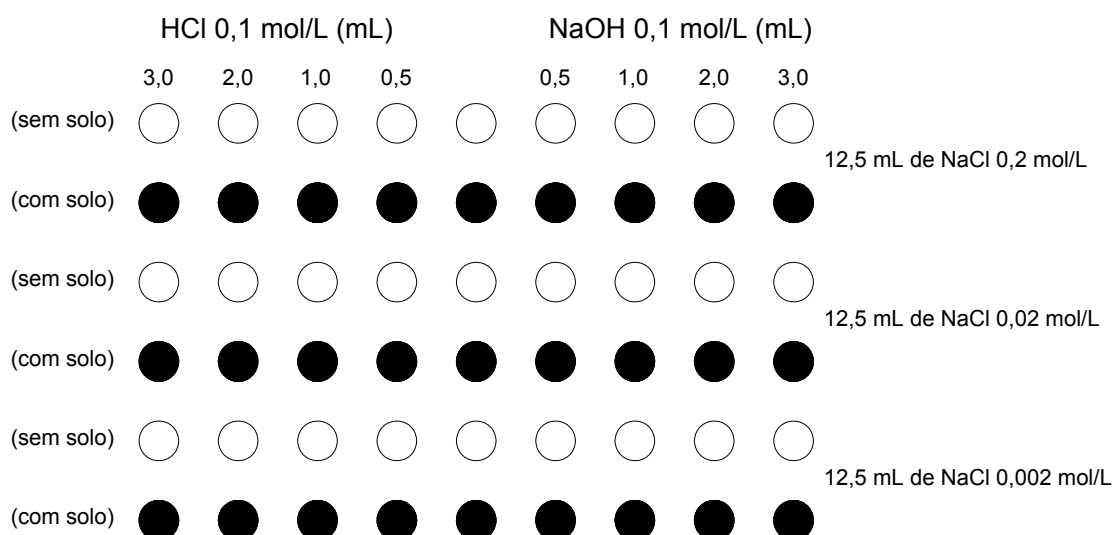


Figura 5-2. Croqui esquemático do procedimento de determinação de PCZES.

5.2.3. Caracterização Mineralógica

Na caracterização mineralógica foram empregados procedimentos recomendados por Fontes (2006). Trabalhou-se com a difração de raios-X, para fins da caracterização qualitativa dos minerais presentes nos solos, empregando-se lâminas preparadas com as frações granulométricas dos solos.

Destaca-se que antes de preparar ou montar as lâminas a serem usadas na realização da difração de raios-X, deve-se remover a matéria orgânica e os óxidos de ferro presentes no solo, e separar e fracionar as frações areia, silte e argila. Para a remoção da matéria orgânica, utiliza-se uma solução de hipoclorito de sódio a pH 9,5 ou peróxido de hidrogênio (água oxigenada). Para a remoção dos óxidos de ferro, faz-se uso de duas metodologias distintas: método do oxalato de amônio (ferro “amorfo”) e o método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (ferro cristalino e “amorfo”).

A remoção de matéria orgânica e dos óxidos de ferro é importante nesse tipo de análise, pois as suas presenças desordenam os picos dos minerais e dificulta a análise dos resultados, bem como se registra o fato de que pela remoção dos óxidos de ferro se pode estimar o quantitativo de ferro presente no solo. Já o fracionamento é feito para se analisar os minerais presentes nas diferentes frações do solo. Após a realização dessas três etapas, procede-se à fabricação das lâminas para análise dos constituintes das frações areia, silte e argila.

Os procedimentos adotados, de forma simplificada, para separação e fracionamento do solo, remoção e determinação dos óxidos de ferro e preparação de lâminas para posteriores análises de raios-X estão descritas a seguir:

5.2.3.1 Separação das frações do solo (EMBRAPA, 1997)

5.2.3.1.1 Separação da Fração Areia

Dispersar as amostras isentas de matéria orgânica correspondentes a cada horizonte do solo estudado, utilizando-se aproximadamente 20 mL de solução de pH 10 em cada tudo de centrífuga com 50 mL. Agitar horizontalmente a mistura (solo + água) na rotação de 50 rpm por 30 minutos.

Deixar a suspensão em repouso por cerca de 4 segundos, para cada centímetro de suspensão, permitindo a sedimentação da fração areia. Passar a suspensão através de uma peneira de abertura 50 μm , entornando lentamente a suspensão para não entupir as suas malhas. Recolher a suspensão em um becker de 600 mL, para separar silte e argila. Adicionar cerca de 100 mL de solução de pH 10 ao sedimento e repetir o passo anterior. Transferir o sedimentado (areia) para a peneira e lavar com água, até que esta esteja livre de silte e argila. Transferir a areia para um recipiente e levar para secar em estufa a 40-45°C, para, em seguida, se acondicionar o material em local adequado.

5.2.3.1.2 Separação da Fração Silte

Transferir a suspensão obtida da separação da fração areia para recipientes plásticos de 2000 mL (marcadas nas profundidades de 10 e 15 cm) e completar o volume até uma altura que permita obter uma profundidade mínima de 10 cm, utilizando uma solução de Na_2CO_3 a pH 10. Homogeneizar e anotar o tempo.

Deixar a suspensão em repouso pelo tempo correspondente a 42 minutos para cada cm de suspensão (a 25°C temperatura ambiente), pois é o tempo obtido pela equação de Stokes para isso. Decorridas 7 horas, sifonar a suspensão sobrenadante (até a marca de 10 cm) para um balde plástico devidamente identificado, que é o tempo necessário para que isso ocorra devido a equação de Stokes, tendo o cuidado de não transferir nenhum sedimento na suspensão. Completar, novamente,

o volume da dispersão com solução de pH 10, misturar bem e, novamente, deixar em repouso para coletar a suspensão após 7 horas (sifonar até a marca de 10 cm) ou após 10,5 horas (sifonar o sobrenadante até a marca de 15 cm), ambos determinados pela equação de Stokes. Repetir o procedimento anterior até que o sobrenadante coletado esteja límpido, isto é, isento de partículas em suspensão. À medida que a quantidade de sobrenadante vai sendo retirada da amostra original e transferida para o balde, deve-se descartar a parte do mesmo que não contenha partículas em suspensão.

Após duas coletas, se não houver sedimentação das partículas no líquido sobrenadante retirado de cada balde contendo a suspensão original, adicionar HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ até que se tenha início o processo de floculação, facilitando, assim, a eliminação do sobrenadante límpido e permitindo nova sifonação de sobrenadante da amostra original para o referido balde. Determinar e controlar o pH do sobrenadante, para que o mesmo não atinja valores inferiores a 4,0. Após o final do processo, transferir o sedimentado (fração silte) para a estufa, secar a $45\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$ e acondicionar em local adequado.

5.2.3.1.3 Separação da Fração Argila

Flocular a suspensão transferida para o balde (fração argila), através da adição de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, não deixando o pH cair abaixo 4,0. Alternativamente, pode-se flocular a suspensão de argila, utilizando-se MgCl_2 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Após floculação, sifonar, descartando o sobrenadante. Adicionar água destilada, completando o volume do balde, agitar a argila e deixar flocular novamente; se o pH subir um pouco, colocar nova quantidade de HCl, para se obter a floculação novamente. Fazer duas ou três lavagens e secar o material em estufa a $40\text{-}45^\circ\text{C}$. Recolher o silte e argila da estufa (já secos completamente), destorroar, passar em almofariz e armazenar em local adequado.

5.2.3.2 Determinação e remoção dos óxidos de ferro cristalinos e amorfos

Para a determinação e remoção dos óxidos de ferro do solo empregam-se duas metodologias: método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e o método do oxalato de amônio.

5.2.3.2.1 Metodologia empregada para o método do ditionito-citrato de sódio

Pesar 0,2 g da argila (sem matéria orgânica) em tubos de centrífuga ou vidros de 50 mL. Adicionar 10 mL da solução de citrato $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e 500 mg de ditionito de sódio em pó. Levar os tubos ao banho-maria (50°C) por 30 minutos, agitando-os continuamente. Centrifugar a 2000 rpm por 10 minutos, decantar o extrato em balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água deionizada. Tampar o balão. Repetir a extração por mais duas vezes e determinar o Fe nos extratos. Entre cada extração, lavar a argila com pequena quantidade de solução de citrato de sódio $0,5 \text{ mol/L}$ e descartar o sobrenadante. Determinar o teor de Fe nos extratos em Espectrofotômetro de Absorção Atômica, lembrando-se de fazer uma prova em branco. Os extratos podem ser misturados em um único balão, determinando-se o total de Fe obtido nas três extrações.

5.2.3.2.2 Metodologia empregada para o método do oxalato de amônio

Pesar, precisamente, 0,2 g de argila em tubos de centrífuga opacos (a reação deve proceder no escuro). Adicionar 10 mL da solução "Reagente Tamm" (oxalato de amônio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ a pH 3,0) e tampar os tubos imediatamente. Colocar os tubos em agitador horizontal de modo que fiquem paralelos à direção do movimento. Agitar por 2 horas. Centrifugar a 2000 rpm por 10 minutos, transferir o extrato para balão volumétrico de 100 mL, o qual deve permanecer tampado. Transferir 5,0 mL do extrato para o tubo de ensaio ($>30 \text{ mL}$), adicionar 20 mL de água e proceder a leitura em Espectrofotômetro de Absorção Atômica, lembrando de fazer uma prova em branco.

5.2.3.3 Preparação de Lâminas das Frações Areia Grossa, Areia Fina

Moer bem cada fração em almofariz e montar em lâminas escavadas usando cola tenaz diluída em água, para preservar aderência. Após secagem da cola fazer a varredura no difratômetro na amplitude de 4 a $50^\circ 2\theta$, na velocidade de $3^\circ 2\theta/\text{min}$.

5.2.3.4 Preparação de Lâminas das Frações Silte e Argila Natural

Saturar a amostra de argila natural com Mg utilizando-se 20mL da solução MgCl_2 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, centrifugar e descartar o sobrenadante. Repetir o procedimento por mais duas vezes. Lavar duas vezes com água deionizada e mais duas vezes com álcool a 60%. Preparar a amostra em lâminas lisas de vidro pela técnica do esfregão e fazer varredura de 4 a $50^\circ 2\theta$, na velocidade de $3^\circ 2\theta/\text{min}$.

5.2.3.5 Determinação dos minerais presentes nos solos

Após as análises de difração de raios-x, pode-se caracterizar, mineralogicamente, os solos, através da identificação dos minerais presentes em cada fração da mesma.

O resultado obtido é na forma de gráfico, com ângulo 2θ nas abscissas e intensidade de radiação nas ordenadas. E, através de uma tabela padrão de identificação de minerais, feita por Chen (1977), se pode caracterizar mineralogicamente os solos, em que são feitas a identificação dos minerais presentes no mesmo. Por exemplo, se no gráfico citado acima fosse identificado um pico em 2θ igual a $31,1^\circ$, para a radiação de cobalto, verificaria nessa tabela de Chen (1977) que esse ângulo 2θ resulta em um espaçamento interplanar igual a 0,341 nm, que é o espaçamento característico do quartzo.

5.3. Resultados

5.3.1. Análise Física

A Tabela 5-2 abaixo mostra os resultados das análises granulométricas dos solos, as quais feitas segundo a metodologia empregada pela EMBRAPA (1997).

Tabela 5-2. Classificação física e textural dos solos estudados

| Solo | Areia grossa | Areia fina | Silte | Argila | Classe textural |
|--------|--------------|------------|-------|--------|-----------------|
| | [%] | | | | |
| Solo 1 | 11 | 12 | 8 | 69 | Muito Argilosa |
| Solo 2 | 25 | 33 | 40 | 2 | Franco-arenosa |
| Solo 3 | 5 | 19 | 37 | 39 | Franco-argilosa |

A Figura 5-3 a seguir mostra um comparativo das análises granulométricas obtidas pela metodologia empregada pela ABNT (1984) e pela EMBRAPA (1997). E as Figuras 5-4, 5-5 e 5-6 mostram as frações areia, silte e argila dos solos estudados.

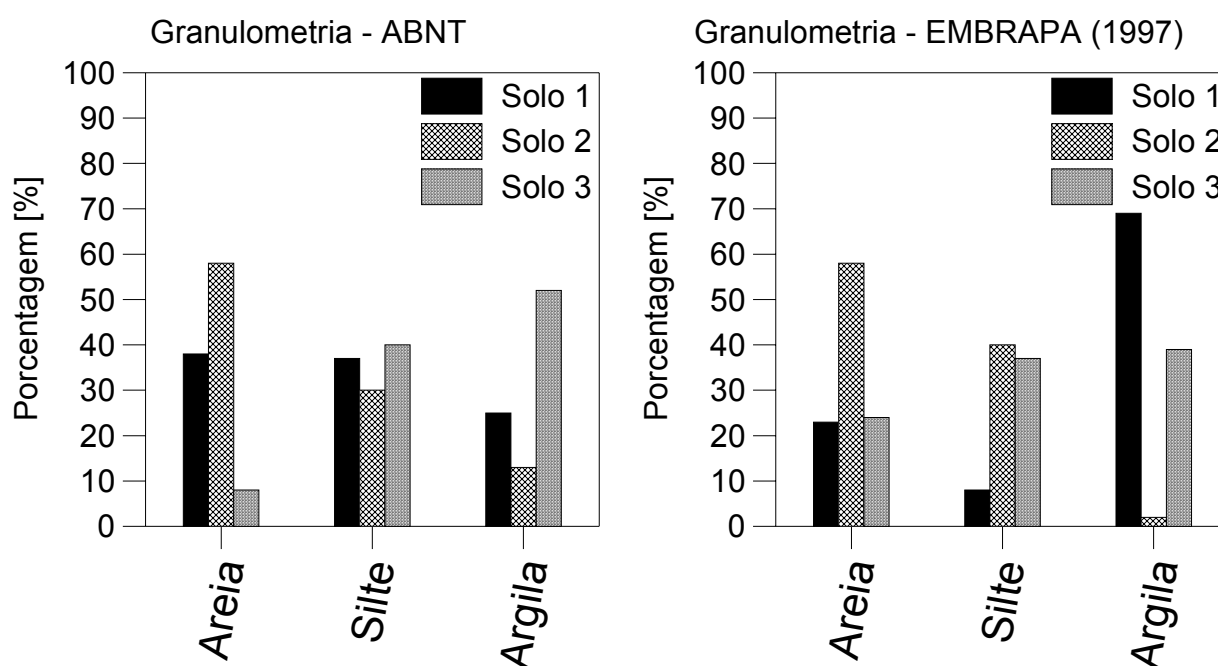


Figura 5-3. Análises granulométricas dos solos segundo as metodologias adotadas pela ABNT (1984) e a EMBRAPA (1997).

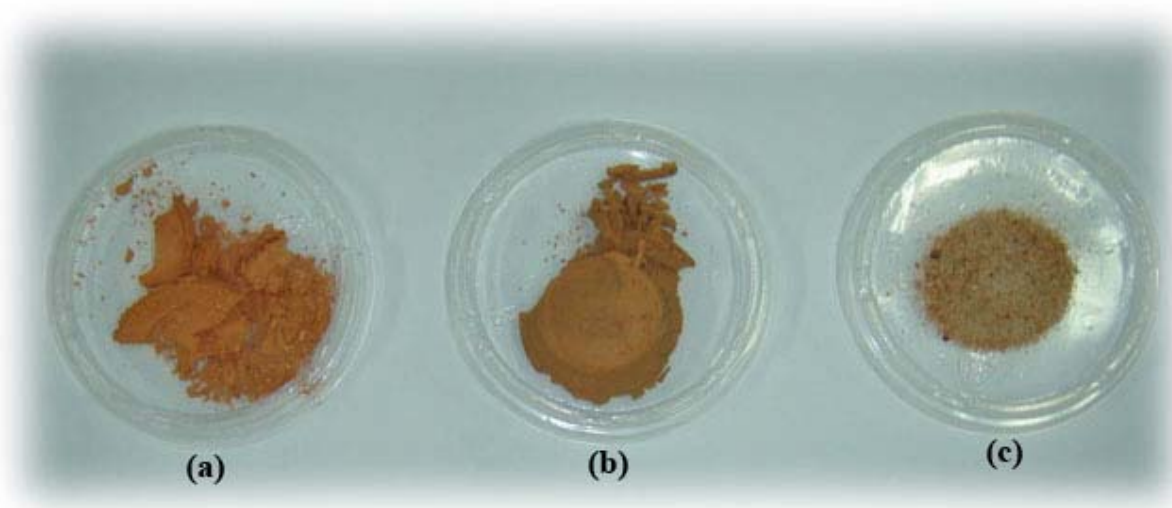


Figura 5-4. Frações argila (a), silte (b) e areia (c) do solo 1.

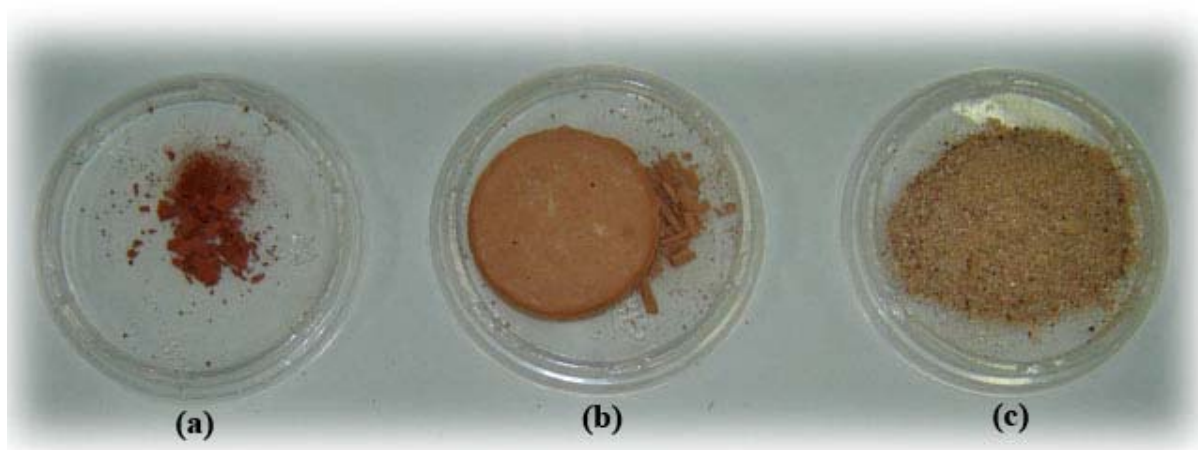


Figura 5-5. Frações argila (a), silte (b) e areia (c) do solo 2.

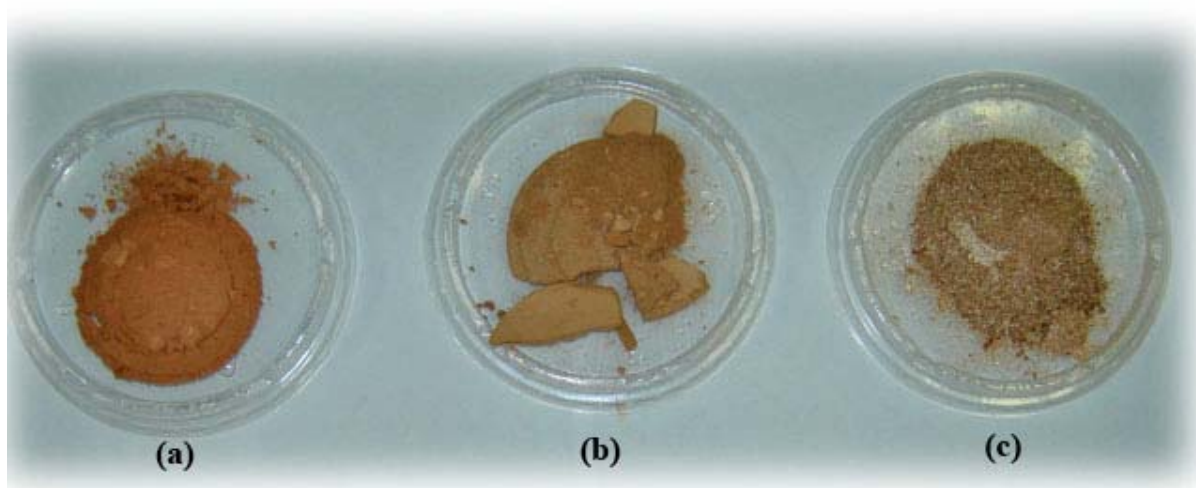


Figura 5-6. Frações argila (a), silte (b) e areia (c) do solo 3.

Comparando-se os resultados obtidos através das metodologias da ABNT (1984) e da EMBRAPA (1997), pode-se notar que apenas a fração areia para o solo 2 é que não apresentou diferença em cada um das metodologias empregadas, ficando em torno de 60 %, o que traz à tona a necessidade de se desenvolverem estudos específicos para fins de padronização nesta área, haja vista que o ensaio de granulometria é de natureza básica em estudos geotécnicos de caracterização dos solos.

Destaca-se que o método da ABNT (1984) adota a equação de Stokes, para a determinação dos grãos abaixo do diâmetro de 0,053 mm (argila e silte). No entanto, essa lei admite que os grãos do solo apresentem formato esférico, sendo que, na verdade, a fração mais fina do solo é mais lamelar. Logo, há um erro inferido nessa análise. Além disso, o procedimento adotado neste método utiliza aparelho de dispersão, o qual possui hélices, como um mix, e apresenta velocidade superior a 3000 rpm; e dispersante químico, como o hexametáfosfato de sódio ou hidróxido de sódio.

Já, o método empregado na Física do Solo (EMBRAPA, 1997) utiliza o procedimento da pipeta, em que a equação de Stokes é utilizada para determinação do tempo de sedimentação do silte e da argila, a qual apresenta diâmetro inferior a 0,002 mm. Além disso, a equação de Stokes nesse método é usada para determinar o tempo em que o silte vai estar em suspensão numa alíquota desejável, pois colóides não se sedimentam, e algumas argilas podem ser classificadas como pseudosiltos, pois são argilas que apresentam tamanho de silte devido à ocorrência

de cimentação, principalmente se o solo apresentar quantidades significativas de óxidos. Ou seja, nesse método não se determina uma curva granulométrica do solo, mas apenas a porcentagem de seus grãos. Além disso, a dispersão neste método é mecânica e lenta (50 rpm por 16 h).

Pelas Figuras 5-4 a 5-6 acima, as quais foram obtidas após o fracionamento dos solos para as análises de difração de raios-X, se pode notar que os solos 1 e 3 apresentam grandes quantidades de argila, e que o solo 2 tem pouquíssima quantidade dessa fração. Observando-se as frações areia e silte dos solos 2 e 3 percebe-se a ocorrência de certo brilho, o qual é resultante de uma possível presença de mica; visualmente e analisando as frações areias, pode-se ainda antecipar que o principal mineral primário existente nos três solos é o quartzo.

5.3.2. Análises Químicas

As Tabelas 5-3 a 5-5 apresentam os resultados obtidos das análises de rotina realizadas nos solos estudados, antes e após contaminação com cádmio, sendo que para no caso das amostras contaminadas trabalhou-se com os períodos de incubação de 1, 10 e 20 dias.

Pelos resultados apresentados nas Tabelas 5-3 a 5-5, verifica-se que, para os solos 1 e 2, o pH medido em água diminui quando se adiciona o cádmio ao solo e, além disso, o valor do pH diminui com o tempo de incubação. Já, para o solo 3 observa-se comportamento inverso, mostrando que o mesmo tem boa capacidade de tamponamento. Uma possível explicação para esses comportamentos pode estar associada à influência da adsorção específica de cátions nos solos, em que o solo 3 apresenta grandes quantidades de óxidos de ferro, resultando em aumento da quantidade de carga positiva, e conseqüentemente, aumento do valor de pH. Os resultados dos ensaios de rotina mostram que o solo 3 é o que apresenta as maiores quantidades de ferro e os maiores valores de PCZ, o qual foi obtido por uma equação que relaciona o pH medido em água e o pH medido em cloreto de potássio. No entanto, refere-se que apenas os resultados da influência do período de incubação nos valores de PCZES medido em titulação potenciométrica poderão indicar se isso ocorre ou não.

Os resultados das análises de rotina também mostram que dos cátions trocáveis, o potássio, o sódio, o magnésio e o alumínio foram os que sofreram

modificações de valores com a adição de cádmio aos solos. Os valores de Zn, Fe e Mn também variaram bastante, mostrando que houve liberação desses metais com a adição de cádmio. E, os valores de P-rem também aumentaram bastante com a adição de cádmio, em especial no caso do solo 2, implicando que houve adsorção específica do cádmio pelo solo, resultando em liberação de P. O P-rem está diretamente ligado a adsorção de P e outros elementos, tais como cátions, pelos colóides do solo, pois quanto maior o valor do P-rem, menor a capacidade do solo de adsorver P. Então, se com a adição de Cd^{2+} aos solos esse parâmetro aumentou, isso mostra que os solos liberaram P para o meio e o cádmio foi adsorvido especificamente.

Para os solos 1 e 2, as principais variações foram o aumento do teor de sódio e de potássio, além do aumento de $\text{H} + \text{Al}$, e, especificamente para o solo 2, aumento da atividade de alumínio; já, o solo 3 apresenta variações nos teores de sódio e $\text{H} + \text{Al}$. Esses resultados podem ser derivados da liberação dos mesmos no complexo de troca, devido à forte adsorção do cádmio nos minerais de argila presentes, o que pode resultar em mudanças em outros parâmetros medidos indiretamente na análise de rotina, como a saturação de bases, a capacidade de troca catiônica efetiva ou a $\text{pH}=7,0$ e os índices de saturação de alumínio e de sódio.

Por fim, observa-se que o teor de matéria orgânica é baixo em todos os solos, pelo fato de se trabalhar com amostras colhidas nos horizontes B (solos 1 e 3) e C (solo 2). Com a adição de cádmio aos solos a quantidade de matéria orgânica praticamente não sofreu alterações, fato este bastante coerente.

Tabela 5-3. Resultados das análises de rotina para o solo 1 no estado natural e após sua contaminação com cádmio, para os tempos de incubação de 1, 10 e 20 dias

| | | Solo 1 | | | |
|------------------|-------------------------------------|---------|-------|---------|---------|
| | | Natural | 1 dia | 10 dias | 20 dias |
| pH | H ₂ O | 5,50 | 5,36 | 5,30 | 5,20 |
| | KCl (1,0 mol.L ⁻¹) | - | 5,23 | 5,22 | 5,17 |
| PCZ | | - | 5,10 | 5,14 | 5,14 |
| P | | 0,60 | 0,80 | 0,60 | 0,50 |
| K | mg.dm ⁻³ | 1,00 | 15,00 | 14,00 | 13,00 |
| Na | | 0,00 | 11,00 | 11,00 | 9,00 |
| Ca ²⁺ | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Mg ²⁺ | | 0,07 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Al ³⁺ | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| H+Al | cmol _c .dm ⁻³ | 1,00 | 1,90 | 1,70 | 1,70 |
| SB | | 0,07 | 0,09 | 0,09 | 0,07 |
| (t) | | 0,07 | 0,09 | 0,09 | 0,07 |
| (T) | | 1,07 | 1,99 | 1,79 | 1,77 |
| V | | 6,50 | 4,50 | 5,00 | 4,00 |
| m | % | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| ISNa | | 0,00 | 53,14 | 53,14 | 55,90 |
| MO | dag.kg ⁻¹ | 0,38 | 0,26 | 0,65 | 0,52 |
| P-rem | mg.L ⁻¹ | 4,20 | 6,60 | 6,10 | 11,50 |
| Zn | | 8,41 | 2,57 | 1,57 | 1,62 |
| Fe | | 36,50 | 28,50 | 26,90 | 17,00 |
| Mn | | 2,70 | 6,30 | 6,40 | 5,60 |
| Cu | | 0,44 | 0,46 | 0,39 | 0,30 |
| B | mg.dm ⁻³ | - | 0,18 | 0,22 | 0,18 |
| S | | - | 1,70 | 1,70 | 1,70 |
| Cr | | - | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Ni | | - | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Cd | | - | 11,67 | 12,95 | 10,76 |
| Pb | | - | 1,33 | 1,33 | 0,86 |

pH em água e KCl – Relação 1:2,5
 P – Na – K – Fe – Zn – Mn – Cu – Extrator Mehlich 1
 Ca – Mg – Al – Extrator: KCl – 1,0 mol/L
 H + Al – Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol/L – pH 7,0
 B – Extrator água quente
 S – Extrator – Fosfato monocalcico em ácido acético
 SB= Soma de Bases Trocáveis
 Cd – Cr – Pb – Ni – Extrator Mehlich 1

CTC (t) – Capacidade de Troca Catiônica Efetiva
 CTC (T) – Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0
 V= Índice de Saturação de Bases
 m= Índice de Saturação de Alumínio
 ISNa – Índice de Saturação de Sódio
 Mat. Org. (MO) = C. Org x 1,724 – Walkley-Black
 P-rem = Fósforo Remanescente
 PCZ= 2*pH_{KCl} – pH_{água}

Tabela 5-4. Resultados das análises de rotina para o solo 2 no estado natural e após sua contaminação com cádmio, para os tempos de incubação de 1, 10 e 20 dias

| | | Solo 2 | | | |
|------------------|-------------------------------------|---------|-------|---------|---------|
| | | Natural | 1 dia | 10 dias | 20 dias |
| pH | H ₂ O | 5,75 | 5,18 | 5,14 | 5,09 |
| | KCl (1,0 mol.L ⁻¹) | - | 4,24 | 4,22 | 4,21 |
| PCZ | | - | 3,30 | 3,30 | 3,33 |
| P | | 0,90 | 0,80 | 0,80 | 1,10 |
| K | mg.dm ⁻³ | 2,00 | 20,00 | 18,00 | 16,00 |
| Na | | 0,00 | 8,00 | 9,00 | 7,00 |
| Ca ²⁺ | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Mg ²⁺ | | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Al ³⁺ | | 0,45 | 0,67 | 0,67 | 0,67 |
| H+Al | cmol _c .dm ⁻³ | 1,90 | 1,70 | 1,70 | 1,30 |
| SB | | 0,06 | 0,08 | 0,09 | 0,07 |
| (t) | | 0,51 | 0,75 | 0,76 | 0,74 |
| (T) | | 1,96 | 1,78 | 1,79 | 1,37 |
| V | | 3,10 | 4,50 | 5,00 | 5,10 |
| m | % | 88,2 | 89,3 | 88,2 | 90,5 |
| ISNa | | 0,00 | 4,64 | 5,15 | 4,11 |
| MO | dag.kg ⁻¹ | 0,00 | 0,13 | 0,13 | 0,13 |
| P-rem | mg.L ⁻¹ | 13,00 | 30,20 | 29,20 | 33,10 |
| Zn | | 7,18 | 1,58 | 1,30 | 1,41 |
| Fe | | 14,4 | 15,2 | 12,4 | 11,6 |
| Mn | | 7,20 | 6,50 | 5,60 | 4,60 |
| Cu | | 0,09 | 0,89 | 0,84 | 0,92 |
| B | mg.dm ⁻³ | - | 0,29 | 0,29 | 0,30 |
| S | | - | 1,30 | 1,30 | 1,30 |
| Cr | | - | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Ni | | - | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Cd | | - | 15,46 | 10,88 | 9,58 |
| Pb | | - | 0,35 | 0,00 | 0,00 |

pH em água e KCl – Relação 1:2,5
P – Na – K – Fe – Zn – Mn – Cu – Extrator Mehlich 1
Ca – Mg – Al – Extrator: KCl – 1,0 mol/L
H + Al – Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol/L – pH 7,0
B – Extrator água quente
S – Extrator – Fosfato monocálcico em ácido acético
SB= Soma de Bases Trocáveis
Cd – Cr – Pb – Ni – Extrator Mehlich 1

CTC (t) – Capacidade de Troca Catiônica Efetiva
CTC (T) – Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0
V= Índice de Saturação de Bases
m= Índice de Saturação de Alumínio
ISNa – Índice de Saturação de Sódio
Mat. Org. (MO) = C. Org x 1,724 – Walkley-Black
P-rem = Fósforo Remanescente
PCZ= 2*pH_{KCl} – pH_{água}

Tabela 5-5. Resultados das análises de rotina para o solo 3 no estado natural e após sua contaminação com cádmio, para os tempos de incubação de 1, 10 e 20 dias

| | | Solo 3 | | | |
|------------------|-------------------------------------|---------|-------|---------|---------|
| | | Natural | 1 dia | 10 dias | 20 dias |
| pH | H ₂ O | 5,81 | 5,88 | 5,92 | 5,88 |
| | KCl (1,0 mol.L ⁻¹) | - | 5,89 | 5,90 | 5,92 |
| PCZ | | - | 5,90 | 5,88 | 5,96 |
| P | | 2,20 | 2,20 | 2,40 | 2,50 |
| K | mg.dm ⁻³ | 8,00 | 8,00 | 11,00 | 9,00 |
| Na | | 0,00 | 6,00 | 9,00 | 4,00 |
| Ca ²⁺ | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Mg ²⁺ | | 1,11 | 0,96 | 0,96 | 0,79 |
| Al ³⁺ | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| H+Al | cmol _c .dm ⁻³ | 0,60 | 1,00 | 1,30 | 1,00 |
| SB | | 1,13 | 1,01 | 1,03 | 0,83 |
| (t) | | 1,13 | 1,01 | 1,03 | 0,83 |
| (T) | | 1,73 | 2,01 | 2,33 | 1,83 |
| V | | 65,3 | 50,2 | 44,2 | 45,4 |
| m | % | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| ISNa | | 0,00 | 2,58 | 3,80 | 2,10 |
| MO | dag.kg ⁻¹ | 0,38 | 0,52 | 0,52 | 0,39 |
| P-rem | mg.L ⁻¹ | 4,00 | 7,10 | 6,50 | 10,90 |
| Zn | | 5,39 | 3,97 | 4,32 | 2,90 |
| Fe | | 44,20 | 40,10 | 35,80 | 30,90 |
| Mn | | 16,20 | 15,20 | 14,00 | 11,70 |
| Cu | | 1,13 | 1,08 | 1,06 | 0,89 |
| B | mg.dm ⁻³ | - | 0,21 | 0,25 | 0,18 |
| S | | - | 0,30 | 0,40 | 0,40 |
| Cr | | - | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Ni | | - | 0,00 | 0,00 | 0,04 |
| Cd | | - | 10,33 | 9,86 | 7,95 |
| Pb | | - | 2,51 | 2,65 | 2,61 |

pH em água e KCl – Relação 1:2,5
P – Na – K – Fe – Zn – Mn – Cu – Extrator Mehlich 1
Ca – Mg – Al – Extrator: KCl – 1,0 mol/L
H + Al – Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol/L – pH 7,0
B – Extrator água quente
S – Extrator – Fosfato monocalcico em ácido acético
SB= Soma de Bases Trocáveis
Cd – Cr – Pb – Ni – Extrator Mehlich 1

CTC (t) – Capacidade de Troca Catiônica Efetiva
CTC (T) – Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0
V= Índice de Saturação de Bases
m= Índice de Saturação de Alumínio
ISNa – Índice de Saturação de Sódio
Mat. Org. (MO) = C. Org x 1,724 – Walkley-Black
P-rem = Fósforo Remanescente
PCZ= 2*pH_{KCl} – pH_{água}

5.3.3. Análises Mineralógicas

Os resultados das análises mineralógicas foram divididos em duas etapas: a extração de óxidos de ferro dos solos e a análise de difração de raios-X, para determinação dos minerais presentes nos mesmos.

5.3.3.1 Extração de óxidos de ferro dos solos

A extração de óxidos de ferro tem as funções de quantificar os teores de ferro livre presente e de ajudar na dispersão (melhor orientação dos minerais) da fração argila, para melhorar a identificação dos picos dos minerais presentes no solo, principalmente os argilominerais do tipo 2:1.

Há várias metodologias para extração e determinação quantitativa dos óxidos de ferro presentes no solo, sendo as mais usuais o método do oxalato de amônio e o método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. O primeiro método é utilizado para determinação dos óxidos de ferro que estão presentes de baixa cristalinidade; já, o segundo determina os óxidos nas formas de baixa cristalinidade e cristalina. Com isso, a diferença de resultados obtidos entre eles fornece a quantidade de ferro cristalina presente no solo. A Tabela 5-6 mostra a porcentagem de óxidos de ferro presentes na fração argila dos solos estudados.

Tabela 5-6. Porcentagem de óxidos de ferro na fração argila dos solos

| Porcentagem de óxidos de ferro (Fe₂O₃) na fração argila | | |
|--|---|---|
| Solo | Método do Oxalato de Amônio – Ferro Amorfo | Método do Ditionito-citrato-bicarbonato de sódio – Ferro Cristalino e Amorfo |
| Solo 1 | 0,23 % | 17,29 % |
| Solo 2 | 0,26 % | 15,48 % |
| Solo 3 | 0,32 % | 20,40 % |

Da análise dos resultados apresentados na Tabela 5-6, observa-se que todos os solos apresentam menos de 0,35% de óxidos de ferro na forma amorfa, indicando que eles são solos bem intemperizados (MCKEAGUE et al., 1966). Com relação aos óxidos de ferro cristalinos, os resultados mostram que o solo 3 é o que apresenta maior quantidade de óxidos de ferro, seguido do solo 1 e do solo 2, respectivamente. Mas, a metodologia de extração do ferro presente nos solos é feita apenas com as suas frações argila, resultando em porcentagens de ferro presente em função das mesmas. Então, convertendo esse valor para a porcentagem real, verifica-se que o solo 1 apresenta uma quantidade de óxidos de ferro de 4,32% o solo 2 de 2,01% e o solo 3 de 10,61%, respectivamente, em função do emprego da metodologia da ABNT (1984), observando-se que os solos 1 e 3 são os que apresentam maior quantidade de óxidos de ferro, em conformidade com a coloração deles. Porém,

destaca-se que a metodologia de extração empregada não retirou os óxidos de ferro dos minerais primários, os quais estão presentes na fração areia, em especial, e na fração silte. Logo, as porcentagens de ferro presentes nos solos determinadas são apenas aquelas referentes aos minerais secundários, que são os que mais interessam para a química dos solos.

Além disso, por esses resultados, pode-se inferir que os solos 1 e 3, do ponto de vista ambiental, são mais ativos, e que apresentam maiores variações de resultados em seus aspectos químicos. Já o solo 2 não apresenta tantas variações significativas. No entanto, refere-se que apenas os resultados de CTC e PCZ podem ou não referendar essas observações.

5.3.3.2 Difração de raios-X

As Figuras 5-7 a 5-9 mostram as lâminas de areia, silte e argila utilizadas para cada solo na análise de difração de raios-x, e as Figuras 5-10 a 5-12 apresentam os resultados da análise mineralógica para as frações areia, silte e argila, para todos os solos estudados, com a identificação dos minerais presentes.

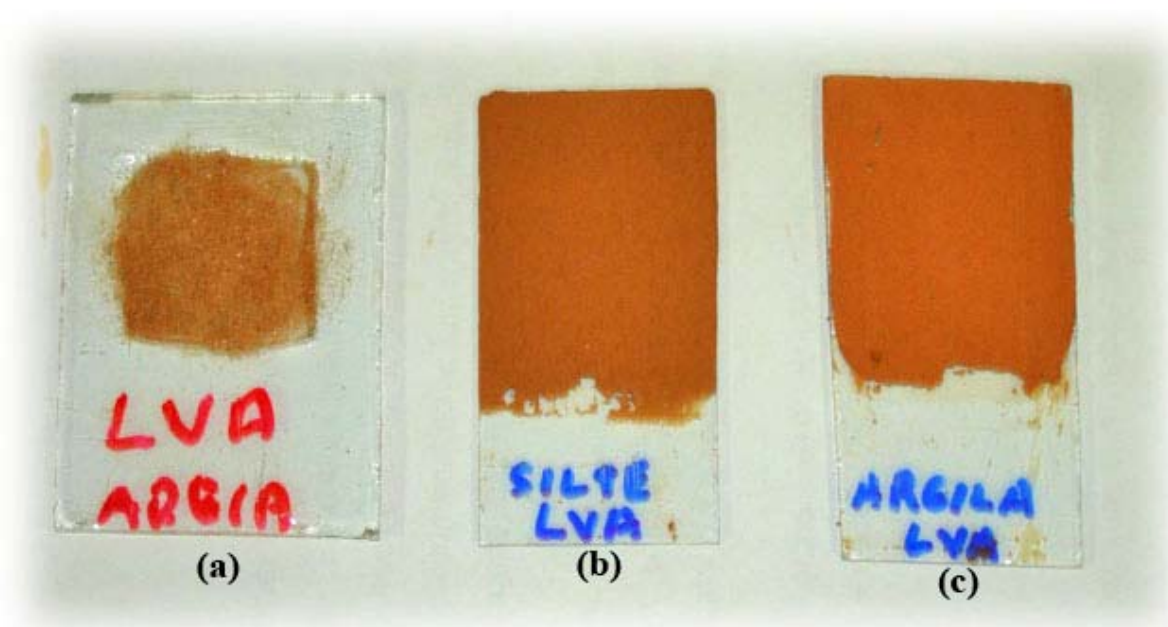


Figura 5-7. Lâminas de areia (a), silte (b) e argila (c) utilizadas para a análise de difração de raios-x, para o solo 1.

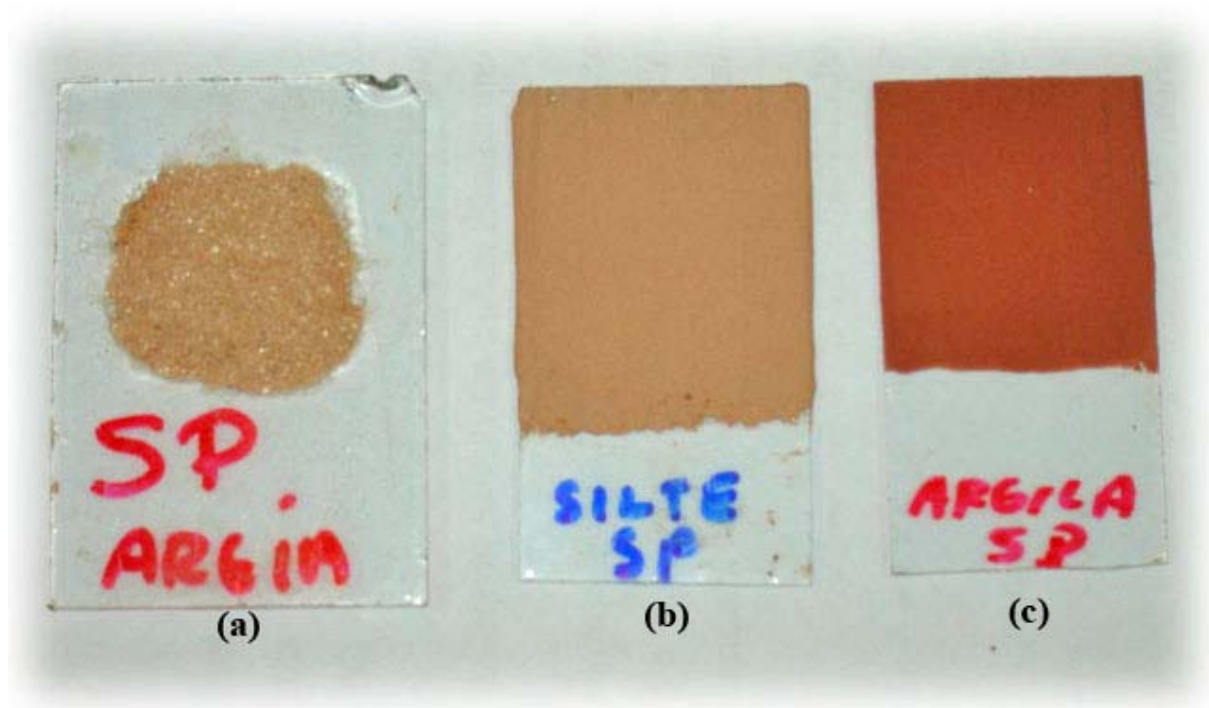


Figura 5-8. Lâminas de areia (a), silte (b) e argila (c) utilizadas para a análise de difração de raios-x, para o solo 2.

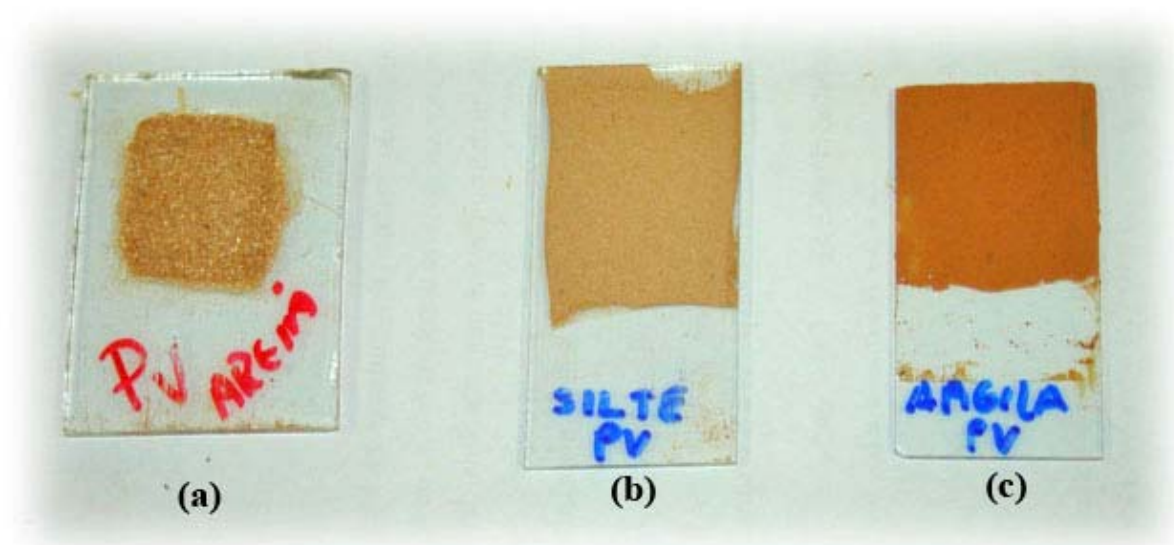
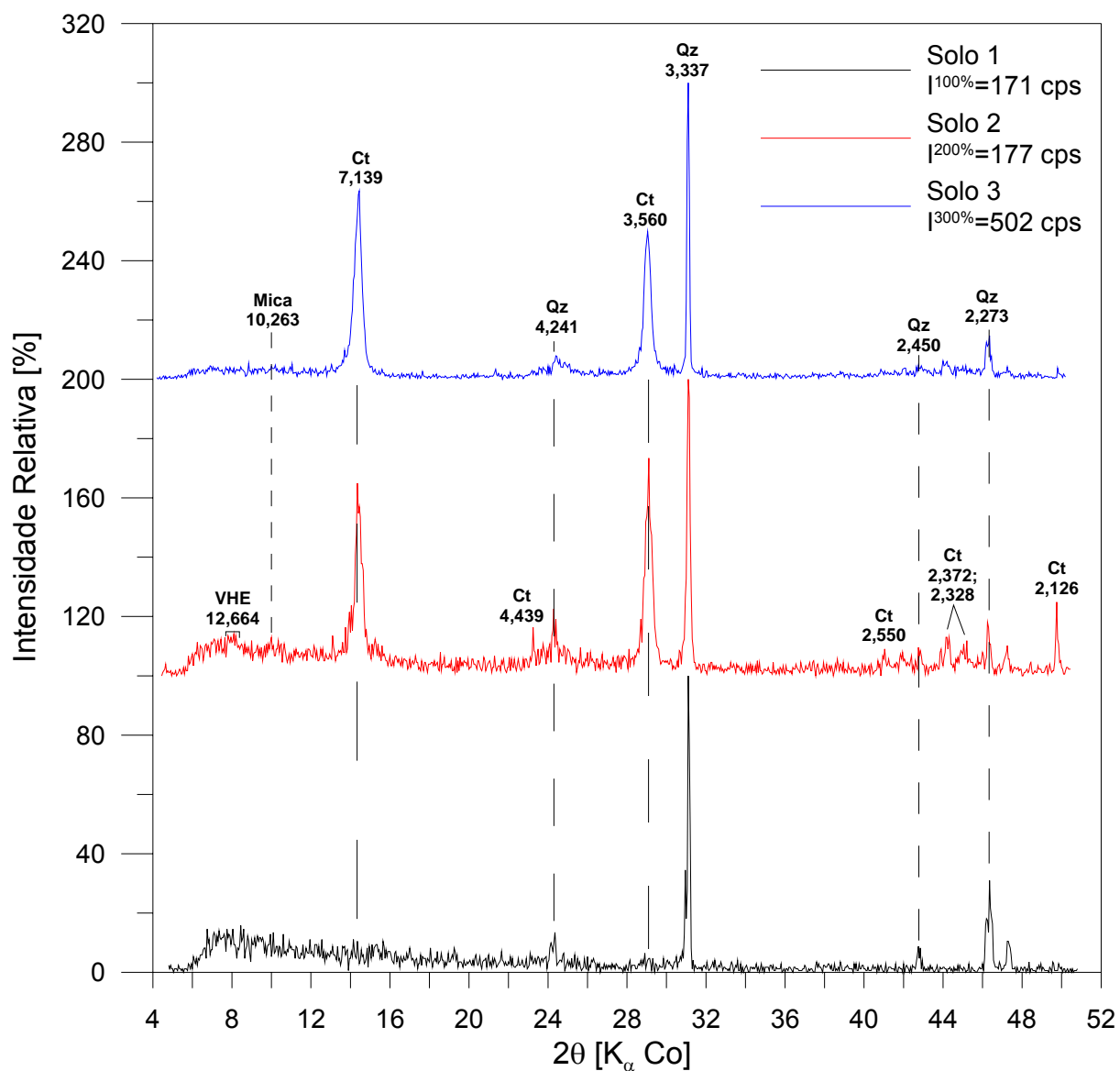
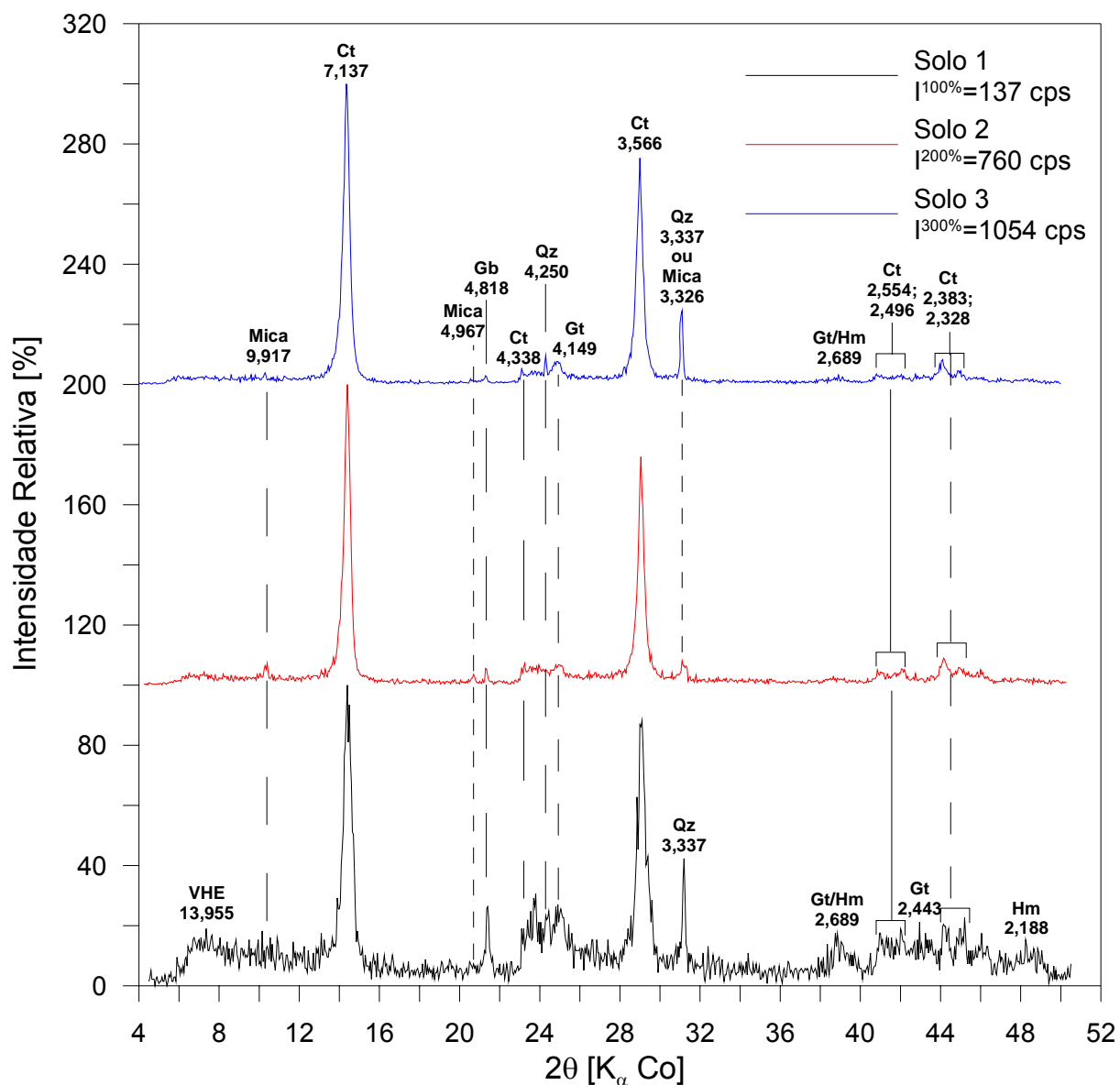


Figura 5-9. Lâminas de areia, silte e argila utilizadas para a análise de difração de raios-x, para o solo 3.



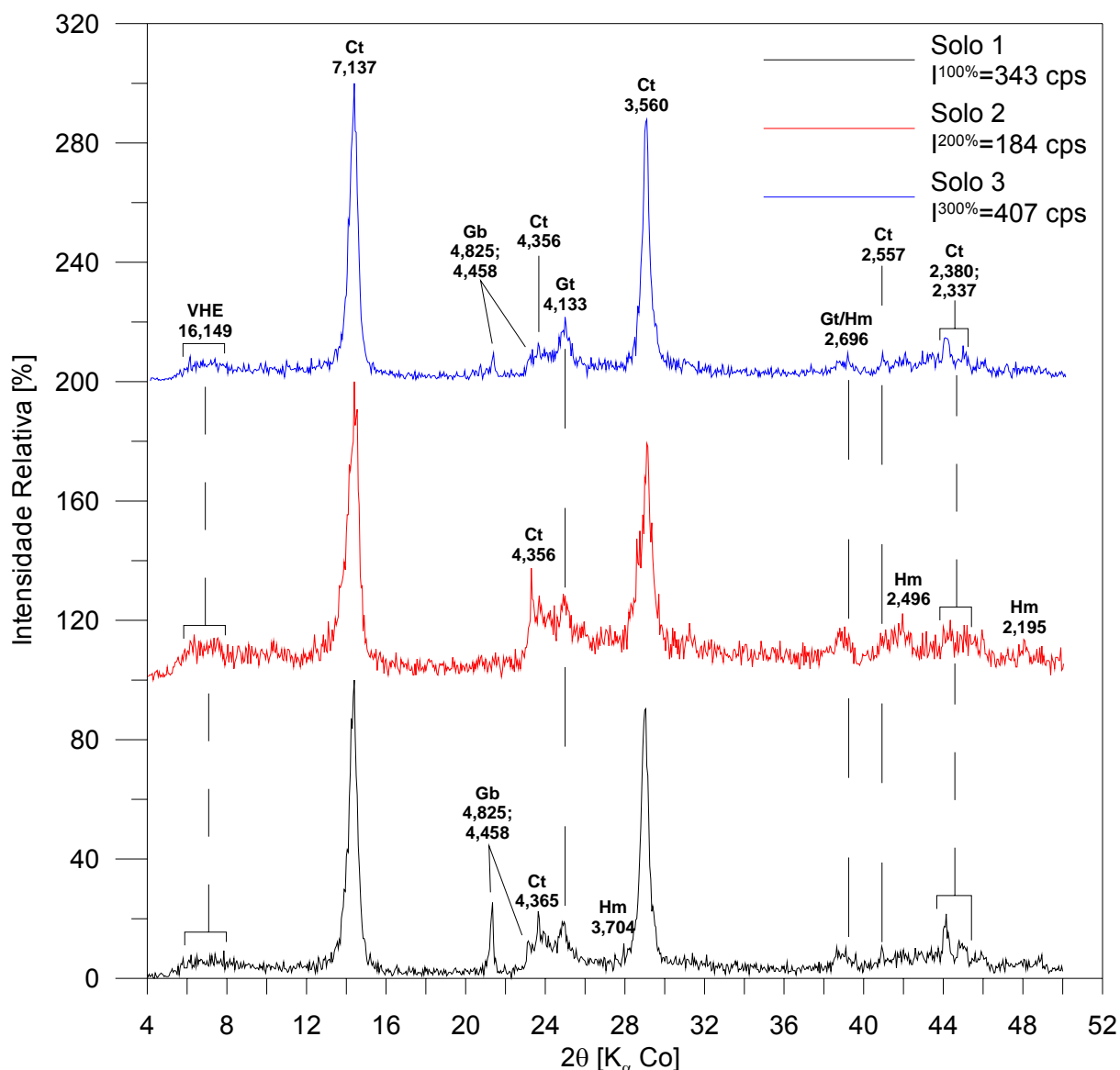
Nota: Qz – quartzo;
 Ct – caulinita (mica em estado pseudomorfo);
 Bio – Biotita;
 VHE – vermiculita com hidróxi-entrecamadas

Figura 5-10. Resultados da difração de raios-x da fração areia de todos os três solos estudados.



Nota: Qz – quartzo;
 Ct – caulinita;
 VHE – vermiculita com hidróxi-entrecamadas ;
 Gb – Gibbsita;
 Gt – Goethita;
 Hm – Hematita;

Figura 5-11. Resultados da difração de raios-x da fração silte de todos os três solos estudados.



Nota: Qz – quartzo;
 Ct – caulinita;
 VHE – vermiculita com hidróxi-entrecamadas ;
 Gb – Gibbsita;
 Gt – Goethita;
 Hm – Hematita;

Figura 5-12. Resultados da difração de raios-x da fração argila natural de todos os três solos estudados.

Os resultados da difração de raios-X comprovam que a fração areia dos solos estudados apresenta quartzo com impregnação de óxidos de ferro como principal mineral primário, em especial o solo 1. Os solos 2 e 3 apresentam, também, picos de caulinita na fração areia, o que não é usual, pelo fato desta ser um mineral secundário e encontrado principalmente na fração argila dos mesmos. No entanto, como a difração de raios-X, também, detectou-se vermiculita com hidróxi-

entrecamadas (VHE) no solo 2 e mica no solo 3, e como a mica no estado pseudomorfo apresenta picos semelhantes ao da caulinita, infere-se que os picos de caulinita na fração areia desses solos pode ser um possível indicador da presença de mica num estágio mais avançado de intemperismo (DIXON e WEED, 1989).

A fração silte dos solos apresenta uma mistura de minerais primários e secundários, com predominância de caulinita como principal mineral encontrado.

E a fração argila dos solos apresenta a caulinita como principal mineral presente, sendo esta, também, o principal mineral secundário encontrado em solos tropicais (FONTES, 2001; MITCHELL, 1993). Além da caulinita, todos os solos apresentam goethita, hematita e VHE, porém em baixas e diferentes proporções. A gibbsita é um mineral não identificado no solo 2, devido aos seguintes aspectos: este solo é menos intemperizado do que os outros estudados; a amostra foi coletada no horizonte C; e a gibbsita é um mineral formado através de intenso intemperismo das argilas silicatadas, em que a sílica é lixiviada, resultando no acúmulo de alumínio e, conseqüentemente, na formação de gibbsita, como se apresenta na Tabela 5-1.

O solo 1 apresenta os maiores picos de hematita, o que pode ser associado pela sua coloração mais avermelhada, que é uma característica marcante que esse mineral confere aos solos, devido ao seu poder de pigmentação. Já, o solo 3 apresenta picos não muito marcantes de hematita, mas é o que apresenta os maiores picos de goethita, fato que pode ser associado pela sua coloração mais amarelada.

O local de coleta do solo 1 é um topo de morro, ao passo que o do solo 3 é um local de baixada. Esses aspectos de gênese do solo associados com os resultados de mineralogia corroboram com a forte presença de hematita no solo 1, e de goethita no solo 3. Segundo Schwertmann e Taylor (1989), a gênese de formação da hematita é favorecida em ambientes que possuem alta taxa de liberação de ferro, baixa quantidade de matéria orgânica, pH alto e solos em locais mais quentes e com baixa umidade. Já a gênese de formação da goethita é favorecida em ambientes com condições contrárias a da hematita. Com isso, verifica-se que os locais mais altos, como topos de morros, possuem todas as condições que favorecem a formação da hematita, sendo que os locais de baixadas, principalmente locais alagados, favorecem a formação da goethita. Além disso, como não se detectou a presença de minerais 2:1 na fração argilosa dos solos, não foi necessário analisar as lâminas de argila sem óxidos de ferro e com tratamentos de K e Mg, as quais são

usualmente empregadas para melhor identificação dos minerais silicatados tipo 2:1 que podem estar presentes na fração argilosa dos solos.

Portanto, após a caracterização mineralógica dos solos estudados, pode-se atribuir algumas propriedades aos mesmos, tais como: (i) forte coloração avermelhada do solo 1, devido à indicação de hematita, e coloração mais amarelada do solo 3, devido à identificação de goethita; (ii) características resilientes dos solos 2 e 3, devido ao fato dos resultados de suas análises de raios-X indicarem a presença de mica; (iii) forte adsorção de cátions dos solos 1 e 3, pelo fato dos mesmos apresentarem presença marcante de óxidos de ferro, como hematita e goethita, e de óxidos de alumínio, como gibbsita, que são minerais que conferem ao solo alto poder de adsorção específica de cátions; (iv) alto grau de cimentação e agregação natural do solo 1, principalmente, e do solo 3, pelo fato deles apresentarem grandes quantidades de óxidos de ferro e alumínio; e (v) altos valores de PCZ e variações significativas deste valor com a adição de cátions aos solos 1 e 3, bem como baixas variações de PCZ no solo 2, pelo fato de ser mais arenoso e com baixa quantidade de minerais ativos. Isso mostra que os solos 1 e 3 são mais tamponados que o solo 2.

5.3.4. Influência do Tempo de Incubação na CTC e no PCZ dos Solos Contaminados com cádmio

Após a caracterização física, química e mineralógica dos solos, procedeu-se à avaliação da adição de cádmio aos mesmos, sob períodos diferentes de incubação, considerando os parâmetros químicos capacidade de troca catiônica (CTC) e ponto de carga zero (PCZ), sendo este último determinado pela metodologia de obtenção do ponto de carga zero por efeito salino (PCZES).

A Tabela 5-7 abaixo mostra os resultados de CTC obtidos.

Tabela 5-7. Valores de CTC obtidos para os solos (TFSA) antes (estado natural) e após a contaminação com cádmio, nos períodos de incubação estudados

| | Unidade | Natural | Tempo de incubação | | |
|---------------|-----------------------|---------|--------------------|---------|---------|
| | | | 1 dia | 10 dias | 20 dias |
| Solo 1 | | 1,74 | 1,33 | 1,41 | 1,45 |
| Solo 2 | cmol _c /kg | 1,64 | 1,57 | 1,68 | 1,60 |
| Solo 3 | | 4,49 | 3,79 | 3,84 | 3,75 |

Da análise dos resultados de CTC apresentados na Tabela 5-7, infere-se que os solos apresentam baixa capacidade de troca de cátions, o que é justificado pelo fato dos mesmos não apresentarem argilas expansivas, como montmorilonitas e illitas, e nem matéria orgânica. Observa-se que o solo 3 é que exibe maior CTC, bem como que não há grandes diferenças nos valores deste parâmetro, nos solos 1 e 2.

Além disso, observa-se que os solos 1 e 3 apresentam uma leve queda nos valores de CTC com a adição de cádmio, para todos os períodos de incubação estudados. Esses resultados já eram esperados pelo fato de que a adição de cádmio aos solos aumentou as suas adsorções específicas, fazendo com que as suas CTC diminuíssem. Já o solo 2, mais arenoso, não apresenta variações significativas na CTC com a adição de cádmio, o que indica a sua menor atividade.

As Figuras 5-13 a 5-15 apresentam as curvas de PCZ para os solos antes e após adição de cádmio, considerando-se no caso dos solos contaminados, e em todos os períodos de incubação estudados.

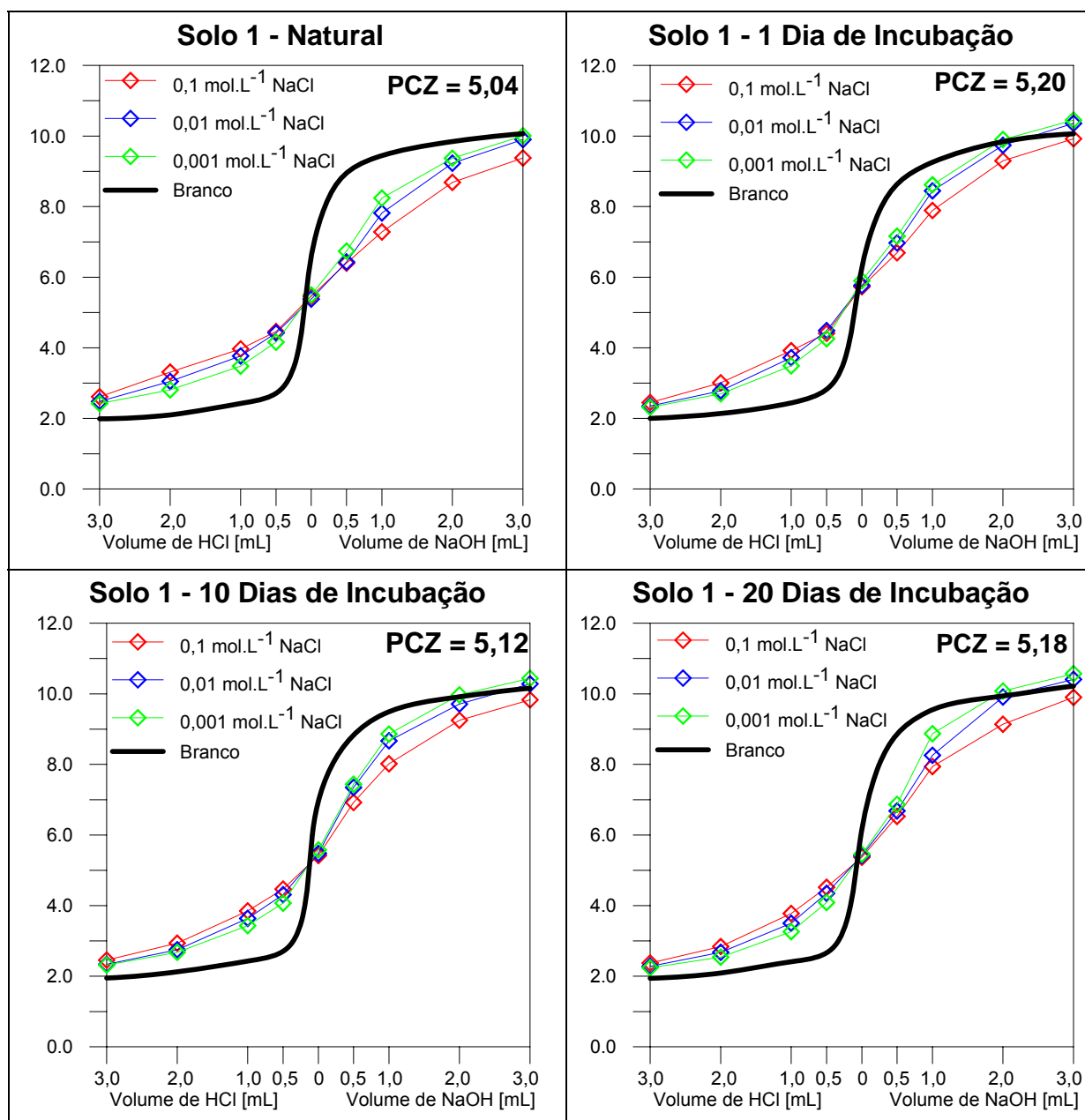


Figura 5-13. Resultados das curvas de PCZES do solo 1 antes e após a contaminação com cádmio, e em todos os períodos de incubação estudados.

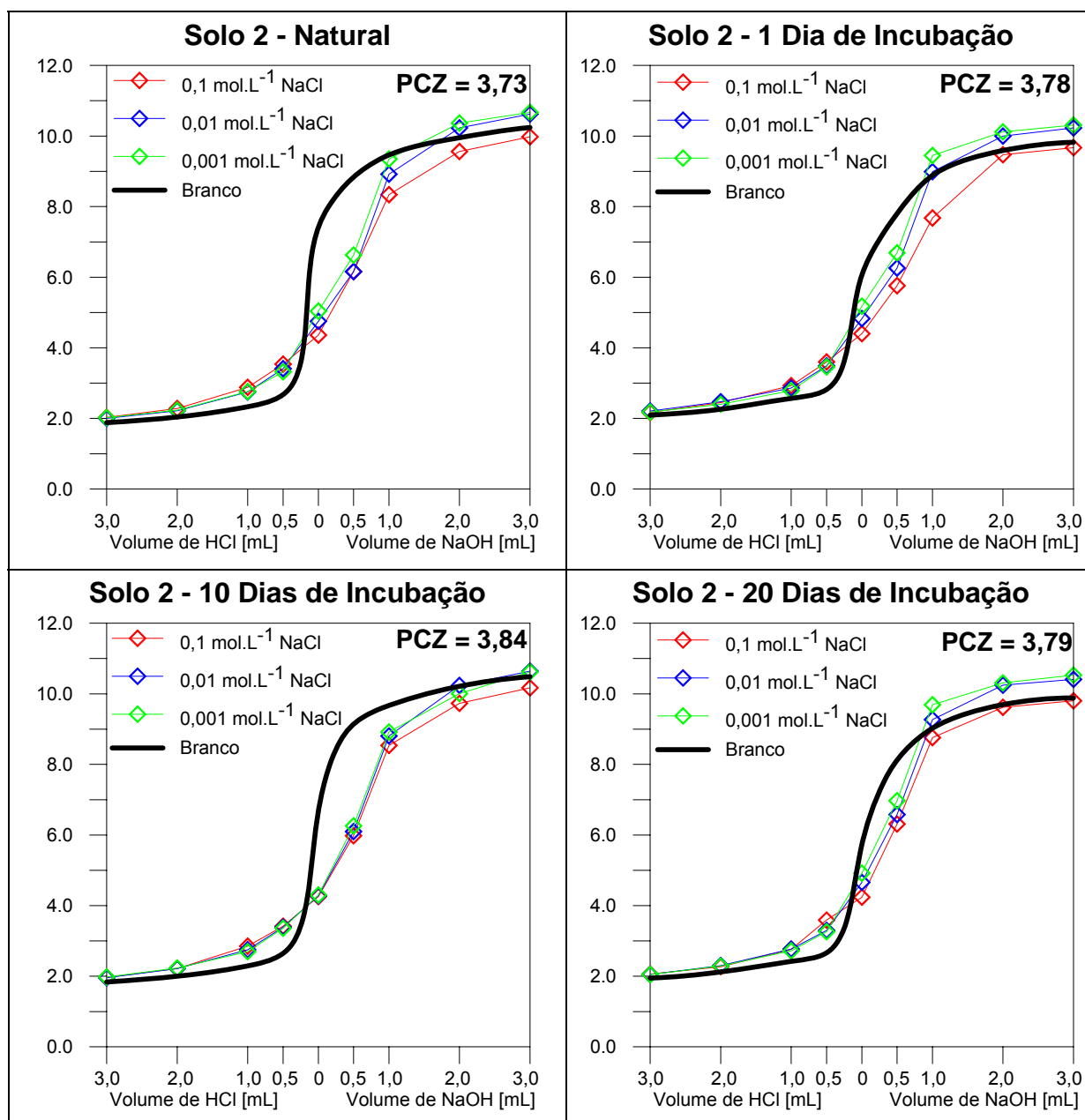


Figura 5-14. Resultados das curvas de PCZES do solo 2 antes e após a contaminação com cádmio, e em todos os períodos de incubação estudados.

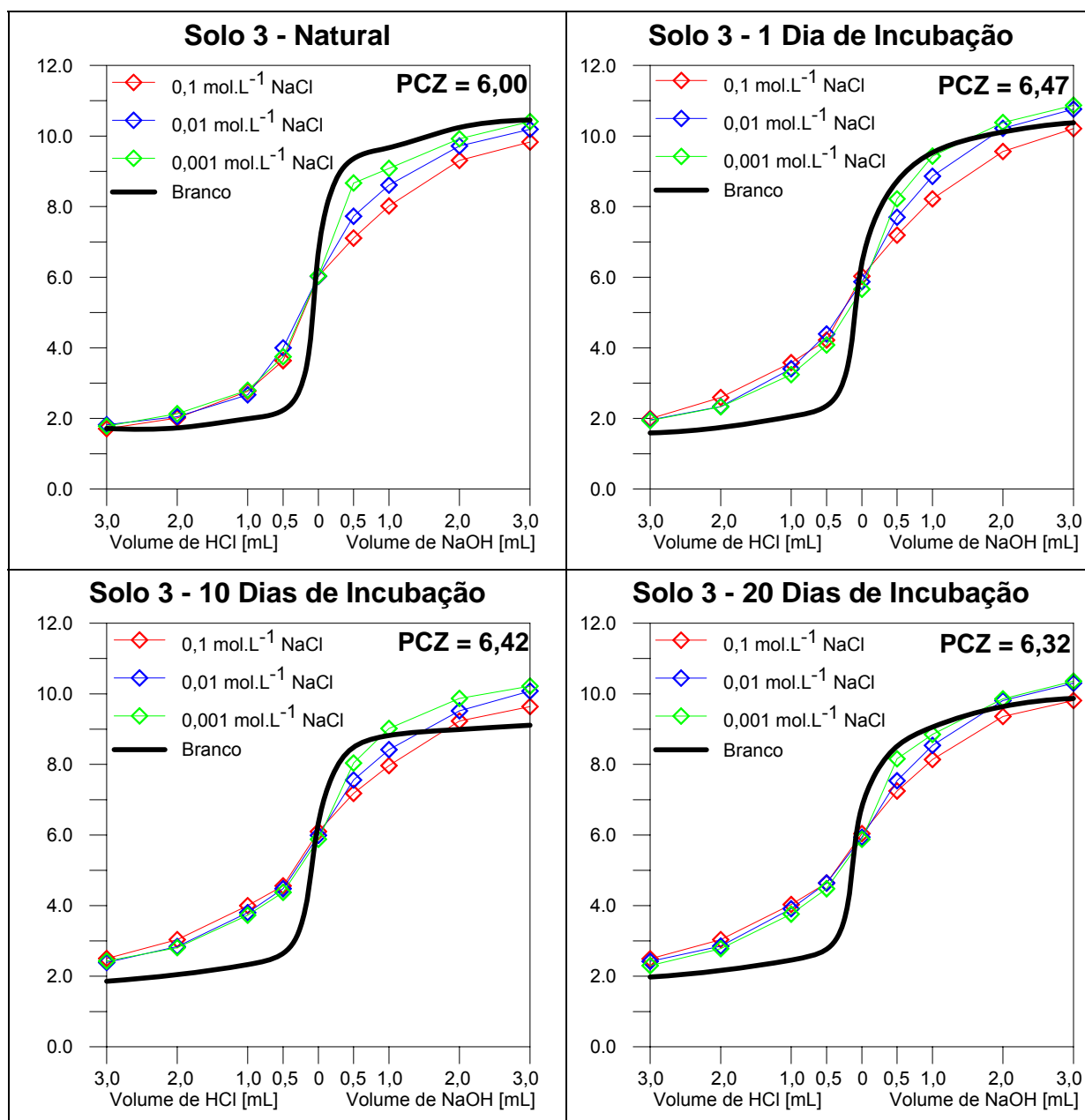


Figura 5-15. Resultados das curvas de PCZES do solo 3 antes e após a contaminação com cádmio, e em todos os períodos de incubação estudados.

Tabela 5-8. Valores de PCZ obtidos para os solos (TFSA) antes (estado natural) e após a contaminação com cádmio, nos períodos de incubação estudados

| | Natural | Tempo de incubação | | |
|---------------|---------|--------------------|---------|---------|
| | | 1 dia | 10 dias | 20 dias |
| Solo 1 | 5,04 | 5,20 | 5,12 | 5,18 |
| Solo 2 | 3,73 | 3,78 | 3,84 | 3,79 |
| Solo 3 | 6,00 | 6,47 | 6,42 | 6,32 |

A partir dos dados apresentados nas Figuras 5-13 a 5-15 e na Tabela 5-8, nota-se que os solos 1 e 3 apresentam maiores valores de PCZ, como destaca Fontes et al. (2001) e Dixon e Weed, (1989), bem como apresentam aumentos mais expressivos neste parâmetro com a adição de cádmio, os quais também foram maiores que os observados para o solo 2. Isso mostra que há adsorção específica de cátions nesses solos, devido à presença de óxidos de ferro e de alumínio. Observa-se que a variação no valor do PCZ dos solos após a adição de cádmio é maior, no solo 3, mostrando que a quantidade de óxidos de ferro presente nesse solo, em especial de goethita, é um fator determinante e pode ser associado com a sua adsorção específica de cátions, o que eleva a sua quantidade de cargas positivas e resulta em aumentos nos valores de PCZ.

Já o solo 2 não apresenta variação significativa de valores de PCZ com a adição de cádmio. Verifica-se que esse fato ocorre, também, para os diferentes períodos de incubação estudados, o que comprova a sua fraca atividade.

Logo, a partir do formato das curvas de titulação, da mineralogia e do resultado das análises químicas é possível inferir sobre a capacidade de tamponamento dos solos, pois a alta capacidade de tamponamento apresentada pelos solos 1 e 3 implica que eles apresentam elevada capacidade de adsorver íons de carga positiva, como, por exemplo, metais pesados.

5.4. Conclusões

- há diferenças expressivas nos resultados de análise granulométrica dos solos, quando se comparam os métodos recomendados pela ABNT (1984) e pela EMBRAPA (1997);
- as análises químicas de rotina mostraram que todos os solos apresentam características de solos tropicais, com pH acima de 5,0, baixos teores de matéria orgânica e pequena quantidade de bases trocáveis. No entanto, observa-se que a adição de cádmio aos solos altera significativamente os valores de algumas bases trocáveis, como o sódio e o potássio, resultando em mudanças de valores em outros índices que são obtidos indiretamente pelas análises de rotina;
- os resultados da análise de rotina mostraram que os valores do P-rem dos solos 1 e 3 aumentaram consideravelmente com a adição de cádmio. Isso

nos mostra que esses dois solos apresentaram adsorção específica do cádmio pelos minerais secundários do solo;

- a extração e a quantificação dos óxidos de ferro presentes nos solos mostram que os solos 1 e 3 apresentam, respectivamente, quantitativos entre 5 e 10% e o solo 2 menos do que 2%;
- o quartzo é o mineral predominante na fração arenosa de todos os solos estudados, sendo a caulinita o principal mineral secundário detectado. O solo 1 apresenta picos bem marcados de hematita e gibbsita e também picos de goethita, o que comprova a sua coloração vermelha, o seu alto poder de adsorção específica de cátions e o seu alto estágio evolutivo de intemperização. Os solos 2 e 3 apresentam picos de caulinita na fração areia, que pode ser uma mica no estado pseudomorfo, podendo indicar que estes solos podem apresentar propriedades resilientes. O solo 2 não apresenta picos de gibbsita, o que indica que ele não sofreu influência extremamente forte do intemperismo. E o solo 3 apresenta picos marcantes de goethita, o que comprova a sua coloração amarela e os seus altos valores de pH e de adsorção específica de cátions. No entanto, a análise de difração de raios-X é um método qualitativo de identificação de minerais do solo;
- o solo 2 apresenta baixos valores de CTZ e PCZ antes de contaminados (estado natural), e variações pouco expressivas destes parâmetros químicos após sua contaminação, para os períodos de incubação estudados, mostrando ser um material pouco ativo e de baixa capacidade de tamponamento;
- os solos 1 e 3, em especial o solo 3, apresentam variações mais significativas nos valores de CTC e PCZ após a adição de cádmio, sendo que o período de incubação não exerce influência marcante em seus valores. Esse fato, associado com os resultados das suas análises de rotina, em especial os valores de P-rem, e mineralogia, trazem à tona o fato da presença marcante nos mesmos de óxidos de ferro e de alumínio, implicando em alta capacidade de tamponamento.

Referências bibliográficas

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181, Solo – Análise Granulométrica – Procedimento**, Rio de Janeiro, 13 p, 1984.
- AZEVEDO, M. A. **Contribuição à Caracterização Geotécnica de Solos de Viçosa**, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Tese de Mestrado do Departamento de Engenharia Civil da UFV, 174p., 1999.
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F., Alguns métodos e terminologias em eletroquímica de solos. In: ALVAREZ, V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (Ed.), **Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: SBCS; UFV, Departamento de Solos, p. 475-484.
- DIXON, J.B.; WEED, S. B., **Minerals of Soil Environments**, 2nd edition, SSSA Book Series, nº 1, 1989.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed., Rio de Janeiro, RJ: Centro Nacional de Pesquisas de Solos, 1997. 212 p.
- FONTES, M. P. F. **Mineralogia do solo: notas de aula**. Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G., Eletroquímica das Partículas Coloidais e sua Relação com a Mineralogia de Solos Altamente Intemperizados, **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.
- MCKEAGUE, J.A.; DAY, J.H., **Dithionite and Oxalate - Extractable Fe and Al as Aids in Differentiating Various Classes of Soils**, Soil Research Institute. Canada Department of Agriculture, Ottawa, Vol – 46. 1966.
- MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behavior**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd ed., 437 p., 1993.
- NOGAMI, J.S. & VILLIBOR, D.F., **Pavimentação de Baixo Custo com Solos Lateríticos**. São Paulo: Vilibor, 213 p, 1995.
- SCHULZE, D. G., **Minerals of Soil Environments**, chapter 1 – An Introduction to Soil Mineralogy, 2nd edition, SSSA Book Series, nº 1, 1989.
- SCHWERTMANN U.; TAYLOR, R. M., **Minerals of Soil Environments**, chapter 8 – Iron Oxides, 2nd edition, SSSA Book Series, nº 1, 1989.

- SPOSITO, G., **The Chemistry of Soils**, University of California at Berkeley, Oxford University Press, 1989.
- TRINDADE, T. P., **Caracterização Tecnológica de Três Solos Residuais Estabilizados Quimicamente com vistas a Aplicações em Geotecnia Rodoviária e Ambiental**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa - UFV, Viçosa - MG, 251 páginas, junho de 2006.
- VAN RAIJ, B.; PEECH, M., Electrochemical properties of some oxisols and anfisols of the tropics, **Soil Science of Society of America Proceedings**, v. 36, p. 587-593.
- VARGAS, M., **Introdução à Mecânica dos Solos**. São Paulo, Editora Universidade de São Paulo, 1977.

6. FENÔMENOS ELETROCINÉTICOS NA REMEDIAÇÃO DE SOLOS TROPICAIS CONTAMINADOS COM CÁDMIO: EFEITO DO TEMPO DE INCUBAÇÃO

Resumo: Os solos podem ser contaminados por várias fontes e mecanismos e seus agentes contaminadores variam desde elementos-traço a produtos orgânicos. Embora existam muitas técnicas para descontaminação de solos, a aplicação dos fenômenos eletrocinéticos para essa finalidade se destaca pela eficácia e baixo custo. No entanto, há dúvida a respeito da influencia do tempo de contato entre solo-contaminante nos resultados da técnica dos fenômenos eletrocinéticos como mecanismo de descontaminação dos solos, bem como a respeito das formas que os contaminantes podem assumir na massa de solo. Considerando esses aspectos, o presente trabalho objetivou estudar o efeito do período de incubação do cádmio na descontaminação de três solos da Zona da Mata Norte de Minas Gerais via a aplicação de eletrosmose, seguida de análise de extração seqüencial, para analisar as formas de cádmio no solo. Os solos analisados foram: (i) residual maduro, de comportamento geotécnico laterítico e textura argilo-areno-siltosa (solo 1); (ii) residual jovem de comportamento geotécnico não-laterítico e textura areno-silto-argilosa (solo 2); e (iii) residual maduro, de comportamento geotécnico não laterítico e textura argilo-silto-arenosa (solo 3). O contaminante empregado foi o cádmio (na forma de nitrato, preparado em solução aquosa com 100 mg.L^{-1}), o qual está presente em várias fontes poluidoras. Os ensaios de laboratório foram realizados, como segue: (i) uso de célula eletrocinética desenvolvida por Damasceno (2003) nos ensaios de descontaminação eletrosmótica; (ii) períodos de incubação do contaminante de 1, 10 e 20 dias; (iii) análise das formas de cádmio no solo por meio do processo de extração seqüencial. Os resultados mostraram que: (i) o PCZ dos solos influenciou os seus fluxos eletrosmóticos, embora não exerceu o mesmo efeito na migração do contaminante no solo 3; (ii) o pH dos solos medidos após os ensaios de descontaminação apresentaram sentido crescente no sentido ânodo-cátodo; (iii) aspectos químicos e mineralógicos das frações argila dos solos foram fatores significativos e influenciadores dos processos de descontaminação eletrocinética; e (iv) a análise dos resultados obtidos após a extração seqüencial mostraram que, com base no tempo que se obteve maior extração de contaminantes, os melhores

resultados foram obtidos com o tempo de incubação de 20 dias, para os dois solos de textura predominantemente argilosa (solos 1 e 3), e de 10 dias, para o solo de textura predominantemente arenosa (solo 2).

Palavras chave: descontaminação de solos, eletrosmose e fenômenos eletrocinéticos; período de incubação do contaminante.

Abstract: Soils may be contaminated by many sources and mechanisms, which vary from heavy metals to organic compounds. Although there are many soil decontamination techniques available, application of electrokinetic remediation has been a reliable and cost-effective technique. However, there are doubts about the best time for application of this technique after soil contamination and which forms the contaminated element can take or bond inside the soil matrix. Therefore, this paper addresses the effect of incubation time of the cadmium on decontamination of three soils from the Zona da Mata Norte, Minas Gerais state, Brazil, using electroosmotic phenomena followed by sequential extraction analysis to evaluate the different chemistry forms of cadmium in the soil. The soils studied area as follows: (i) a mature residual soil with lateritic engineering behavior and silt-sandy-clayey texture (soil 1); (ii) a young residual soil with non-lateritic behavior and clayey-silt-sandy texture (soil 2); and (iii) a mature residual soil with non-lateritic engineering behavior and sandy-silty-clayey texture (soil 3); (iv) the soil contaminant used was cadmium (it was used an aqueous solution of cadmium nitrate with 100mg.L^{-1}), which is present in many polluted sources. The laboratory testing program encompassed the following steps: (i) decontamination tests performed in an electrokinetic cell developed by Damasceno (2003); (ii) contaminant incubation times of 1, 10 and 20 days before performing electroosmotic remediation tests; (iii) evaluation of the different chemistry forms of cadmium in soils using sequential extraction analysis. The results obtained showed that: (i) the soils ZPC influenced the electroosmotic flows of studied soils, although this parameter did not affect contaminant migration in the soil 3; (ii) after remediation tests, it was observed increase in soils pH from anode to cathode; (iii) chemistry and mineralogy of soils clay fraction influenced the electrokinetic process remediation; and (iv) data from the sequential extraction analysis support that the best contaminant incubation time of both clayey soils (soils 1 and 3) were 20 days, and of the sandy soil (soil 2) was 10 days.

Keywords: soils remediation; electroosmosis and electrokinetic phenomena; contaminant incubation time.

6.1. Introdução

Os solos podem ser contaminados com metais pesados derivados de várias fontes, incluindo o abandono de resíduos de mineração, o tratamento impróprio de rejeitos industriais, a coleta incompleta de baterias usadas, derramamentos acidentais (por exemplo, gasolina, óleo diesel e outros derivados do petróleo) e atividades militares (ADRIANO, 1986).

Segundo Trindade (2004), o termo metal pesado não possui uma definição única, a qual pode variar de acordo com cada ramo da ciência em que se trabalha. A idéia comum de metais pesados para as diversas áreas é de metais ou metalóides que estão associados com poluição e toxicidade, incluindo também elementos essenciais aos seres humanos, mas em baixas concentrações.

Porém, atualmente prefere-se usar o termo elementos-traço ao invés do termo metal pesado, para denominação daqueles elementos químicos presentes no solo em concentrações < 1000 mg/kg (OLIVEIRA, 2003). Segundo Darmawan et al. (2002), a prática direta de destruição, deposição e empilhamento de rejeitos contendo elementos-traço tóxicos freqüentemente resulta em acúmulo desses elementos em solos porque eles são fortemente retidos por alguns componentes do solo, tais como os minerais da fração argila e substâncias húmicas. Os elementos-traço retidos nos solos são, entretanto, gradualmente liberados na água, na forma de solução, presente nos poros do solo, resultando em poluição da superfície e águas subterrâneas.

Dentre esses elementos-traço está o cádmio (Cd), um elemento químico que foi descoberto em 1817 como uma impureza do carbonato de zinco ($ZnCO_3$). Ele é encontrado em traços, 2-3 mg/kg, na maioria dos minérios de Zn, e destes é extraído (OLIVEIRA, 2003). Devido ao seu baixo ponto de fusão, esse elemento-traço é usado industrialmente, tanto na fabricação de ligas metálicas de baixo ponto de fusão, com baixo coeficiente de fricção e grande resistência à fadiga, quanto em outras áreas como em galvanoplastia na indústria automobilística; construção de baterias juntamente com o Ni; estabilizador na indústria de plásticos polivinílicos (16%), na forma de sulfeto de cádmio; e pigmento amarelo em tintas e vidros (LEE,

1991). Além disso, ele pode ser usado em compostos fluorescentes em televisores; constituinte de amálgama em odontologia (25% Cd: 75% Hg); anti-helmínticos em suínos e aves, na forma de óxidos e antranilato de Cd, em doses 0,03 – 1 mg Cd/kg; sistemas de proteção contra incêndios; barras de controle de reatores; e fios de transmissão de energia (OLIVEIRA, 2003).

Como o cádmio é muito aplicado na área industrial e nos serviços do dia-a-dia, quantidades significativas dele são lançadas ao meio ambiente devido a várias atividades humanas. Segundo Ferguson (1989), esse metal é considerado o mais tóxico para o ser humano, ao lado do mercúrio. A falência do sistema renal e das funções do fígado ocorre como resultante da ingestão de alimentos contendo cádmio, uma vez que nesses órgãos é grande a presença de componentes contendo grupamentos S; por outro lado, há pouca absorção desse metal, quando introduzido no corpo-humano via oral, pois ocorre eliminação de, aproximadamente, 95% do mesmo, sendo o restante acumulado nos rins e no fígado (OLIVEIRA, 2003).

Em uma visão global, se faz necessário estudar meios ou técnicas para a descontaminação de solos que contenham cádmio e outros elementos-traço, bem como aqueles derivados de fontes orgânicas. Embora várias técnicas para descontaminação de solos tenham sido desenvolvidas nas últimas décadas, muitas provaram ser ineficientes e, em alguns casos, caras para a remediação *in situ*.

No entanto, a aplicação dos fenômenos eletrocinéticos oferece um potencial expressivo para a descontaminação de solos, em especial os argilosos quando contaminados por elementos-traço. Isto porque, segundo Alshawabkeh et al. (1999), embora existam muitas formas e tecnologias para se promover a descontaminação de solos finos, nenhuma é tão efetiva e econômica como o emprego de fenômenos eletrocinéticos, uma vez que pelo menos três problemas podem influenciar significativamente o processo, a saber: condutividade hidráulica baixa dos solos; superfície específica elevada; e muitas das reações que ocorrem durante o processo são dinâmicas, dependentes do pH, reversíveis e não muito bem compreendidas até o presente momento.

6.2. Revisão de Literatura

Em termos práticos, é comum denominar-se o processo de descontaminação de solos via fenômenos eletrocinéticos de remediação eletrocinética ou

descontaminação eletroquímica, sendo que nesta técnica se aplica em uma baixa densidade de corrente em uma direção, entre dois eletrodos introduzidos na massa de solo.

É a aplicação da corrente elétrica que leva à modificações físico-químicas na massa sólida, promovendo o transporte de partículas por mecanismos duplos, como ressaltam Kim et al. (2002), em concordância com as observações de Mitchell (1993). Segundo Kim et al. (2002), o mecanismo da remediação eletrocinética de solos pode ser explicado, como segue:

- a aplicação de uma corrente elétrica direcionada e de baixa densidade resulta em mudanças físico-químicas no meio na qual é aplicada, levando ao transporte de espécies por mecanismos duplos, tais como a eletromigração, a eletrosmose e a eletrólise da água;
- a eletrólise da água produz íons hidrogênio no compartimento do ânodo, o que causa uma frente ácida para a migração de íons através do meio poroso. Isso ocorre se os contaminantes estiverem dissociados, resultando no início da eletromigração, como por exemplo, o transporte de íons e de moléculas polares sob a influência do campo elétrico aplicado;
- o gradiente de potencial elétrico aplicado gera, também, o processo eletrosmótico, isto é, o fluxo de um líquido iônico sob a ação de um campo elétrico aplicado.

Assim, os fenômenos de remediação eletrocinética nos solos envolvem a eletromigração ou potencial de sedimentação ou migração, a eletrosmose e a eletrólise. No entanto, destaca-se que os mecanismos mais importantes para a remoção de contaminantes do solo através dos processos eletrocinéticos são a eletromigração e a eletrosmose.

A técnica da remediação eletrocinética usa uma corrente elétrica direta e de baixa densidade, da ordem de mA por cm² da área da seção transversal entre os eletrodos ou uma diferença de potencial elétrico da ordem de poucos volts por centímetro através de eletrodos espaçados em um maciço de solo na posição de fluxo aberto (ACAR et al., 1993; ACAR e ALSHAWABKEH, 1996; SHAPIRO e PROBSTEIN, 1993).

Em muitos trabalhos, são relatadas eficiências significativas na remoção de contaminantes do solo por remediação eletrocinética. Na remoção de chumbo e de cádmio de um solo de composição caulínica, a análise de resultados obtidos por

Hsu (1997) indicou, por exemplo, que o uso dos fenômenos eletrocinéticos como mecanismo de transporte foi mais eficiente do que a migração iônica, sob determinadas circunstâncias. Essa técnica foi usada, também, na remoção de 90% de elementos-traço (arsênio, cobalto, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, níquel, manganês, molibdênio, chumbo, antimônio e zinco) de argila e areia argilosa, como relatam Langeman et al. (1989).

Além da extração de elementos-traço de solos nos estados natural e compactados, Kim et al. (2002) conseguiram sucesso em rejeitos de mineração e em outros solos de uma mesma região que apresentavam grandes variações no pH, devido à presença de óxido de cálcio. Segundo esses autores, o processo foi significativamente influenciado por vários fatores dos solos, tais como: propriedades geotécnicas, comportamento específico dos metais pesados, concentração inicial de metais pesados, mudanças de espécies metálicas e fluxo eletrosmótico.

Além disso, o método de remediação eletrocinética tem sido aplicado na descontaminação de solos com poluentes orgânicos, tais como: ácido acético, fenol, gasolina e outros hidrocarbonetos e tricloroetileno (SHAPIRO et al., 1989). No entanto, destaca-se que muitos desses compostos orgânicos são insolúveis em água, o que pode dificultar o processo de descontaminação. Souza (2002) relata que o fenol é o composto orgânico que pode ser mais facilmente removível do solo por esta técnica, devido ao fato do mesmo ser solúvel em água.

Com base nas considerações apresentadas, conclui-se, sobre o potencial da remoção de contaminantes de solos pela ação de fenômenos eletrocinéticos, que a eficiência do processo de remoção é dependente do tipo de solo. Yeung et al. (1996, 1997) e Puppala et al. (1997) mostraram que solos com alta plasticidade, como as ilitas, as montmorilonitas e caulinitas impuras requerem um excesso de acidificação e/ou agentes modificadores para a solubilização de contaminantes absorvidos nas partículas de superfície do solo, antes que eles sejam transportados e removidos da massa de solo. No entanto, segundo Chang e Liao (2006), a acidificação do solo durante a remediação eletrocinética, a qual pode ser benéfica por liberar os metais que estão ligados ao solo, gera uma desvantagem que é o fato de poder destruir drasticamente os constituintes do solo e, com isso, causar falhas no processo.

Outro fator que pode alterar a eficiência da técnica é o tipo de contaminante presente no solo, pois alguns produtos, no caso dos elementos-traço, podem se incorporar mais à massa sólida do solo, dificultando a sua remoção. Exemplificando,

destaca-se que Kim et al. (2001) obtiveram êxito maior na extração do cádmio do que na de chumbo, tanto em um solo de origem caulínica quanto em um rejeito de mineração, devido ao fato do cádmio apresentar menor capacidade de adsorção específica na superfície das partículas do que o chumbo, bem como pela menor capacidade de movimentação do chumbo na massa de solo. Portanto, para que a descontaminação do solo seja realizada com sucesso, é de grande importância converter esses elementos químicos das formas precipitadas e adsorvidas para a forma dissolvida nos poros do solo.

Segundo Darmawan e Wada (1999), os elementos-traço que se incorporam nos solos tomam diferentes formas químicas, com destaque para: (i) iônica e dissolvida; (ii) eletrostaticamente adsorvida; e (iii) complexada na superfície do mineral. Então, espera-se que a viabilidade da remediação eletrocinética dependa fortemente da composição mineralógica do solo, em especial da fração argila que reflete a sua parte ativa e coloidal, e da quantidade de matéria orgânica presente. Estudos de Puppala et al. (1997), Reddy et al. (1997), bem como de Grundl e Reese (1997) sugerem que os métodos eletrocinéticos não são, necessariamente, efetivos em solos com alta capacidade de adsorção, principalmente específica, e, também, naqueles que contenham carbonato de cálcio.

Assim, com o propósito de se analisar adequadamente as diferentes formas que um dado elemento químico pode assumir quando incorporado ao solo, foi proposta uma metodologia de extração seqüencial dos seus elementos químicos, antes e após a aplicação de fenômenos eletrocinéticos, com vistas a se acumular conhecimento sobre as modificações ocorridas e buscar aumentar a eficiência do processo de remediação eletrocinética, com especial destaque para o detalhamento da relação contaminante e mineralogia do solo.

No trabalho de Darmawan et al. (2002) se utilizou uma extração seqüencial, empregando-se os seguintes extratores: (i) água, para determinar a fração solúvel; (ii) cloreto de magnésio, para determinar a fração fracamente adsorvida ou adsorvida eletrostaticamente; e (iii) digestão com peróxido de hidrogênio, seguida de ácido clorídrico, para determinar as frações fortemente adsorvidas ou as aquelas que se complexam com os minerais do solo. Outra metodologia de extração seqüencial foi empregada em trabalho de Reddy et al. (2001) foi desenvolvida por Tessier et al. (1979), em que a se dividiu a análise em cinco etapas, a saber: (i) formas trocáveis ou solúveis; (ii) formas ligadas a carbonatos; (iii) formas ligadas a óxidos de ferro ou

manganês; (iv) formas ligadas a matéria orgânica; e (v) fração residual. Com relação a ambas as metodologias de extração seqüencial apresentadas, a primeira é usual e simples, porém ela não separa os metais fortemente adsorvidos da fração residual; com relação à segunda, ela é interessante, porém não é aplicável a solos tropicais, em especial os brasileiros que, em geral, não apresentam quantidades consideráveis de óxidos de manganês e de carbonatos. Além disso, a quantidade de óxidos de ferro e alumínio presentes em solos tropicais é muito alta, com relação à quantidade desses óxidos em solos temperados.

Considerando as limitações de ambas as metodologias de extração seqüencial apresentadas, na Universidade Federal de Viçosa-MG tem-se utilizado a metodologia desenvolvida por Egreja Filho (2000) para esta finalidade, como relata Nascentes (2006). Essa metodologia engloba quatro etapas, visando extrair os elementos presentes nas seguintes formas no solo: (i) metais solúveis; (ii) metais trocáveis ou fracamente adsorvidos; (iii) metais adsorvidos especificamente (fortemente adsorvidos); e (iv) metais na fração residual. Nesta metodologia, tem-se:

1. na primeira extração, a água destilada atua apenas como um agente que lava o solo e retira os metais que estão na forma solúvel;
2. na segunda extração, utiliza-se o cloreto de cálcio, que é um sal solúvel que libera o cátion Ca^{2+} em solução, o qual é um cátion divalente e que tem alto poder de adsorção eletrostática pelos minerais presentes no solo. Com isso, os outros metais ou elementos químicos, em especial cátions, que podem estar ligados apenas eletrostaticamente na superfície do solo (fracamente adsorvidos), são deslocados pelo íon cálcio;
3. na terceira extração empregam-se os ânions fosfato e fluoreto, que possuem forte adsorção específica, com a intenção de competir pelos sítios de adsorção e, assim, liberar os metais da superfície do mineral presente, sem que necessariamente aconteça dissolução do óxido. Em diversos trabalhos Egreja Filho (2000) descreve o fenômeno de adsorção específica de metais pesados no solo como um processo que envolve a substituição de ligantes na superfície argilosa, em especial dos óxidos de ferro e alumínio presentes, e a formação de complexos mono e binucleares;
4. por fim, para a determinação da fração residual ou aquela que fica entranhada no mineral do solo, utiliza-se a digestão com ácido nítrico e ácido perclórico,

quais são ácidos fortes. Com isso, faz-se uma abertura da amostra, restando apenas os silicatos do material de origem.

Empregando a técnica de extração seqüencial, Nascentes (2006) relata a adição de EDTA, para garantir que o metal extraído fosse mantido em solução, evitando-se a sua precipitação ou readsorção em outra fase. Complementa a autora que a concentração usada foi baixa, tendo em vista que ele é um reagente de pouca seletividade, evitando-se assim que se extraíssem metais de outras fases;

Além da extração seqüencial, nos estudos de descontaminação dos solos, também, é de importância significativa avaliar o efeito do tempo decorrido entre contaminação e realização dos ensaios eletrosmóticos, isto é, o efeito do período de incubação do contaminante, podendo-se referir a: (i) melhor compreensão do desenvolvimento, no tempo, de reações entre os contaminantes e os minerais que compõem o solo; (ii) em uma situação de campo, geralmente o processo de remediação de uma área contaminada não é imediato; (iii) qual o melhor tempo para se proceder à remediação de uma área contaminada, em função dos tipos de solo e contaminante.

Em trabalhos publicados sobre remediação de solos, independente do processo, em geral, não há informações conclusivas sobre o tempo de incubação a ser empregado, podendo-se referir a 7 dias como um período que tem sido empregado nessas práticas. Obviamente, estudos comparativos sobre a influência desse parâmetro no processo de remediação é de importância significativa para o emprego adequado das técnicas eletrocinéticas de descontaminação. Em um estudo de laboratório desenvolvido por Darmawan e Wada (2002) sobre o efeito da mineralogia na remediação eletrocinética, foram estudados seis solos com mineralogias diferentes, ambos contaminados com sais de zinco, cobre e chumbo simultaneamente e adotando-se tempo de incubação de um ano antes da realização dos ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos.

No presente trabalho, buscou-se integrar a análise de extração seqüencial e a influência do período de tempo de incubação na remediação de solos da Zona da Mata Norte de Minas Gerais, Brasil, via a aplicação da técnica dos fenômenos eletrocinéticos.

6.3. Métodos

6.3.1. Descontaminação via fenômenos eletrocínéticos

Para a realização dos ensaios de descontaminação de solos via fenômenos eletrocínéticos, adotou-se a seguinte seqüência:

- ✓ secagem ao ar das amostras de solo (TFSA);
- ✓ adição de água e solução de nitrato de cádmio de concentração conhecida à amostra de solo, com a finalidade de levá-lo ao teor ótimo de umidade e, também, à concentração de cádmio na faixa de, aproximadamente, 10 - 12 mg de Cd.kg⁻¹ de solo seco;
- ✓ após a adição da solução contaminante, o solo foi deixado em repouso pelos períodos de incubação pré-definidos de 1, 10 e 20 dias;
- ✓ em seqüência, em cada uma das amostra de solo contaminado:
 - retirou-se uma pequena fração, que foi levada ao Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos (DPS) da UFV, para a realização de ensaios de extração seqüencial e determinação de pH; e
 - com o restante de material, moldou-se um corpo-de-prova em um cilindro de acrílico de 5,0 cm de diâmetro e 10 cm de altura, na energia do ensaio de compactação Proctor Normal, nos parâmetros ótimos obtidos por Azevedo (1999), o qual foi colocado na célula eletrocínética para a realização do ensaio de descontaminação eletrosmótica;
- ✓ após a colocação do corpo-de-prova na célula eletrocínética, preencheram-se os compartimentos do ânodo e do cátodo com água destilada, além dos tubos de entrada e saída de água até o nível desejado, finalizando a montagem da célula para a realização do ensaio;
- ✓ após a montagem, deixou-se a célula em repouso por 24 horas, de modo a prevenir a ocorrência de possíveis problemas operacionais e vazamentos;
- ✓ decorrido o tempo de 24 horas, realizou-se o ensaio por um período de tempo de, aproximadamente, 216 horas, submetendo-se os corpos-de-prova a uma diferença de potencial de 30 V, deixando-se a corrente elétrica variar no decorrer do ensaio. Os eletrodos, um no cátodo e outro no ânodo,

ficaram espaçados de uma distância de 180 mm, o que implicou em um gradiente elétrico de $1,67 \text{ V.cm}^{-1}$. O ensaio foi realizado à temperatura controlada de $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$;

- ✓ durante a realização do ensaio, a solução presente nos compartimentos do ânodo e do cátodo foram recolhidas de 3 em 3 dias, para se determinar a concentração dos íons cádmio presentes na solução e o pH da mesma, de modo a se obter dados que possibilitassem avaliar a eficiência da técnica de descontaminação empregada com o decorrer do tempo;
- ✓ ao final do ensaio, a amostra de solo foi extraída da célula eletrocinética, com o intuito de se determinar o seu teor de umidade, pH e concentração de cádmio através do método de extração seqüencial proposto por Egreja Filho (2000), partindo-se o corpo-de-prova em cinco camadas transversais.

Para a determinação da concentração de cádmio presente na solução e nas soluções resultantes das extrações seqüenciais feitas nos blocos dos corpos-de-prova de solo antes do processo de contaminação e após a realização do ensaio eletrosmótico, utilizou-se o método de Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama (AAS), sendo as análises realizadas no Laboratório de Espectrofotometria Atômica do DPS da UFV.

6.3.2. Análises químicas

Como já se informou, após a realização dos ensaios de descontaminação, o corpo-de-prova foi seccionado em cinco partes aproximadamente iguais, identificadas, e, 24h depois, as amostras foram submetidas a análises químicas de extração seqüencial proposta por Egreja Filho (2000). O emprego desse método possibilitou determinar as diferentes formas químicas do contaminante no solo, inferindo se o mesmo se ligou ou interagiu com os minerais do solo, principalmente aqueles da sua fração argila.

Na extração seqüencial empregada, a amostra de solo foi submetida a contínuas extrações, com extratores diferentes em cada etapa e com poder de extração maior à medida que se foi avançando com o processo. Nesse caso, o extrator atuou modificando a interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que pudesse ser dosado por um método analítico conveniente

(EGREJA FILHO, 2000). Para isso, foi necessário determinar o teor de umidade do solo antes de se iniciar o processo de extração. A extração foi realizada em quatro etapas, como ilustram a Figura 6-1 e a Tabela 6-1.

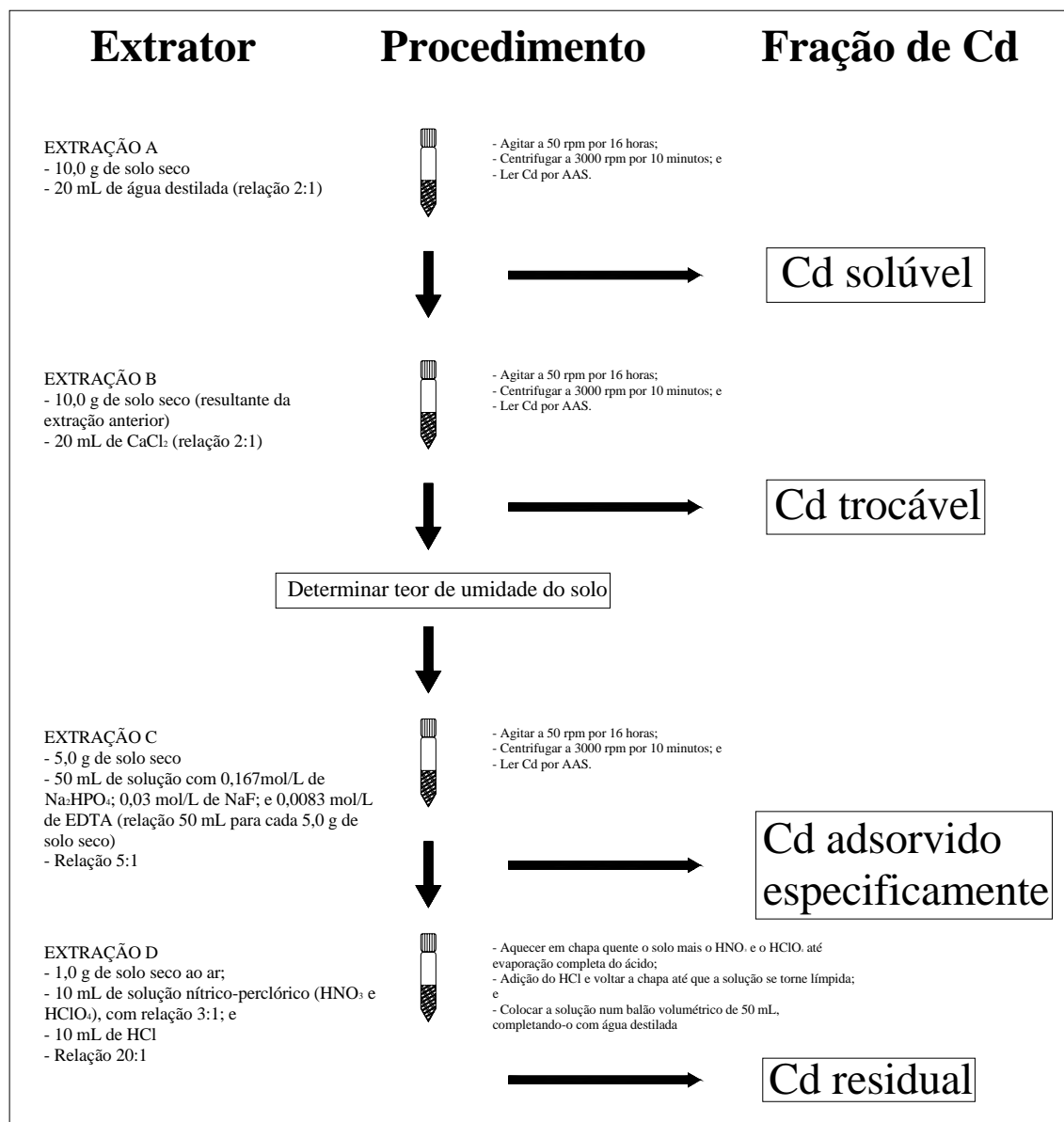


Figura 6-1. Metodologia de extração seqüencial empregada no presente trabalho.

Tabela 6-1. Etapas do processo de extração seqüencial, com o extrator usado e a forma química determinada em cada uma delas

| Etapa | Extrator | Determinação |
|-------|---|---|
| A | Água destilada | Metais solúveis na solução do solo |
| B | 0,1 mol L ⁻¹ de CaCl ₂ | Metais trocáveis (fracamente adsorvidos) |
| C | Solução composta por 0,167 mol L ⁻¹ de Na ₂ HPO ₄ , 0,03 mol L ⁻¹ de NaF e 0,0083 mol L ⁻¹ de EDTA | Metais adsorvidos especificamente (fortemente adsorvidos) |
| D | Digestão nítrico-perclórico | Metais na fração residual |

A análise de extração seqüencial foi realizada no Laboratório de Mineralogia do Solo do DPS/UFV, obedecendo à seqüência:

- ✓ de cada camada previamente homogeneizada, foram retiradas três porções de solo que foram colocadas em tubos de centrífuga. Água destilada foi adicionada ao solo (TFSA) a uma proporção de 1:2, equivalente à massa de solo seco, em gramas, para duas vezes o volume da solução, em mililitros. Os tubos foram selados e agitados por 16 horas em um agitador de movimento vertical, a 50 rpm. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm durante 10 minutos. A suspensão, após ser submetida à centrifugação, foi filtrada em papel filtro rápido, recolhida em frasco de plástico e mantida sob refrigeração, para posterior determinação das concentrações dos metais, utilizando-se espectrofotômetro de absorção atômica. As concentrações dos metais, em cada camada, foram definidas como a média de três repetições;
- ✓ posteriormente, acrescentou-se a cada tubo de solo centrifugado uma solução de CaCl₂, usando-se a mesma proporção da etapa anterior. Seguindo o mesmo procedimento, as amostras foram agitadas e centrifugadas, sendo a suspensão resultante filtrada e conservada em frascos plásticos, mantidos sob refrigeração até a realização das análises químicas. Após essa extração, as amostras foram retiradas dos tubos e parte delas foi utilizada para determinação do teor de umidade, sendo os valores obtidos após a 2^a extração utilizados nos cálculos da 2^a e da 3^a extrações, supondo-se ser o mesmo valor nas duas etapas. A outra parte foi

utilizada para a execução da terceira etapa da marcha seqüencial da extração;

- ✓ para a realização da terceira etapa da extração, foram necessários 5 g de solo seco. Porém, a extração foi realizada com o solo no teor de umidade presente na amostra após a 2ª extração, calculando-se quanto de solo úmido era necessário para se obter 5 g de solo seco. A cada 5 g de solo seco, foram acrescentados 50 mL da solução de Na₂HPO₄/NaF/EDTA. A seqüência do ensaio foi semelhante à das extrações anteriores;
- ✓ na quarta extração, foi realizada a digestão nítrico-perclórico das amostras. Para esta digestão, foi necessário que o solo estivesse apenas com a sua umidade residual ou natural. Portanto, as amostras da terceira extração foram retiradas dos tubos e colocadas para secarem ao ar. Após a secagem, foram pesados 1 g do solo e adicionados 10 mL de ácido nítrico perclórico (HNO₃/HClO₄), na proporção 3:1. Os recipientes foram levados à chapa quente para aquecimento até evaporação completa. Retiraram-se as amostras da chapa para esfriá-las. Adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico (HCl) a cada amostra e novamente aqueceram-se os recipientes na chapa, até que a solução se tornasse límpida. Refere-se que o ácido clorídrico teve a função de “lavar” as paredes do recipiente, garantindo que não ficassem metais retidos nas mesmas. Após o esfriamento das amostras, a suspensão foi transferida para balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com água destilada e, após decantação do solo, fez-se a retirada da solução sobrenadante, que foi levada para leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.

Na primeira extração, as concentrações do elemento químico analisado (mg/L) foram determinadas utilizando-se a equação 6-1, onde se supõe que as densidades das solução extratora e da água são iguais.

$$c' = c_m \left(\frac{V_{sol} + V_w}{V_w} \right) \quad (6-1)$$

Nesta equação, $\left(\frac{V_{sol} + V_w}{V_w} \right)$ é o fator de diluição, c_m é a concentração medida;

V_{sol} é o volume da solução extratora adicionado ao tubo de centrífuga; e V_w é o volume de água presente na porção do solo centrifugado.

Nas outras três extrações, o cálculo das concentrações (mg.kg^{-1}) processou-se através da equação 6-2.

$$c' = c_m \left(\frac{v_{\text{sol}} + v_w}{m_{\text{TFSA}}} \right) \quad (6-2)$$

Nesta equação, c_m é a concentração medida, em mg/L , ($v_{\text{sol}} + v_w$) é o volume de solução adicionada mais volume presente no solo, em litros, e m_{TFSA} é a massa seca de solo utilizada, em quilos.

6.4. Resultados

6.4.1. Parâmetros eletrocínéticos

A Tabela 6-2 apresenta parâmetros geotécnicos dos solos em estudo obtidos antes e após a realização dos ensaios de descontaminação via eletrosmose.

Tabela 6-2. Parâmetros geotécnicos dos ensaios de descontaminação eletrosmótica realizados: teor de umidade inicial (W_0); teor de umidade final (W_f); grau de saturação inicial (Sr_i); grau de saturação final (Sr_f); coeficiente de condutividade eletrosmótica após estabilização de fluxo (k_e estabilizado)

| Solo | Tempo de incubação [dias] | Duração (horas) | W_0 (%) | w_f (%) | Sr_i | Sr_f | K_e estabilizado [$\text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$] |
|------|---------------------------|-----------------|-----------|-----------|--------|--------|--|
| 1 | 1 | 215,20 | 29,95 | 34,33 | 86,89 | 98,63 | $7,404 \times 10^{-7}$ |
| | 10 | 219,75 | 29,95 | 32,86 | 87,19 | 97,16 | $12,043 \times 10^{-7}$ |
| | 20 | 217,12 | 29,95 | 36,31 | 86,97 | 100,00 | $10,918 \times 10^{-7}$ |
| 2 | 1 | 217,17 | 21,21 | 24,35 | 78,75 | 93,68 | $50,093 \times 10^{-7}$ |
| | 10 | 218,93 | 21,21 | 25,17 | 80,89 | 96,04 | $38,147 \times 10^{-7}$ |
| | 20 | 220,48 | 21,21 | 24,35 | 78,67 | 94,32 | $44,434 \times 10^{-7}$ |
| 3 | 1 | 217,32 | 37,19 | 42,22 | 86,99 | 97,74 | $21,268 \times 10^{-7}$ |
| | 10 | 217,54 | 37,19 | 43,34 | 86,84 | 98,61 | $40,711 \times 10^{-7}$ |
| | 20 | 216,78 | 36,51 | 41,39 | 86,43 | 95,39 | $29,919 \times 10^{-7}$ |

Em todos os ensaios de descontaminação realizados, o comportamento dos parâmetros de ensaio foi, em geral, similar, observando-se que corrente elétrica

apresentou comportamento decrescente com o tempo e o fluxo eletrosmótico teve um comportamento crescente no começo, tendendo a uma estabilização ao final do processo. No entanto, os solos 1 e 3, argilosos, mas de comportamentos geotécnicos e classificações pedológicas diferentes, apresentaram fluxo reverso, no sentido cátodo-ânodo. A principal explicação para esse fato fundamenta-se no comportamento do seu parâmetro eletroquímico denominado Ponto de Carga Zero (PCZ).

O PCZ de um solo pode ser definido como o valor de pH em que a sua rede de carga da superfície é zero, ou seja, é um valor característico de pH em que a quantidade de cargas positivas presentes é igual à quantidade de cargas negativas (FONTES et al., 2001). Segundo Yang (1998), se o pH do solo está acima do PCZ, predominam cargas superficiais negativas, fazendo com que o mesmo esteja mais propenso à troca catiônica, implicando em um fluxo eletrosmótico no sentido normal. Entretanto, se o pH do solo está abaixo do seu PCZ, predominam cargas superficiais positivas, fazendo com que o mesmo apresente troca aniônica, implicando em um fluxo eletrosmótico reverso.

Normalmente, a primeira situação ($\text{pH} > \text{PCZ}$) é o caso da maior parte dos solos de regiões temperadas, observando-se a ocorrência de fluxo eletrosmótico do anodo para o catodo. No entanto, em regiões com alto grau de intemperização, ou seja, em regiões de clima tropical, como o Brasil, podem-se vivenciar situações em que os solos apresentam valores de pH abaixo daqueles dos seus PCZ. Isso ocorre, por exemplo, em solos do horizonte B ou horizontes mais superficiais, devido à absorção química de matéria orgânica, ou, mais provavelmente, à presença de óxidos de ferro e alumínio, em especial goethita, hematita e gibbsita, que são minerais que favorecem o aumento do PCZ dos solos. A situação muda mais ainda quando se acrescenta algum elemento químico ao solo, em especial um metal, pois ele tende a interagir e ser adsorvido especificamente pelos minerais argilosos do solo, fazendo com que se aumente o número de cargas positivas e, por consequência, o PCZ. Assim, em solos tropicais, o fluxo eletrosmótico pode ocorrer no sentido catodo-anodo ou reverso, como se observou nos ensaios eletrosmóticos realizados nos solos 1 e 3 do presente trabalho.

6.4.2. Descontaminação via Fenômenos Eletrocinéticos

Durante a realização dos ensaios de descontaminação eletrosmótica para dada tempo de incubação (1, 10 e 20 dias), os líquidos presentes nos compartimentos do ânodo e do cátodo foram recolhidos de três em três dias, para se determinar a quantidade de cádmio que migrava durante os ensaios. Determinaram-se, também, os valores de pH dos solos em cada seção dos corpos-de-prova empregados, antes e após a realização dos ensaios de descontaminação. As Figuras 6-2, 6-3 e 6-4 mostram esses resultados, respectivamente, para os solos 1, 2 e 3.

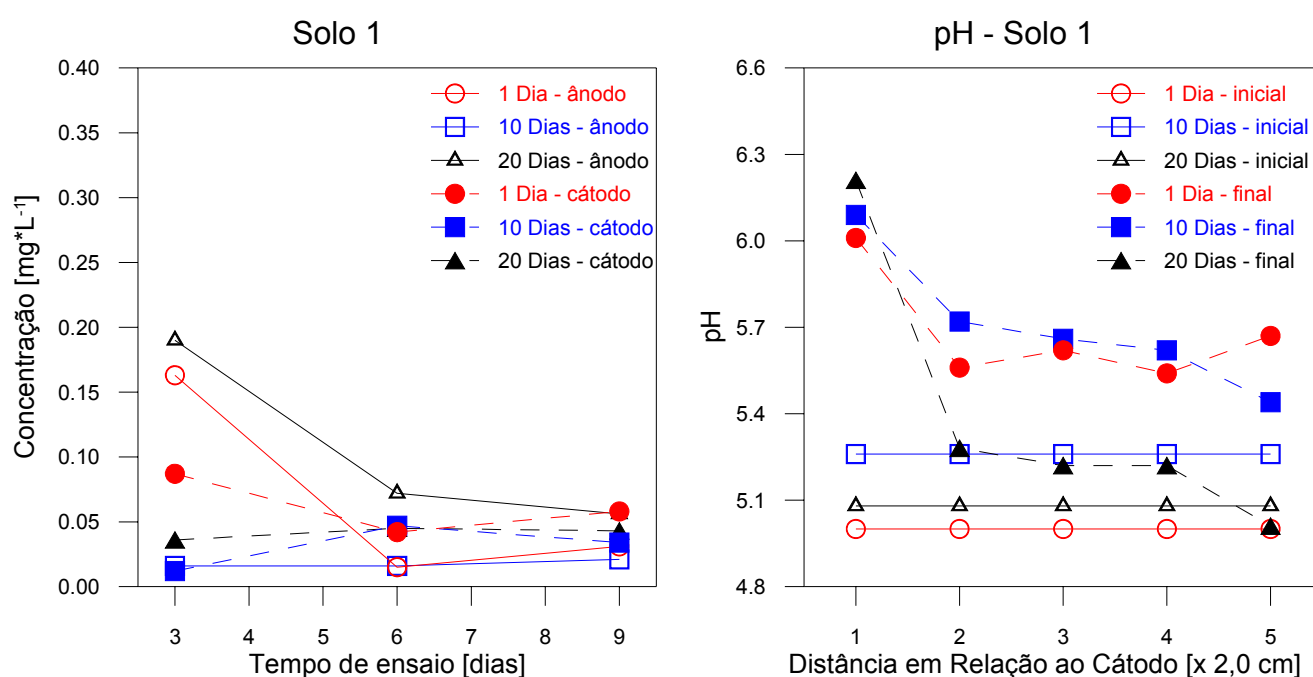


Figura 6-2. Concentrações de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para diferentes tempos de incubação, e valores de pH determinados nos corpos-de-prova antes e após a realização dos ensaios de descontaminação no solo 1.

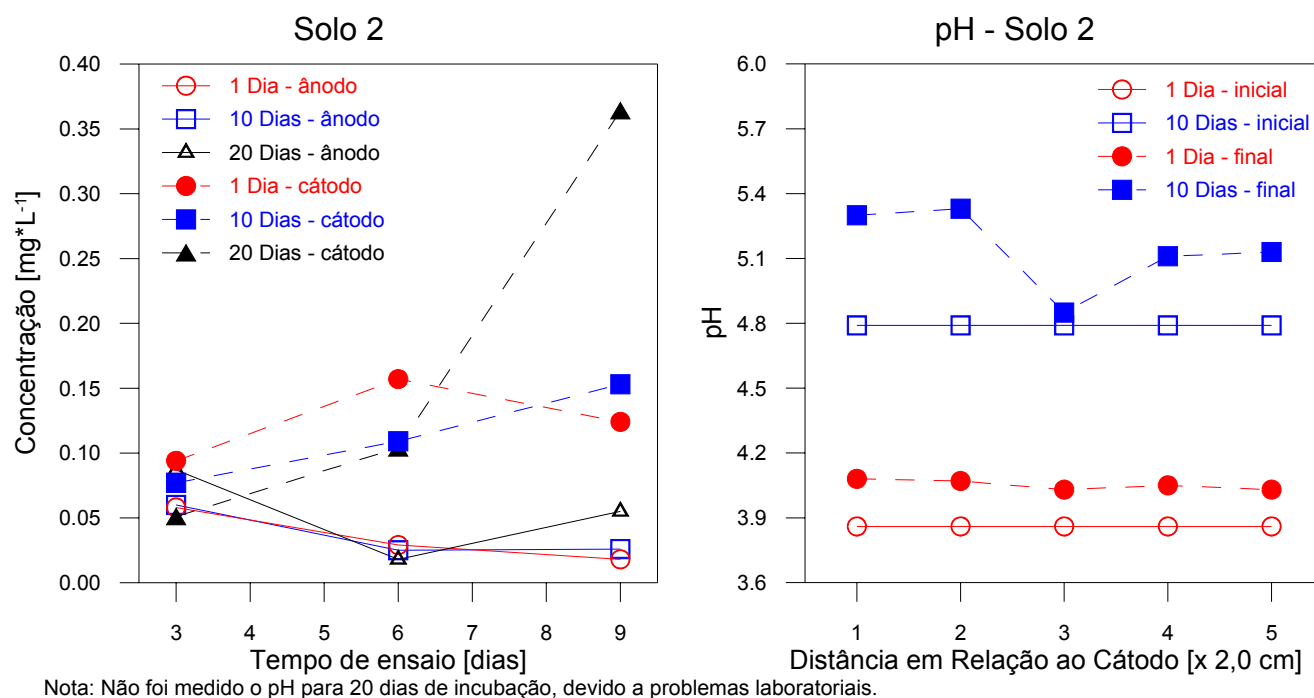


Figura 6-3. Concentrações de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para diferentes tempos de incubação, e valores de pH determinados nos corpos-de-prova antes e após a realização dos ensaios de descontaminação no solo 2.

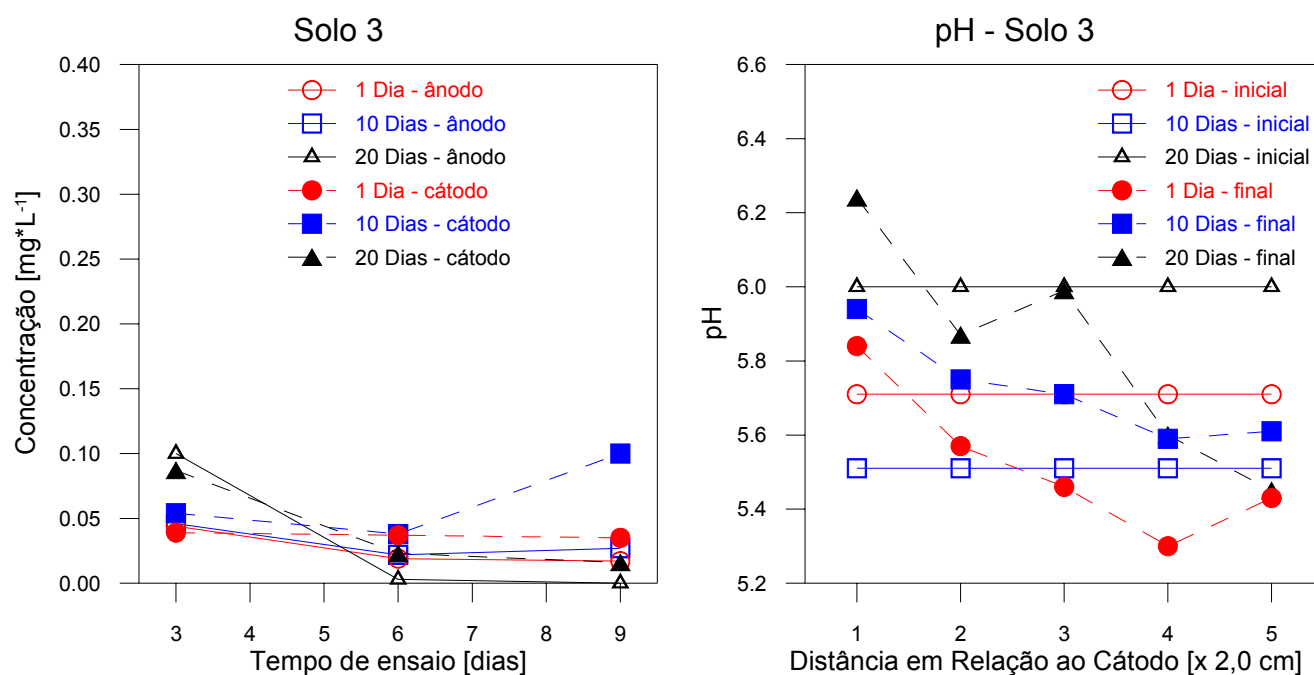


Figura 6-4. Concentrações de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para diferentes tempos de incubação, e valores de pH determinados nos corpos-de-prova antes e após a realização dos ensaios de descontaminação no solo 3.

Em linhas gerais, nos solos 1 e 3, ambos de textura argilosa e com pH abaixo do PCZ, portanto exibindo fluxo reverso, pode-se observar que as concentrações de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo decresceram com o tempo de ensaio e as concentrações de cádmio no compartimento do ânodo, nos três primeiros dias de ensaio, eram maiores que aquelas no compartimento do cátodo, sendo que a partir desse tempo observou-se comportamento oposto. Mas, para o solo 2, de textura arenosa e com pH acima do PCZ, as concentrações de cádmio no compartimento do ânodo diminuíram com o tempo, como nos solos anteriores, mas no compartimento do cátodo aumentaram com o tempo.

Com relação ao pH dos solos medidos antes e após a realização dos ensaios de descontaminação, observou-se que o pH ao final do ensaio, para os solos 1 e 3, apresentou comportamento crescente no sentido ânodo-cátodo ficando em conformidade com dados da literatura especializada (YANG et al., 1998). Além disso, observou-se que, em linhas gerais, os valores de pH determinados após a realização dos ensaios de descontaminação ficaram acima dos valores iniciais de pH, mais precisamente para o solo 1.

Nas situações de fluxo normal, isto é no sentido ânodo-cátodo, é comum que o pH do solo decresça nas proximidades do ânodo e aumente nas proximidades do cátodo, devido ao potencial elétrico induzido e à eletrólise da água que se processa nos eletrodos. Com isso, nas situações de fluxo direto, os íons H^+ gerados nas proximidades do ânodo migram na direção do cátodo (eletrodo negativo) e os íons OH^- gerados nas proximidades do cátodo migram para o ânodo (eletrodo positivo), fazendo com que o pH atinja valores baixos no ânodo, e alto no cátodo. Segundo Reddy et al. (2001), essa distribuição diferenciada do pH no corpo-de-prova leva a que se processem modificações profundas e diversas na distribuição e migração do contaminante no solo durante um processo de descontaminação.

6.4.3. Análise de Extração Seqüencial

Nas Figuras 6-5 a 6-7 apresentam-se os resultados obtidos com a extração seqüencial, antes e após a realização dos ensaios de descontaminação eletrosmótica realizados nos solos, considerando-se os tempos de incubação estudados e as distâncias das seções dos corpos-de-prova em relação ao cátodo.

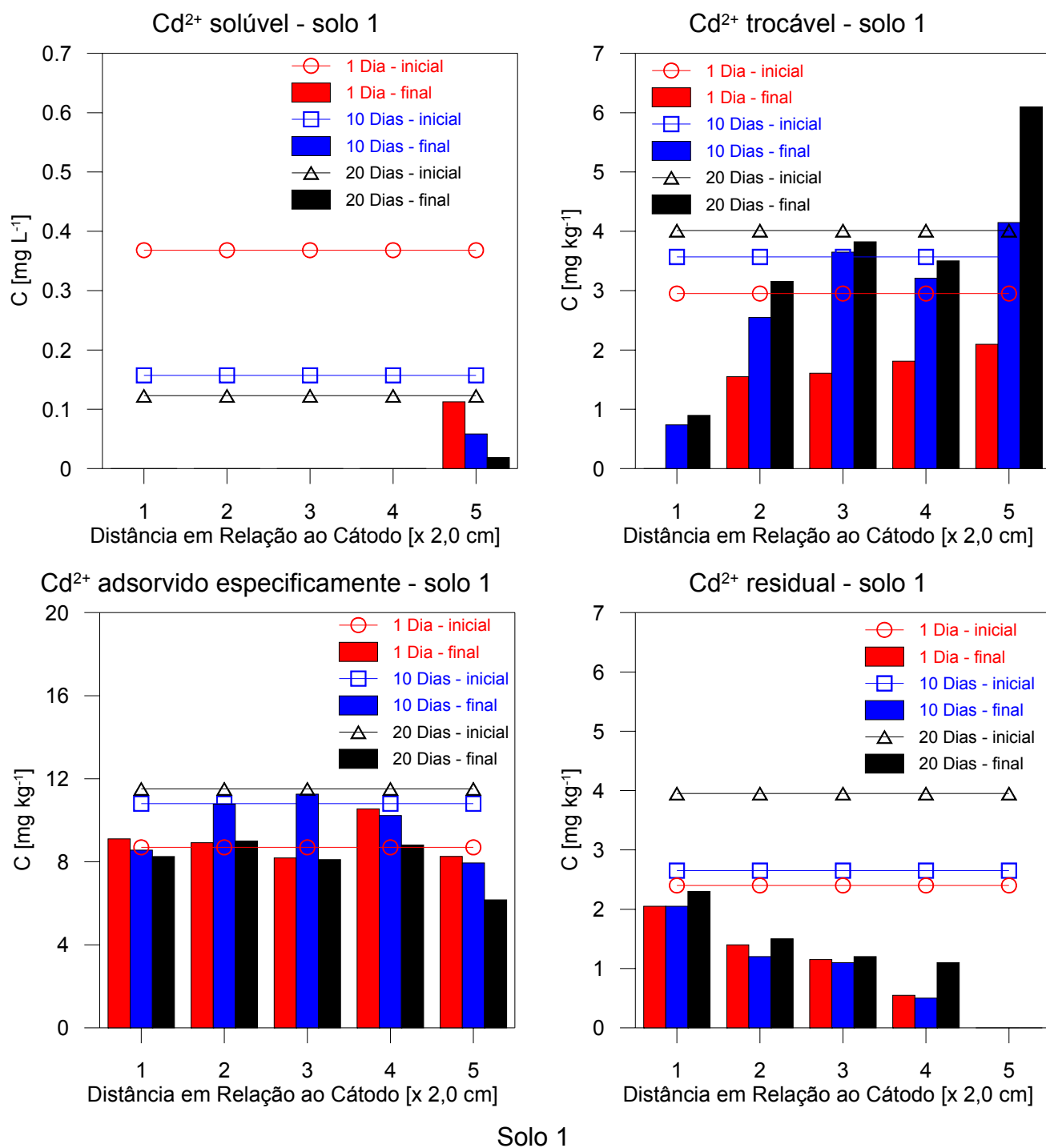
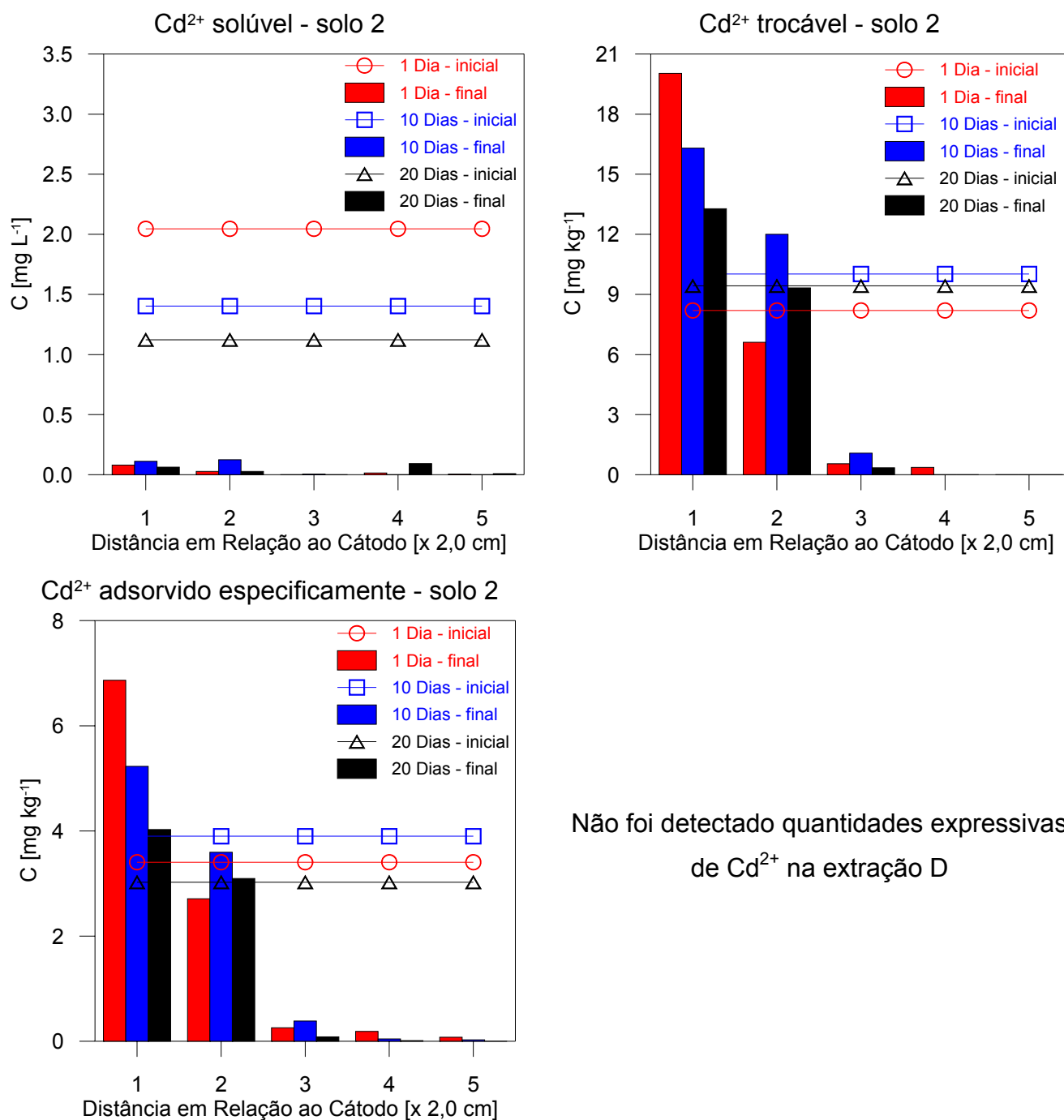


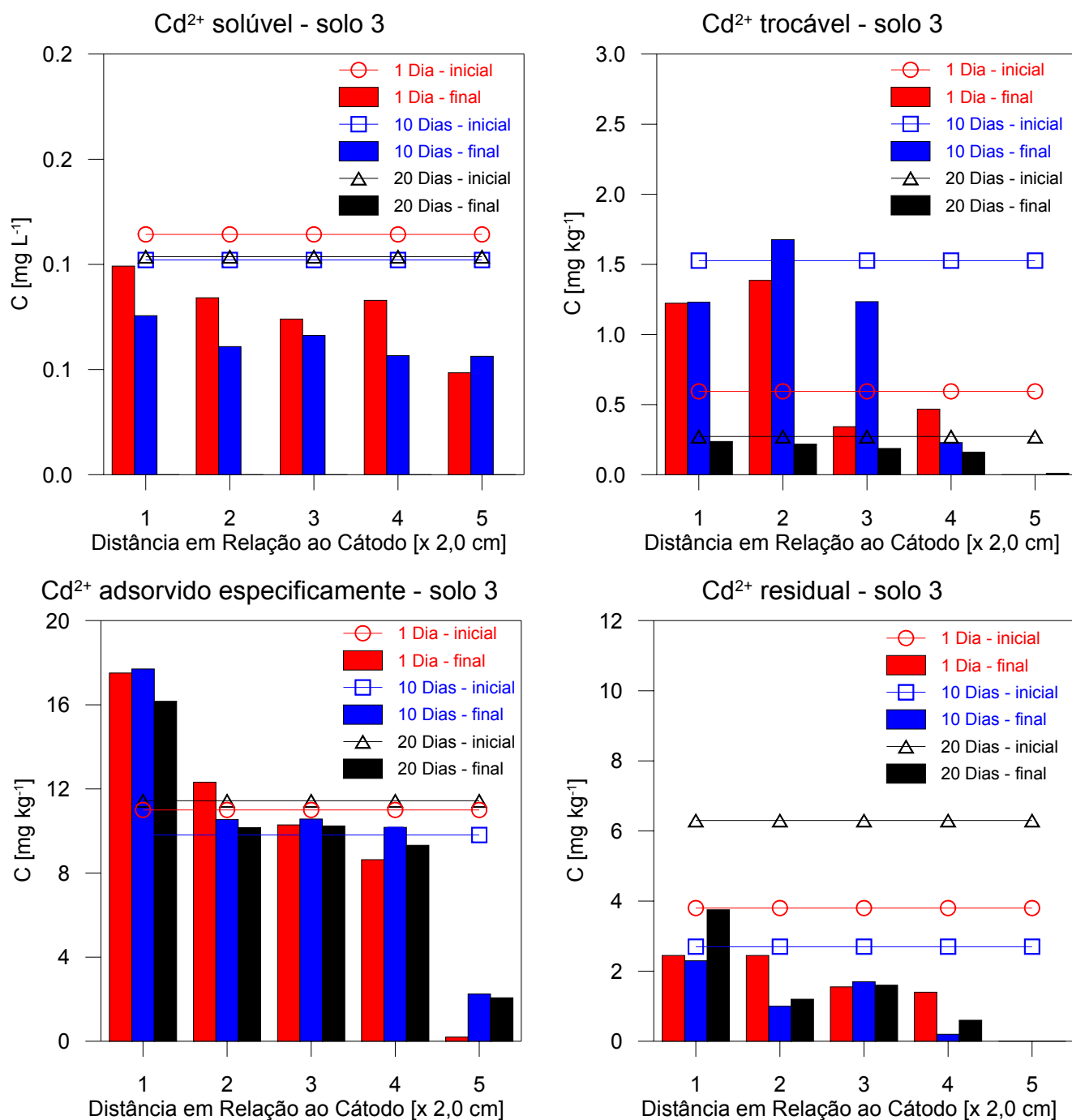
Figura 6-5. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após a realização dos ensaios de descontaminação realizados no solo 1, considerando-se os tempos de incubação estudados e as distâncias das seções dos corpos-de-prova em relação ao cátodo.



Não foi detectado quantidades expressivas de Cd²⁺ na extração D

Solo 2

Figura 6-6. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após a realização dos ensaios de descontaminação realizados no solo 2, considerando-se os tempos de incubação estudados e as distâncias das seções dos corpos-de-prova em relação ao cátodo.



Solo 3

Figura 6-7. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após a realização dos ensaios de descontaminação realizados no solo 3, considerando-se os tempos de incubação estudados e as distâncias das seções dos corpos-de-prova em relação ao cátodo.

As Figuras 6-5 a 6-7 ilustram, para todos os solos, que a atividade de íons cádmio no início do ensaio e em todas as formas extraídas, praticamente, não sofreu alteração com o tempo de incubação. O solo 3 apresentou algumas discrepâncias de

valores iniciais, quando se variou o tempo de incubação, principalmente, na extração B, ou fração atraída eletrostaticamente; mas, no geral, a atividade desses íons antes dos ensaios de descontaminação não se alterou de forma considerável em todas as quatro extrações. No entanto, com relação à quantidade final, que é aquela retida no solo após a realização do ensaio de descontaminação, observou-se que ela variou de forma expressiva com o tempo de incubação.

Para o solo 1, de comportamento geotécnico laterítico, o contaminante migrou no sentido cátodo-ânodo, ou seja, do pólo negativo para o pólo positivo, pois em todos os períodos de incubação e também no estado natural se observou o caso de valores de pH menores do que os de PCZ, condição esta que favoreceu a ocorrência de adsorção aniônica. Notou-se, também, que à medida que se aumentava o tempo de incubação, retirava-se mais contaminante do solo, em especial nas extrações A, C e D. No caso da extração B, que é a fração atraída eletrostaticamente pela fase coloidal do solo, ocorreu o inverso, ou seja, a quantidade extraída decresceu com o aumento do tempo de incubação. Uma possível explicação para esse comportamento é que, com o aumento do tempo de incubação, a fração fortemente adsorvida ficou atraída pelos colóides do solo com menos força, fazendo com que os metais na mesma fossem mais desorvidos com a aplicação do potencial elétrico, ficando mais na forma eletrostática, o que fez com o seu quantitativo aumentasse e ficasse em quantidade tal que não pode ser retirada nos tempos empregados. Essa visão pode ser comprovada, considerando-se o fato de que o pH do solo, em linhas gerais, aumentou com o aumento do tempo de incubação, crescendo, assim, a quantidade de cargas negativas e fazendo com que a atração eletrostática entre os íons contaminantes (cátions) aumentasse. Conseqüentemente, ocorreu no solo um acréscimo da fração atraída eletrostaticamente. Logo, a tendência foi que, com o acréscimo do tempo de incubação, as reações do solo e a aplicação da diferença de potencial elétrico fizessem com que os íons cádmio ficassem menos fortemente adsorvidos e mais atraídos eletrostaticamente pelos colóides do solo. Logo, observou-se que parte do metal que estava fortemente adsorvido ter ficado mais fracamente adsorvido, devido ao potencial elétrico aplicado, fazendo com que acumulasse os metais nessa fração. Uma possível solução para diminuir essa fração no solo seria aumentar o tempo de aplicação da técnica

Para o solo 2, de comportamento geotécnico não laterítico, o contaminante migrou no sentido anodo-cátodo, ou seja, do pólo positivo para o negativo, haja vista

que em todos os tempos de incubação e também no estado natural se observaram valores de pH maiores do que os de PCZ, o que favoreceu a ocorrência de reações de troca catiônica. Além disso, também, para esse solo notou-se que a eficiência da descontaminação cresceu com o aumento do tempo de incubação, em todas as frações da extração seqüencial, o que pode estar associado ao fato de que o solo 2 apresenta textura mais arenosa e apresenta pouca quantidade de óxidos de ferro e de alumínio, que são os principais minerais responsáveis pela adsorção de cátions. No entanto, quando se passou de 10 para 20 dias de tempo de incubação, as diferenças não foram tão significativas. Assim, os resultados obtidos indicam que fatores químicos e mineralógicos do solo 2, bem como o tempo de incubação, não influenciaram de forma significativa o seu processo de descontaminação eletrosmótica.

Com relação ao solo 3, argiloso e de comportamento não laterítico, ocorreu o fluxo dos contaminantes no sentido anodo-catodo, o que se justifica pelo fato de que ele apresenta relações de pH e PCZ similares ao que se observou no caso do solo 1, o que, se por um lado ressalta a importância dos parâmetros eletroquímicos no processo, relega ao segundo plano a influência da classificação geotécnica no processo. Notou-se, também, que o aumento do tempo de incubação levou a que ocorresse aumento na quantidade extraída de cádmio, em todas as frações da extração seqüencial, sendo possível inferir que a ocorreu diminuição da fração atraída eletrostaticamente e aumento da fração fortemente adsorvida com o crescimento do tempo de incubação, tanto antes quanto depois do processo de remediação. Uma possível explicação para isso pode estar no fato desse solo apresentar maior quantidade de óxidos de ferro que os solos 1 e 2, em especial na forma de goethita, o que favorece fenômenos de adsorção específica de cátions com o tempo.

Para se analisar com mais precisão a quantidade extraída de cádmio em cada extrator da extração seqüencial, fez-se comparação das áreas inicial e final, localizadas abaixo da curva *Concentração versus Distância do Cátodo* obtida em cada extração. Com isso, pode-se comprovar e precisar os comentários feitos anteriormente. Na Tabela 6-3 apresenta-se o resultado final da quantidade de cádmio retirada em cada extração, em comparação com a quantidade inicial, em porcentagem.

Tabela 6-3. Porcentagem de cádmio removida pelo processo eletrocínético em cada etapa da extração seqüencial, para os três solos analisados

| % de cádmio removida durante o processo eletrocínético em cada etapa da extração seqüencial | | | | | |
|---|---------------------------|---------|----------|---------------------------|----------|
| Solo | Tempo de incubação [dias] | Solúvel | Trocável | Adsorvido especificamente | Residual |
| Solo 1 | 1 | 93,89 | 52,13 | -3,57 | 57,08 |
| | 10 | 92,59 | 19,92 | 9,70 | 63,40 |
| | 20 | 96,98 | 12,91 | 29,94 | 69,11 |
| Solo 2 | 1 | 98,76 | 32,77 | 40,68 | 100,00 |
| | 10 | 96,57 | 41,37 | 52,39 | 100,00 |
| | 20 | 96,59 | 51,32 | 52,28 | 100,00 |
| Solo 3 | 1 | 31,96 | -15,12 | 10,98 | 58,68 |
| | 10 | 38,16 | 42,75 | -4,46 | 61,48 |
| | 20 | 100,00 | 40,37 | 16,18 | 77,30 |

Os valores de porcentagens negativas encontradas nos solos 1 e 3 podem ser explicados pelo fato de ter ficado mais contaminante naquela fração no final do ensaio do que antes. No entanto, isso não significa que não houve descontaminação, pois as outras frações resultaram positivas e altas, superando a fração negativa da outra extração. Quando a fração negativa ocorreu na etapa B, aventa-se a possibilidade de acúmulo desta fração com a aplicação da diferença de potencial, devido à grande quantidade extraída na fração C. Mas, quando a fração negativa ocorreu na etapa C, isto pode se dever ao fato de que uma parte da fração D ou da fração B ficou mais fortemente adsorvida. No entanto, embora o comportamento do solo 3 fosse um pouco diferente daquele observado para os solos 1 e 2, as considerações anteriores corroboram o que se apresentou na Tabela 6-3.

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 6-5 a 6-7 e na Tabela 6-3 e considerando os tempos de incubação de estudados, é possível concluir que: (i) para os solos 1 e 3, ambos argilosos, o tempo de incubação de 20 dias resultou ser o melhor para a realização dos ensaios de descontaminação eletrosmótica; (ii) para o solo 2, de textura predominantemente arenosa, os resultados de descontaminação foram relativamente próximos em todos os tempos de incubação, em especial para

os 10 e a 20 dias, podendo-se destacar o tempo de incubação de 10 dias como o mais adequado para a realização de ensaios de descontaminação eletrosmótica.

6.5. Conclusões

Com a análise dos resultados obtidos nesse trabalho, chegou-se às seguintes conclusões:

- o PCZ dos solos teve influencia marcante nos fenômenos de migração do cádmio com a aplicação da diferença de potencial elétrico, em especial para os solos 1 e 3;
- os solos 1 e 3 apresentaram fluxo eletrosmótico reverso, no sentido cátodo-ânodo e o solo 2 apresentou fluxo normal, no sentido ânodo-cátodo. Provavelmente pelo fato do pH estar acima do seu PCZ.
- com relação à migração de cádmio com a aplicação da diferença de potencial elétrico, observou-se migração de cádmio no sentido do fluxo eletrosmótico, com exceção do solo 2, em que se observou migração do contaminante no sentido ânodo-cátodo
- nos solos analisados, em geral, os valores de pH determinados após a realização dos ensaios de descontaminação ficaram acima daqueles de pH iniciais, observando-se o seu aumento no sentido ânodo-cátodo, relacionando-se esse comportamento à ocorrência de fenômenos de eletrólise da água durante o processo, ocorrendo acidificação do ânodo, devido a produção de íons hidrogênio, e formação de hidroxilas no cátodo;
- o solo 1 apresentou grande quantidade de cádmio retida na fração fracamente adsorvida ou atraída eletrostaticamente;
- o solo 2, de textura predominantemente arenosa e baixos teores de óxidos de ferro e alumínio, apresentou os melhores resultados referentes a descontaminação de cádmio em solução ou na forma trocável;
- o solo 3, de textura argilosa, apresentou frações negativas na extração seqüencial, exibindo, no entanto, os resultados mais marcantes no processo de descontaminação, comprovando que a química de superfície e a mineralogia dos solos são fatores influentes na remediação eletrosmótica; e

- considerando os tempos de incubação estudados nos ensaios de descontaminação eletrosmótica, o período de 10 dias resultou ser o mais adequado para o solo 2 e o de 20 dias para os solos 1 e 3.

Referências bibliográficas

- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N., Principles of Electrokinetic Remediation, **Environmental Science and Technology**, 1993.
- ACAR, Y. B., ALSHAWABKEH, A. N., Electrokinetic remediation I: Pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite, **ASCE Journal of Geotechnical Engineering**, 122, 173 – 185, 1996.
- ADRIANO, D. C., Trace Elements in the Terrestrial Environment, **Springer-Verlag**, p. 7 – 14, 1986.
- ALSHAWABKEH, A. N.; YEUNG, A. T.; BRICKA, M. R. Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction, **Journal of Environmental Engineering**, January, 9 p., 1999.
- AZEVEDO, M. A., **Contribuição à Caracterização Geotécnica de Solos de Viçosa**, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Tese de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil, 174p, 1999.
- CETESB/SP – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**, São Paulo – SP, 232 p, 2001.
- CHANG, J-H.; LIAO, Y-C., The effect of critical operational parameters on the circulation-enhanced electrokinetics, **Journal of Hazardous Materials**, B129, 186 – 193, 2006.
- DAMASCENO, V. M., **Condutividade Eletrosmótica e Descontaminação de um Solo de Comportamento Laterítico da Zona da Mata Norte de Minas Gerais via Fenômenos Eletrocínéticos**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil, 81 p, 2003.
- DARMAWAN, S.; WADA, S. I., Kinetics of Speciation of Cu, Pb and Zn Loaded to Soils that Differ in Cation Exchange Composition at Low Moisture Content, **Commun. Soil Science Plant Anal.** 30, 2362 – 2375, 1999.

- DARMAWAN, S.; WADA, S. I., Effect of Clay Mineralogy on the Feasibility of Electrokinetic Soil Decontamination Technology, **Applied Clay Science**, 20, 283 – 293, 2002.
- DNIT - DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRA-ESTRUTURA DE TRANSPORTES, **Manual de Pavimentação**. Diretoria de Planejamento e Pesquisa, Coordenação Geral de Estudos e Pesquisa, Instituto de Pesquisas Rodoviárias, IPR - Publicação 719. Rio de Janeiro, RJ, 274 p, 2006.
- EGREJA FILHO, F. B., **Extração Seqüencial de Metais Pesados em Solos Altamente Intemperizados: Utilização de Componentes – Modelo e Planejamento com Misturas Ternárias na Otimização do Método**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, Tese de doutorado – Departamento de Solos, 287 p, 2000.
- FERGUSON, J. E., The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, **Oxford: Pergamon Press**, 614p, 1989.
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G., Eletroquímica das Partículas Coloidais e sua Relação com a Mineralogia de Solos Altamente Intemperizados, **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.
- GRUNDL, T.; REESE, C., Laboratory Study of Electrokinetic Effects in Complex Natural Sediments, **Journal of Hazardous Materials**, 55, 187 – 201, 1997.
- HSU, C., **Electrokinetic Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils**, PhD dissertation, Dep. of Civil Engineering, Texas A&M University, College Station, Texas, 1997.
- KIM, S.; KIM, K.; STÜBEN, D., Evaluation of Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Tailing Soils, **Journal of Environmental Engineering**, August, p. 705 – 715, 2002.
- KIM, S.; MOON, S.; KIM, K., Removal of Heavy Metals from Soils Using Enhanced Electrokinetic Soil Processing, **Kluwer Academic Publishers, Water, Air, and Soil Pollution 125**, p. 259 – 272, 2001.
- LANGEMAN, R.; POOL, W.; SEFFINGA, G., Electro-Reclamation in Theory and Practice, **U. S. Environmental Protection Agency**, Washington, D.C., p. 57-76, 1989.
- LEE, J. D., **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 452p, 1991.

- MITCHELL, J. K., **Fundamentals of Soil Behavior**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd ed., 437 p, 1993.
- NASCENTES, R., **Estudo da Mobilidade de Metais Pesados em um Solo Residual Compactado**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Civil, 153 p, 2006.
- NOGAMI, J.S. & VILLIBOR, D.F., **Pavimentação de Baixo Custo com Solos Lateríticos**. São Paulo: Vilibor, 213 p, 1995.
- OLIVEIRA, R. C., **Avaliação do Movimento de Cádmio, Chumbo e Zinco em Solo Tratado com Resíduo-Calcário**, Tese de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Agronomia à Universidade Federal de Lavras – UFLA, 94 p, 2003.
- PUPPALA, S.; ALSHAWABKEH, A. N.; ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; BRICKA, M. R., Enhanced Electrokinetic Remediation of High Sorption Capacity Soils, **Journal of Hazardous Materials**, p. 203-220, 1997.
- REDDY, K. R.; PARUPUDI, U. S., Removal of Chromium, Nickel and Cadmium from Clays by In-Situ Electrokinetic Remediation, **Journal of Soil Contamination**, 6, 391 – 407, 1997.
- REDDY, K. R.; XU, C. Y.; CHINTHAMREDDY, S., Assessment of Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Soils by Sequential Extraction Analysis, **Journal of Hazardous Materials**, 84, 279 – 296, 2001.
- SHAPIRO, A. P.; PROBSTEIN, R. F., Removal of Contaminants from Saturated Clays by Electroosmosis, **Environmental Science and Technology**, 1993.
- SHAPIRO, A. P.; RENAUD, P. C.; PROBSTEIN, R. F., In-Situ Extraction of Contaminantes from Hazardous Waste Site by Electroosmosis, **Solid/Liquid Separation: Waste management and productivity enhancement**, H. S. Muralidhara, ed., Battelle, Columbus, Ohio, p. 346-356, 1989.
- SOUZA, M. V., **Transporte Eletrocinético de Gasolina e Óleo Através de um Solo Residual Gnáissico e Borra de Petróleo da Bacia de Campos**, Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio, 2002.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, **Anal. Chem.**, 51, 844 – 851, 1979.

- TRINDADE, T. P., **Estudo de Solos Tropicais Estabilizados Quimicamente com Vistas à Aplicação em Estradas e Obras Geotécnicas de Caráter Ambiental**, Exame de Qualificação para obtenção de Título de Doutor, Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa, 207 p., 2004.
- VARGAS, M., **Introdução à Mecânica dos Solos**. São Paulo, Editora Universidade de São Paulo, 1977.
- YANG, G. C.; LIN, S-L., Removal of Lead from a Silt Loam Soil by Electrokinetic Remediation, **Journal of Hazardous Materials**, 58, 285 – 299, 15 p, 1998.
- YEUNG, A. T.; HSU, C.; MENON, R. M., EDTA-Enhanced Electrokinetic Extraction of Lead, **Journal of Geotechnical Engineering, ASCE**, p. 666-673, 1996.
- YEUNG, A. T.; HSU, C.; MENON, R. M., Physicochemical Soil-Contaminant Interactions During Electrokinetics Extraction, **Journal of Hazardous Materials**, p. 221-237, 1997.

7. EFEITO DA DIFERENÇA DE POTENCIAL ELÉTRICO NA DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS TROPICAIS VIA FENÔMENOS ELETROCINÉTICOS

Resumo: O emprego de fenômenos eletrocinéticos tem-se mostrado uma técnica efetiva para o tratamento de solos contaminados por diferentes poluentes, tais como elementos-traço, compostos orgânicos e rejeitos de radionuclídeos e/ou mineração. No entanto, há aspectos práticos que devem ser considerados de forma criteriosa, antes de se aplicar a técnica de remediação eletrocinética in-situ, que são: tipo de solo; tipo, concentração e mistura de contaminantes; nível de corrente e diferença de potencial elétrico aplicado; efluente químico; tipo, configuração e espaçamento dos eletrodos; e, consumo de energia. Dentre esses aspectos, destaca-se que o estudo da influência da diferença de potencial elétrico aplicado (ddp) no processo de remediação tem sido pouco considerado na literatura técnica especializada, em especial no que se refere ao comportamento de solos tropicais. Aborda-se, no presente trabalho, a influência da ddp no tratamento eletrocinético de três solos da Zona da Mata Norte de Minas Gerais, Brasil, contaminados com cádmio, empregando-se a técnica de extração seqüencial para a avaliação quantitativa do processo de remediação. No programa de ensaios de laboratório, trabalhou-se com a aplicação de três ddp diferentes (5, 15 e 30 V) no processo de descontaminação de um solo de comportamento geotécnico laterítico (solo 1), com textura argilo-areno-siltosa, e de dois solos de comportamentos geotécnicos não-lateríticos (solos 2 e 3), estes, respectivamente, de textura areno-silto-argilosa e argilo-silto-arenosa. A análise dos resultados obtidos mostrou que: (i) o coeficiente de condutividade eletrosmótica dos solos não apresentou variação significativa com as ddp aplicadas; (ii) para os solos 1 e 3, a quantidade de cádmio presente nos compartimentos do ânodo e do cátodo decresceu com o tempo de ensaio, e para o solo 2, em especial no compartimento do cátodo, foi observado comportamento inverso; e (iii) quanto maior a ddp aplicada, maior o quantitativo de contaminante extraído dos solos em estudo. Dos resultados obtidos pode-se inferir que aspectos químicos e mineralógicos dos solos, em especial da fração argila dos mesmos, voltaram a ser fatores significativos e influenciadores dos processos eletrocinéticos.

Palavras chave: Diferença de potencial elétrico; Fenômenos eletrocinéticos; Descontaminação de solos.

Abstract: Application of electrokinetic phenomena has been a useful technique for remediation of soils contaminated with different pollutants, such as element-traces, organic composites and radionuclide and/or mining tailings. However, before in situ application of this remediation technique, there are practical aspects that must be considered, as follows: soil type; contaminant type, concentration and admixture; applied electric potential difference; effluent chemistry; electrode type and configuration; and, energy consumption. Amongst these aspects, the study of the influence of the applied electric potential difference (ddp) has been little reported in the specialized technical literature, mainly regarding the behavior of tropical soils. This paper addresses the influence of ddp in the electrokinetic remediation of three soils from the Zona da Mata Norte de Minas Gerais, Brazil, contaminated with cadmium, using the sequential extraction technique for the quantitative evaluation of the process. The laboratory testing program encompassed the application of three different ddp (5, 15 and 30 V) in the process of decontamination of a silty-sandy-clay soil presenting lateritic geotechnical behavior (soil 1), and of remediation of a clayey-silty-sand (soil 2) and of a sandy-silty-clay (soil 3) presenting non-lateritic geotechnical behavior. Analysis of the testing program data supports that: (i) the coefficient of eletrosmotic conductivity of the tested soils did not present significant variation with the applied ddp; (ii) in soils 1 and 3, the amount of cadmium present in the compartments of the anode and the cathode decreased with the testing time, although in soil 2, mainly in the cathode compartment, reverse behavior was observed; and (iii) increase in the applied ddp was responsible for increase in the amount of extractable contaminant.

Keywords: Difference of electric potencial; Electrokinetic phenomena; Decontamination of soils.

7.1. Introdução

O impacto ambiental causado pela adição de elementos-traço ao solo depende, fundamentalmente, de três processos que controlam o destino e a biodisponibilidade

dos metais, como segue (PIERANGELI et al., 2005): (i) remoção dos metais da solução do solo por meio da adsorção pelos seus colóides; (ii) liberação do metal das partículas do solo por dessorção; e (iii) dissolução-precipitação do metal como fase independente da matriz do solo. No entanto, segundo esse autor, a biodisponibilidade dos elementos-traço é função de suas concentrações na solução do solo, que dependem da liberação dos elementos retidos em seus componentes sólidos, por meio da dessorção. Por sua vez, a dessorção depende da força de ligação com que esses elementos são retidos nos colóides do solo, a qual pode ser gerada por ligações eletrostáticas ou por forças coulombianas, resultando na formação de complexos de esfera externa, sendo este um processo facilmente reversível. Mas, outros processos de ligação dos elementos-traço resultam na formação de complexos de esfera interna, de liberação mais lenta e difícil (adsorção específica de cátions).

De acordo com a literatura técnica, os principais fatores que influenciam na adsorção-dessorção de elementos-traço, em especial o cádmio, nos solos são (CHRISTENSEN, 1989; BOEKHOLD et al., 1993; NAIDU et al., 1994; POMBO, 1989; PIERANGELI, 2005): pH; potencial de oxirredução; força iônica; textura; presença de cátions competindo pelos mesmos sítios de adsorção; e teores de matéria orgânica e de óxidos de ferro e alumínio presentes. Dentre todos esses fatores, tem-se dado maior importância ao pH, pelo fato do mesmo exercer influência na própria especiação do metal e em atributos relacionados com a sua adsorção, como o balanço de cargas na superfície dos colóides (CHRISTENSEN, 1989; FILIUS et al., 1998; SALAM & HELMKE, 1998; PIERANGELI, 2005).

Além de influenciar significativamente na ocorrência de fenômenos químicos de um solo, o pH tem importância expressiva, também, na aplicação dos fenômenos eletrocinéticos para a sua descontaminação, destacando-se que a aplicação de uma ddp elétrica ao solo tem alguns efeitos (ACAR et al, 1995), como segue: (i) produz H^+ no compartimento do ânodo, o qual é transportado através do solo e acarreta dessorção dos contaminantes da superfície das partículas do solo; (ii) dá início a eletromigração de espécies livres no meio poroso e aqueles introduzidos nos eletrodos; e (iii) estabelece uma diferença de potencial elétrico (d.d.p.) que pode levar ao bombeamento ou extração de espécies geradas pelos fenômenos eletrocinéticos.

Considerando-se que na literatura técnica especializada há carência de relatos que analisem o efeito da ddp no processo de descontaminação eletrocinética dos solos, em especial dos solos tropicais, aborda-se no presente artigo a influência desta variável na remediação de três solos tropicais contaminados com o elemento-traço cádmio.

7.2. Revisão de Literatura

De acordo com Chang e Liao (2006), os fenômenos eletrocinéticos têm-se mostrado um meio efetivo para a remediação de áreas contaminadas por diferentes poluentes, tais como elementos-traço, compostos orgânicos e rejeitos de radionuclídeos e/ou mineração. Segundo esse autor, aspectos de interesse prático da técnica de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos são, como segue: (i) servem tanto como tecnologia in-situ quanto para estudos de laboratório; (ii) possui alta eficiência na remoção de diferentes contaminantes; (iii) há produção de fluxo eletrosmótico mesmo em solos heterogêneos; (iv) há aplicabilidade em solos contaminados de baixa condutividade hidráulica; (v) exerce alta eficiência econômica; e (vi) pode interagir ou integrar com outras técnicas químicas ou biológicas de remediação. Contudo, embora apresente vantagens, essa técnica de descontaminação dos solos apresenta, também, desvantagens, podendo-se referir, geralmente, à acidificação do ânodo durante o processo, a qual pode ser benéfica porque libera metais do solo, mas, também, à destruição de constituintes do mesmo.

A ocorrência de acidificação do ânodo durante a aplicação dos fenômenos eletrocinéticos no solo é resultado dos fenômenos de eletrólise da água que ocorre no solo durante o processo, resultando em duas situações distintas, como segue: (i) acidificação no ânodo, diminuindo a condutividade eletrosmótica; e (ii) alcalinização no cátodo, o que pode causar precipitação e/ou deposição de minerais, tais como carbonatos e hidróxidos. Nesse sentido, é comum recomendar-se utilizar eletrodos neutros, como grafite, platina, entre outros, de modo a se minimizar a ocorrência de decomposição, o que pode, porém, influenciar os resultados do processo de descontaminação. Hunter (1981) destaca, também, que pode ocorrer um decréscimo do coeficiente de condutividade eletrosmótica com a queda do pH, devido à redução correspondente do potencial Zeta, gerando sucção no compartimento do cátodo.

Outros estudos a respeito do efeito do pH na absorção de metais pesados (HARTER, 1983; YOUNG et al., 1990) mostram que valores elevados de pH ($\text{pH} > 7$) podem levar à ocorrência de quedas na taxa de descontaminação dos solos, devido à precipitação desses metais, com solubilização limitada de seus hidróxidos. Contudo, por outro lado, Pourbaix (1974) nota que o chumbo e outros metais, como o zinco, por exemplo, se existentes em concentrações na solução que aumentem o pH, podem formar complexos carregados negativamente que diminuem as suas adsorções pelos minerais argilosos do solo.

Segundo Chan e Lynch (2002), no caso de solos contaminados com elementos-traco, a precipitação se torna um problema persistente no processo eletrocinético, pois com um campo elétrico aplicado à massa de solo, íons metálicos são, comumente, atraídos no sentido do cátodo, onde se tem uma zona de valores de pH elevados. Estudos prévios revelam que íons metálicos originados de precipitados, tais como os hidróxidos, em regiões de pH elevado, bloqueiam os poros do solo e impedem o fluxo eletrocinético de partículas, íons e água. Como resultado, essa é a maior causa da queda contínua de corrente elétrica passando através do solo e, por fim, limita a eficiência do processo de remediação eletrocinética. Portanto, em trabalhos de descontaminação de solos é de interesse monitorar a variação do pH no processo.

Segundo Acar et al. (1993), dentre outros fatores que influenciam o transporte de contaminantes em um solo, a aplicação de uma corrente elétrica contínua na sua massa sólida gera um campo elétrico que causa migração iônica. Os íons no solo estão presentes na sua dupla camada difusa e na forma de íons livre na sua água livre, fazendo com que o mesmo conduza, por migração, os íons para os eletrodos com cargas opostas. Sabe-se que a condutividade volumétrica de um solo é dependente diretamente da concentração e da mobilidade dos seus íons, sendo que para uma condição de corrente elétrica constante, o gradiente elétrico gerado é função da sua condutividade eletrosmótica. Assim, aumentando-se a condutividade há diminuição na ddp aplicada e, conseqüentemente, no fluxo eletrosmótico.

Com relação ao transporte de contaminantes no solo, Alshawabkeh et al. (1999) citam alguns aspectos práticos que devem ser considerados de modo criterioso, antes de se aplicar de forma bem sucedida a técnica de remediação eletrocinética in-situ, como segue:

- tipo de solo: Mitchell (1993) mostrou que o tipo de solo não apresenta limitação significativa para o uso da técnica de remediação eletrocinética. Entretanto, a vazão de transporte de contaminantes e a eficiência da técnica dependem, significativamente, do tipo de solo e variáveis ambientais, pois solos com teores de umidade, graus de saturação elevados e índices de atividade baixos produzem as condições mais favoráveis para o transporte de contaminantes por eletrosmose e migração iônica. Mas, solos com alto índice de atividade, como as ilitas, as montmorilonitas e as caulínitas impuras, exibem alta capacidade ácido/base e requerem excessivo meio ácido e/ou agentes que auxiliem nos mecanismos de dessorção e solubilização dos contaminantes que estão adsorvidos na superfície das partículas sólidas do solo, antes que eles possam ser transportados. Além disso, a técnica pode ser aplicada para o tratamento de depósitos de solos heterogêneos de forma efetiva;
- tipo, concentração e mistura de contaminantes: a técnica de remoção em questão é usada, principalmente, para a extração de contaminantes tóxicos iônicos. Avaliações experimentais indicam que a remoção de elementos-traço, radionuclídeos e compostos orgânicos por remediação eletrocinética é viável. Mitchell (1993) mostrou que a remoção de compostos orgânicos não polares também pode ser possível, se estes apresentarem pequenas bolhas que possam ser carregadas por advecção eletrosmótica. No entanto, é antecipado que sais como o óxido de chumbo (PbO) podem ser dissolvidos e migrar devido ao avanço da frente ácida gerada no processo. Com relação à concentração, dados experimentais mostram que uma baixa concentração faz com que a advecção e a migração sejam fenômenos participativos na remoção de contaminantes. Já com relação à mistura de contaminantes, Langeman et al. (1989) indicam, em resultados experimentais, que a geração de ácidos no ânodo causa dissolução de sais presentes, sendo a eficiência da remoção afetada pela mobilidade de cada íon. Outros resultados de experimentos realizados em capilares de diferentes diâmetros indicam que a magnitude e a velocidade das partículas dependem da magnitude do campo elétrico aplicado e do diâmetro dos poros dos capilares em análise. Portanto, pode-se citar que o tipo de contaminante não é uma limitação significativa para o emprego da técnica de remoção eletrocinética, desde que os mesmos

não estejam adsorvidos na superfície das partículas do solo e/ou nem precipitados no seu meio poroso;

- nível de corrente e potencial elétrico: embora uma alta intensidade de corrente elétrica possa gerar mais ácidos e aumentar a vazão de transporte para facilitar o processo de remoção dos contaminantes, este aumento causa, também, elevação significativa do consumo de energia elétrica. Dados experimentais indicam que uma densidade de corrente de, aproximadamente, $30\text{-}50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ tem-se mostrado eficiente para a efetivação do processo eletrocinético. Entretanto, a seleção apropriada da densidade de corrente e da diferença de potencial elétrico depende das propriedades eletroquímicas do solo a ser tratado, em particular da sua condutividade elétrica. Uma diferença de potencial elétrico da ordem de 50 V/m pode ser usada como uma estimativa inicial para o processo. Mas, a densidade de corrente ótima ou uma diferença de potencial ótima deve ser selecionada com base nas propriedades do solo, espaçamento dos eletrodos e tempo que o processo eletrocinético requer;
- efluente químico: os contaminantes podem existir em diferentes formas químicas na sub-superfície, dependendo das condições ambientais. Eles podem existir como precipitados sólidos, solutos dissolvidos no meio poroso do solo ou no lençol de água, complexos sorvidos na superfície das partículas sólidas do solo e/ou espécies obrigatórias em matéria orgânica presente no solo. Entre essas diferentes formas, somente os solutos são mobilizados e removíveis pela extração eletrocinética e outras técnicas de remediação. No entanto, em geral devido à geração de um meio alcalino na região do cátodo, formam-se precipitados de contaminantes nesta região, o que decresce a eficiência do processo. O controle do pH no cátodo pode ser necessário para aumentar a eficiência da remoção. Em alguns casos, é preciso injetar reagentes dentro do solo para melhorar a solubilização e o transporte de contaminantes metálicos, sendo que, neste caso, suas características de interesse são: (i) não devem formar sais insolúveis com os contaminantes, para que não ocorram aumentos do pH durante o processo; (ii) devem formar complexos solúveis com o contaminante, o qual pode, eficientemente, eletromigrar sob uma fonte de campo elétrico; (iii) devem ser quimicamente estáveis, quanto às variações dos valores de pH; (iv) devem ter maior

- afinidade para os contaminantes do que para com as partículas do solo, bem como eles e os seus complexos resultantes não devem ter uma alta afinidade para com as partículas do solo; (v) não devem gerar resíduos tóxicos no solo tratado; (vi) não devem gerar uma quantidade excessiva de água contaminada ou os produtos do final do processo de tratamento devem ser receptivos a concentrações e precipitação após o uso; (vii) devem apresentar baixo custo efetivo, incluindo aquele com reagentes e para o tratamento dos rejeitos coletados e/ou da água gerada; (viii) não devem induzir uma excessiva solubilização dos minerais do solo ou o aumento das concentrações de quaisquer espécies reguladoras no seu meio poroso; e (ix) não devem, se possível, se complexarem com o alvo de espécies seletivas;
- tipo, configuração e espaçamento dos eletrodos: materiais condutores elétricos e quimicamente inertes, tais como grafite, titânio revestido ou platina devem ser usados como ânodos, para se prevenir a dissolução dos eletrodos e geração de produtos corrosivos desconhecidos em um meio ácido; se necessário, eletrodos de sacrifício, também, podem ser usados como ânodo. Para o cátodo, qualquer material condutor que não sofra corrosão em um meio básico pode ser empregado. Para a escolha do material do eletrodo, algumas considerações devem ser feitas, como segue: (i) propriedades do material de condução elétrica; (ii) disponibilidade do material; (iii) facilidade de fabricação do material na forma requerida no processo; (iv) facilidade de instalação no campo; e (v) custos referentes ao material, à fabricação e à instalação. Os eletrodos devem ser eletricamente condutores, quimicamente inertes, porosos e vazios. O vazio dos eletrodos facilita a remoção da solução contaminada da sub-superfície e/ou a injeção de uma solução padrão para a sub-superfície. Os eletrodos podem ser instalados horizontalmente ou verticalmente. Pesquisas limitadas têm sido conduzidas para estudar os efeitos da configuração dos eletrodos na eficiência da extração eletrocínética. Para a implementação 2D no campo, podem ser usadas as configurações hexagonal, quadrada ou triangular dos eletrodos, em que o cátodo fica localizado no meio e os eletrodos do ânodo são espaçados ao redor do cátodo formando uma das configurações citadas anteriormente e, ao mesmo tempo, formando superfícies equipotenciais. Para a configuração 1D, a densidade de corrente, por exemplo, e a corrente elétrica por unidade de área

são independentes da localização; já na configuração 2D, entretanto, a densidade de corrente elétrica aumenta linearmente com a distância em direção ao cátodo. Portanto, se conclui que o potencial elétrico aumenta linearmente com a distância em direção ao cátodo. Dentre os fatores que afetam a seleção da configuração dos eletrodos para implementação no campo, destacam-se: (i) localização e tamanho de qualquer campo elétrico inativo local que possa ser desenvolvido; (ii) número e custo dos eletrodos por unidade de área tratada; e (iii) tempo requerido para o projeto de remediação. Já os fatores que afetam a escolha do espaçamento dos eletrodos têm-se: (i) custo; e (ii) tempo requerido para o processo;

- gastos de energia: o total de energia gasto para tratar uma quantidade de solo contaminado depende de muitos fatores, incluindo: (i) propriedades do solo; (ii) propriedades dos contaminantes; e (iii) configuração e espaçamento dos eletrodos;
- custos: para a implementação da técnica no campo, o custo total do processo pode ser visualizado como a soma de cinco dos principais custos, podendo-se referir a: (i) custo de fabricação e instalação dos eletrodos; (ii) custo de energia elétrica; (iii) custo do agente de melhoramento, se necessário; (iv) custo de qualquer pós-tratamento, se necessário; e (v) custos fixos.

Observa-se, pois, que há uma carência expressiva de literatura técnica sobre o efeito da variação da ddp aplicada no processo de descontaminação eletrocinética dos solos, em especial dos solos tropicais, o que traz significância e atualidade ao presente trabalho.

7.3. Métodos

O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência da ddp aplicada na descontaminação de solos via fenômenos eletrocinéticos, utilizando-se para isto três diferenças de potencial aplicados em três solos com características de química de superfície coloidal e mineralogia diversas.

O programa de estudo abrangeu:

- preparação de corpos-de-prova cilíndricos nos parâmetros ótimos de compactação da energia Proctor normal, para a realização dos ensaios de descontaminação;

- realização dos ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos, aplicando-se as diferenças de potencial elétrico de 5, 15 e 30 V, empregando-se uma célula eletrocinética desenvolvida no Departamento de Engenharia Civil (DEC) da Universidade Federal de Viçosa (UFV) por Damasceno (2003); e
- coleta de amostras dos corpos-de-prova antes e após a realização dos ensaios de descontaminação, para análise química através do método de extração seqüencial proposto por Egreja Filho (2000).

7.3.1. Descontaminação via fenômenos eletrocinéticos

Para a realização dos ensaios de descontaminação de solos via fenômenos eletrocinéticos, adotou-se a seguinte seqüência:

- secagem ao ar das amostras de solo (TFSA);
- adição de água e solução de nitrato de cádmio de concentração conhecida a cada amostra de solo, com a finalidade de levá-la à sua umidade ótima e, também, à concentração de cádmio na faixa de 10 – 12 mg de Cd/kg de solo seco;
- após a adição da solução contaminadora, deixou-se a amostra de solo em repouso por 20 dias para os solos 1 e 3, e por 10 dias para o solo 2, para depois prosseguir os ensaios. Esses tempos de repouso para cada solo foram determinados em estudos prévios realizados com o intuito de se analisar o efeito da incubação na descontaminação de solos via fenômenos eletrocinéticos;
- ao fim de cada período de repouso adotado para cada solo, foram coletadas amostras para:
 - realização de ensaios químicos de extração seqüencial (EGREJA FILHO, 2000) e determinação do pH no Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos (DPS) da UFV,
 - moldagem de corpos-de-prova em um molde cilíndrico de acrílico de 5,0 cm de diâmetro por 10,0 cm de altura na energia do ensaio Proctor normal.
- após a confecção dos corpos-de-prova, os mesmos foram colocados na célula eletrocinética desenvolvida por Damasceno (2003) para a realização

dos ensaios de descontaminação, preenchendo-se os compartimentos do ânodo e do cátodo com água destilada, além dos tubos de entrada e saída de água, no nível desejado, finalizando a montagem das células;

- depois da montagem, a célula eletrocinética foi deixada em repouso por 24 horas, para verificação da ocorrência de possíveis problemas operacionais, tais como vazamentos;
- decorrido o tempo de 24 horas, realizou-se o ensaio de descontaminação por um período de tempo de, aproximadamente, 216 horas (9 dias), em que os corpos-de-prova foram submetidos a uma diferença de potencial de 5, 15 ou 30 V, deixando-se a corrente elétrica variar no decorrer do ensaio; os eletrodos, um no cátodo e outro no ânodo, ficaram espaçados de uma distância de 180 mm, implicando num gradiente elétrico de 28, 83 e 167 V/m, respectivamente;
- durante a realização dos ensaios de descontaminação, a solução presente nos compartimentos do ânodo e do cátodo foram recolhidas de 3 em 3 dias, para fins de determinação dos seus pH e da atividade dos íons cádmio presentes. Os ensaios foram realizados à temperatura controlada de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.
- ao final do ensaio, a amostra de solo foi extraída da célula eletrocinética com o intuito de se determinar o seu teor de umidade, pH e concentração de cádmio através do método de extração seqüencial proposto por Egreja Filho (2000), em cinco seções diferentes.

Para a determinação da concentração de cádmio presente na solução e nos extratos das extrações seqüenciais feitas nas amostras de solo antes do processo de descontaminação e no corpo-de-prova ao final do ensaio, utilizou-se o método de Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama (AAS), no Laboratório de Espectrofotometria Atômica do DPS/UFV.

7.3.2. Análises químicas

Empregou-se a técnica de análise de extração seqüencial com o objetivo de se determinar as diferentes formas químicas que o elemento químico contaminante pudesse estar ligado ou interagindo com os minerais do solo, principalmente os

minerais que constituem a fração argila. Nessa metodologia de extração seqüencial, uma amostra de solo foi submetida a contínuas extrações, com extratores diferentes em cada etapa e com poder de extração maior à medida que o processo foi prosseguindo, sendo que o extrator atuou modificando a interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que pudesse ser dosado por um método analítico conveniente (EGREJA FILHO, 2000). Para isso, foi necessário determinar o teor de umidade do solo antes da extração ser iniciada.

Após a realização dos ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos, o corpo-de-prova foi seccionado em cinco partes aproximadamente iguais, identificadas, e, 24h depois, as amostras foram submetidas às análises químicas de extração seqüencial. A extração foi realizada em quatro etapas, como se mostra na Tabela 7-1 e se ilustra na Figura 7-1.

Tabela 7-1. As quatro etapas do processo de extração seqüencial, com o extrator usado e a forma química determinada em cada uma delas

| Etapa | Extrator | Determinação |
|-------|---|---|
| A | Água destilada | Metais solúveis na solução do solo |
| B | 0,1 mol L ⁻¹ de CaCl ₂ | Metais trocáveis (fracamente adsorvidos) |
| C | Solução composta por 0,167 mol L ⁻¹ de Na ₂ HPO ₄ , 0,03 mol L ⁻¹ de NaF e 0,0083 mol L ⁻¹ de EDTA | Metais adsorvidos especificamente (fortemente adsorvidos) |
| D | Digestão nítrico-perclórico | Metais na fração residual |

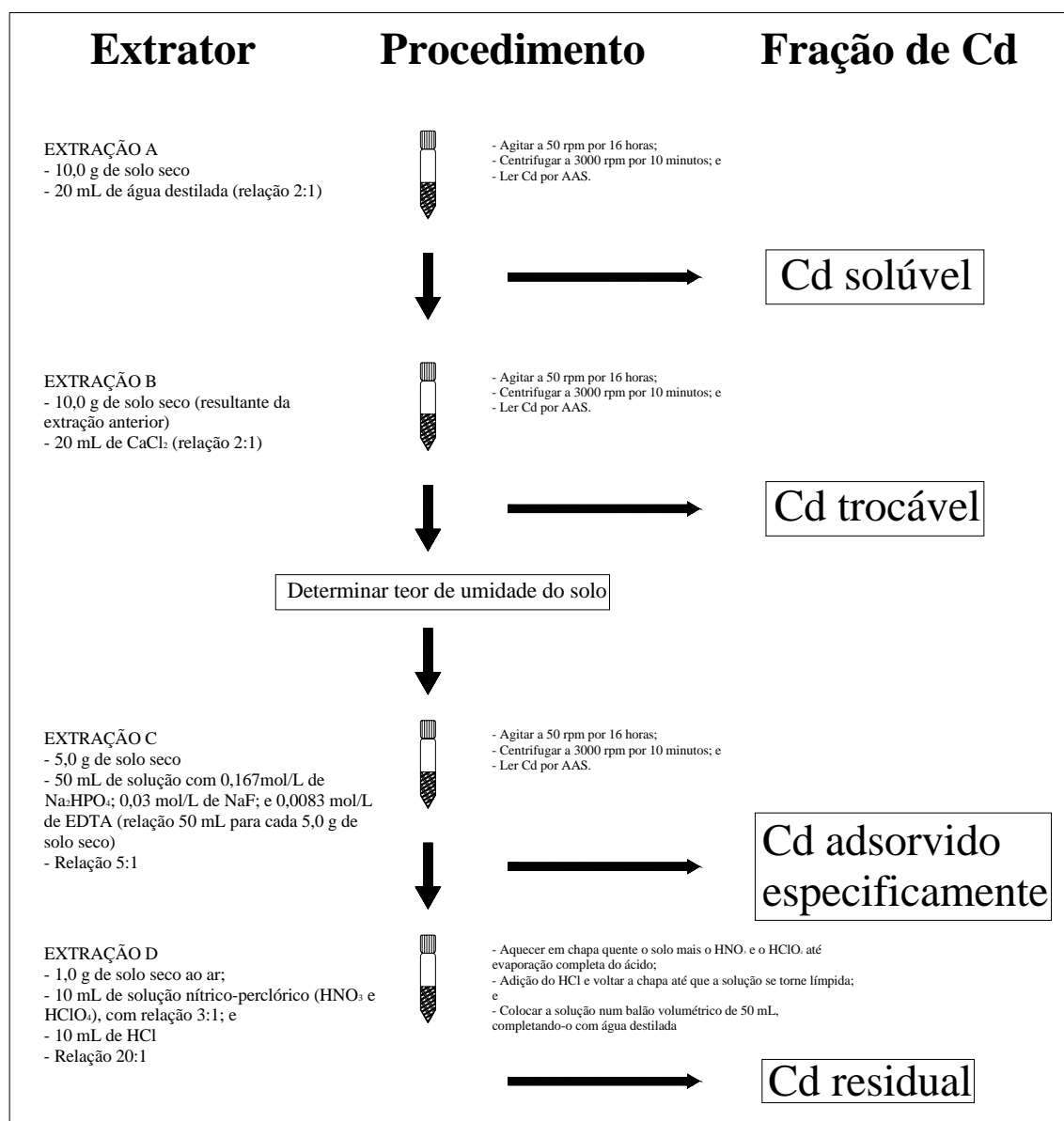


Figura 7-1. Croqui esquemático do processo de extração seqüencial.

Na primeira extração, a água destilada atuou apenas como um agente que lavou o solo e retirou o metal solúvel.

Na segunda extração, utilizou-se o cloreto de cálcio. Esse composto é um sal solúvel que libera o cátion Ca²⁺ em solução, o qual é um cátion divalente e que tem alto poder de adsorção eletrostática pelos minerais presentes no solo; com isso, os outros metais ou elementos químicos, em especial cátions, que possam estar apenas ligados eletrostaticamente na superfície do solo (fracamente adsorvidos), são deslocados pelo íon cálcio.

Na terceira extração, definida por Egreja Filho (2000) como um processo que envolve a substituição de ligantes na superfície argilosa, em especial dos óxidos de

ferro e alumínio presentes, e formação de complexos mono e binucleares, o EDTA foi adicionado para garantir que o metal extraído fosse mantido em solução, evitando-se a sua precipitação ou readsorção em outra fase. Sua concentração foi baixa, tendo em vista que é um reagente de pouca seletividade, evitando assim que se extraísse metais de outras fases, como destaca Nascentes (2006).

E, por fim, para a determinação da fração residual ou aquela que ficou entranhada no mineral do solo, utilizou-se a digestão com ácido nítrico e ácido perclórico, os quais são ácidos fortes. Com isso, foi feita uma abertura da amostra, restando apenas o silicato do material de origem.

O método de ensaio empregado para a extração seqüencial está descrito a seguir:

- de cada camada, previamente homogeneizada, foram retiradas três porções de solo que foram colocadas em tubos de centrífuga. Água destilada foi adicionada ao solo a uma proporção de 1:2, equivalente à massa seca do solo seco, em gramas, para duas vezes o volume da solução, em mililitros. Os tubos foram selados e agitados por 16 horas em agitador vertical, a 50 rpm. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm durante 10 minutos. A suspensão, após ser submetida à centrifugação, foi filtrada em papel filtro rápido, recolhido em frasco de plástico e mantida sob refrigeração, para posterior determinação das concentrações dos metais, utilizando-se espectrofotômetro de absorção atômica. As concentrações dos metais, em cada camada, foram definidas como a média das três repetições;
- posteriormente, a cada tubo de solo centrifugado, foi acrescentada uma solução de CaCl_2 , usando-se a mesma proporção da etapa anterior. Seguindo-se o mesmo procedimento, as amostras foram agitadas e centrifugadas, sendo a suspensão resultante filtrada e conservada em frascos plásticos, mantidos sob refrigeração até a realização das análises químicas. Após essa extração, as amostras foram retiradas dos tubos e parte delas foi utilizada para determinação do teor de água. Os valores de teor de água obtidos após a segunda extração foram utilizados nos cálculos das segunda e terceira extrações, supondo-se ser o mesmo valor nas duas etapas. A outra parte foi utilizada para a execução da terceira etapa da marcha seqüencial da extração;

- para a realização desta extração, foram necessários 5 g de solo seco. Porém, a extração foi realizada com o solo no teor de água presente na amostra após a segunda extração, calculando-se quanto de solo úmido era necessário para se obter 5 g de solo seco. A cada 5 g de solo seco, foram acrescentados 50 mL da solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaF}/\text{EDTA}$. A seqüência do ensaio foi semelhante à das extrações anteriores;
- na quarta extração, foi realizada a digestão nítrico-perclórico das amostras. Para esta digestão, foi necessário que o solo estivesse apenas com a umidade residual. Portanto, as amostras da terceira extração foram retiradas dos tubos e colocadas para secar ao ar. Após a secagem, foram pesados 1 g do solo e adicionados 10 mL de ácido nítrico perclórico ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$) na proporção 3:1. Os recipientes foram levados à chapa quente para aquecimento até evaporação completa. Retiraram-se as amostras da chapa, para esfriá-las. Adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico (HCl) em cada amostra e novamente os recipientes foram mantidos em aquecimento na chapa, até que a solução se tornasse límpida. O ácido clorídrico tem a função de lavar as paredes do recipiente, garantindo que não ficaram metais retidos nestas. Após o esfriamento das amostras, a suspensão foi transferida para balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com água destilada e, após decantação do solo, foi feita a retirada da solução sobrenadante, que foi levada para leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.

Na primeira extração, as concentrações do elemento químico analisado (mg/L) foram determinadas utilizando-se a equação 7-1.

$$c' = c_m \left(\frac{v_{\text{sol}} + v_w}{v_w} \right) \quad (7-1)$$

Nessa equação, tem-se que: $\left(\frac{v_{\text{sol}} + v_w}{v_w} \right)$ é o fator de diluição, c_m é a concentração medida; v_{sol} é o volume da solução extratora adicionado ao tubo de centrifuga; e v_w é o volume de água presente na porção do solo centrifugado. Na equação 7-1, supõe-se que as densidades da solução extratora e da água são iguais.

Nas outras três extrações, o cálculo das concentrações (mg/kg) foi obtido com o emprego da equação 7-2.

$$c' = c_m \left(\frac{v_{\text{sol}} + v_w}{m_{\text{TFSA}}} \right) \quad (7-2)$$

Nessa equação tem-se que: c_m é a concentração medida, em mg/L; $(v_{sol} + v_w)$ é o volume de solução adicionada mais volume presente no solo, em litros; e m_{TFSA} é a massa seca de solo utilizada, em quilos.

7.4. Resultados

7.4.1. Parâmetros eletrocinéticos

A Tabela 7-2 apresenta parâmetros geotécnicos obtidos antes e após os ensaios de descontaminação dos solos via fenômenos eletrocinéticos.

Tabela 7-2. Parâmetros geotécnicos e eletrocinéticos dos ensaios de descontaminação: teor de umidade inicial (w_0); teor de umidade final (w_f); grau de saturação inicial (Sr_i); grau de saturação final (Sr_f); coeficiente de condutividade eletrosmótica após estabilização de fluxo (k_e estabilizado)

| Solo | ddp aplicada (V) | Duração (h) | w_0 (%) | w_f (%) | Sr_i | Sr_f | k_e estabilizado ($cm^2/s \cdot V$) |
|------|------------------|-------------|-----------|-----------|--------|--------|---|
| 1 | 5 | 216,48 | 29,95 | 35,59 | 88,61 | 99,01 | $27,988 \times 10^{-7}$ |
| | 15 | 222,92 | 30,50 | 37,07 | 88,20 | 99,35 | $10,704 \times 10^{-7}$ |
| | 30 | 217,12 | 29,95 | 36,31 | 86,97 | 100,00 | $10,918 \times 10^{-7}$ |
| 2 | 5 | 218,33 | 20,50 | 23,08 | 78,96 | 89,85 | $43,421 \times 10^{-7}$ |
| | 15 | 220,53 | 20,50 | 25,99 | 79,97 | 94,79 | $43,871 \times 10^{-7}$ |
| | 30 | 218,93 | 21,21 | 25,17 | 80,89 | 96,04 | $38,147 \times 10^{-7}$ |
| 3 | 5 | 216,67 | 33,68 | 39,35 | 85,62 | 96,13 | $20,599 \times 10^{-7}$ |
| | 15 | 223,25 | 36,51 | 44,47 | 99,79 | 100,00 | $27,912 \times 10^{-7}$ |
| | 30 | 216,78 | 36,51 | 41,39 | 86,43 | 95,39 | $29,919 \times 10^{-7}$ |

Em todos os ensaios, o comportamento observado nos ensaios de descontaminação eletrocinética foi, no geral, similar, pois a corrente elétrica apresentou comportamento decrescente com o tempo, e o fluxo eletrosmótico teve um comportamento crescente no começo, tendendo a uma estabilização ao final do processo. No entanto, os solos 1 e 3, ambos argilosos mas de comportamentos geotécnicos diferentes, apresentaram fluxo reverso, no sentido cátodo-ânodo. O principal motivo e explicação para o fato estão relacionados a um parâmetro

eletroquímico dos solos chamado PCZ, observando-se que os solos 1 e 3 apresentaram valores de pH abaixo do PCZ e que o solo 2 apresentou pH acima do seu PCZ, o que gerou situações de fluxo reverso, nos solos 1 e 3, e de fluxo normal, no solo 2.

Outro fato observado nos dados apresentados na Tabela 7-2 é que os valores de k_e para os solos 1 e 2 diminuíram com o aumento da diferença de potencial aplicada, de forma mais expressiva para o primeiro solo, sendo que para o solo 3 este parâmetro aumentou ligeiramente com o aumento da diferença de potencial elétrico aplicado. No entanto, para fins práticos, destaca-se que os valores obtidos podem ser considerados da mesma ordem de grandeza. Para fins de comparação de resultados, refere-se que Chang e Liao (2006), usando gradientes elétricos de 2, 1 e 0,5 V/cm, mostraram que o fluxo eletrosmótico sob o gradiente elétrico de 2 V/cm foi duas vezes e seis vezes maior que para 1 e 0,5 v/cm, respectivamente; no entanto, o coeficiente de condutividade eletrosmótico foi da mesma ordem de grandeza, independente do gradiente elétrico aplicado.

7.4.2. Descontaminação via Fenômenos Eletrocinéticos

Durante os ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos, o líquido presente nos compartimentos do ânodo e do cátodo foi recolhido de três em três dias, para se determinar a quantidade de cádmio que migrou para os mesmos durante os ensaios. Além disso, determinou-se, também, o pH dos solos antes e após a realização dos ensaios. As Figuras 7-2, 7-3 e 7-4 ilustram esses resultados.

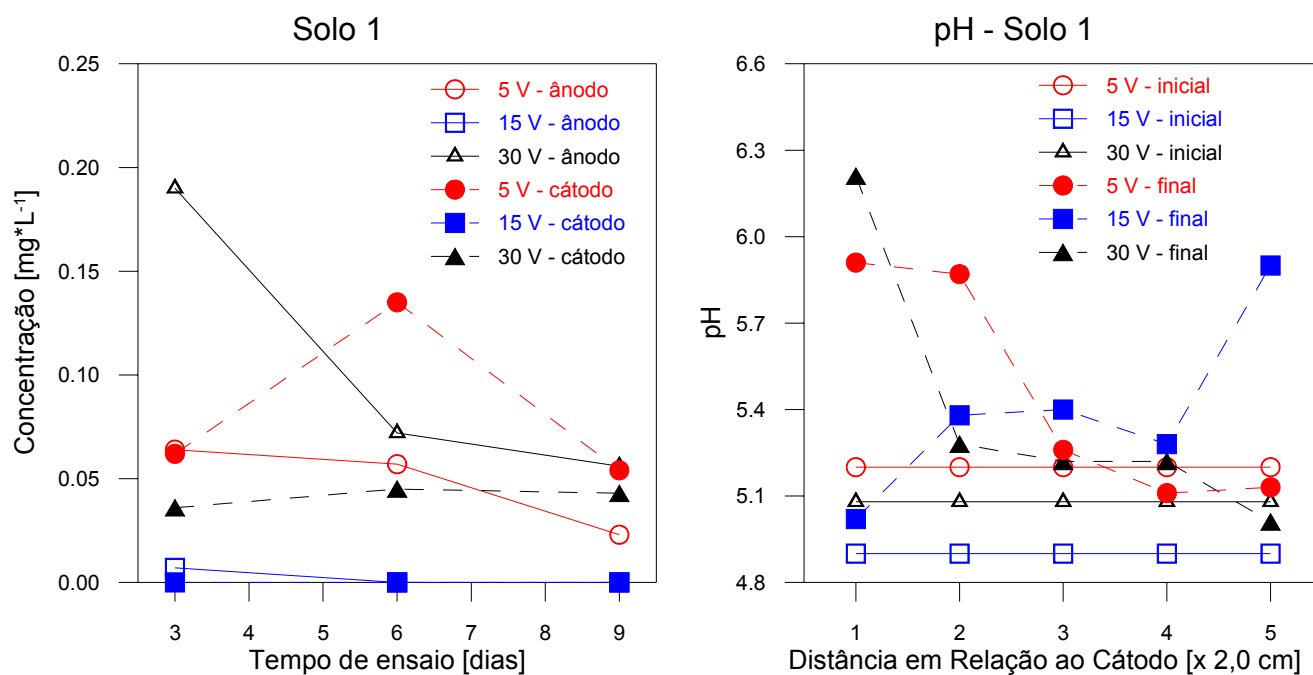


Figura 7-2. Concentração de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para o solo 1 durante a realização dos ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos e valores de pH mesmos antes e após a realização dos ensaios.

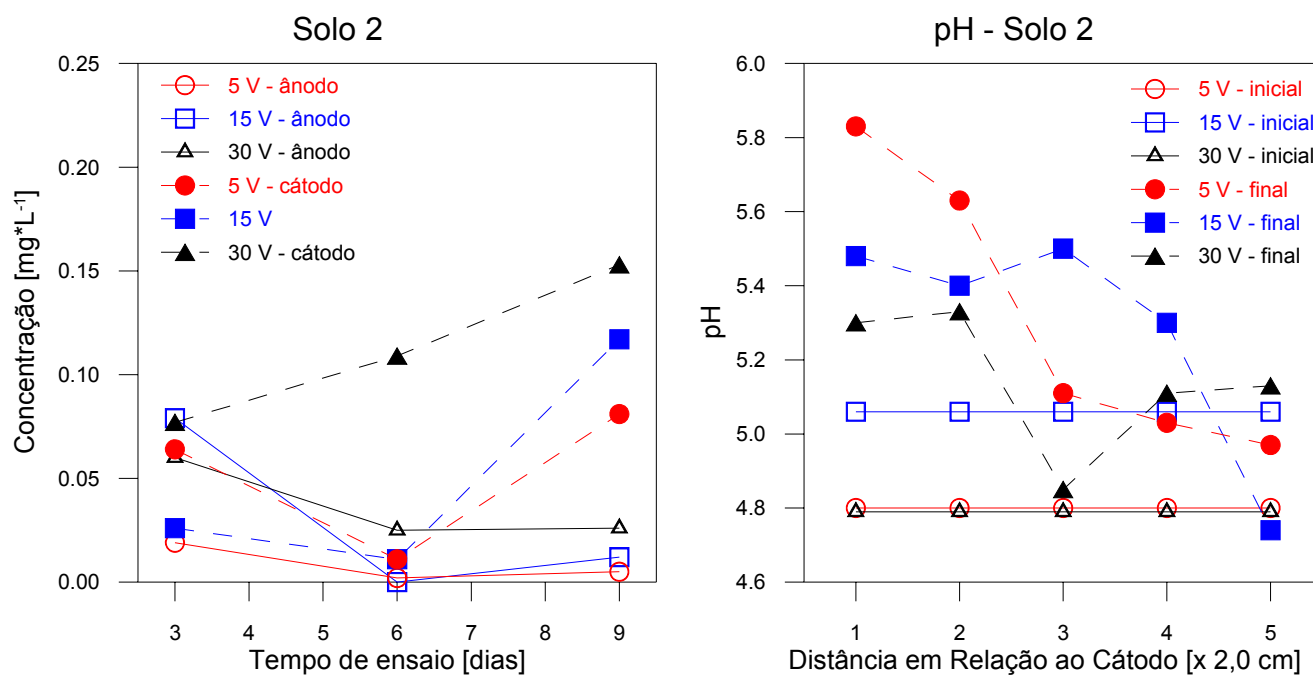


Figura 7-3. Concentração de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para o solo 2 durante a realização dos ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos e valores de pH mesmos antes e após a realização dos ensaios.

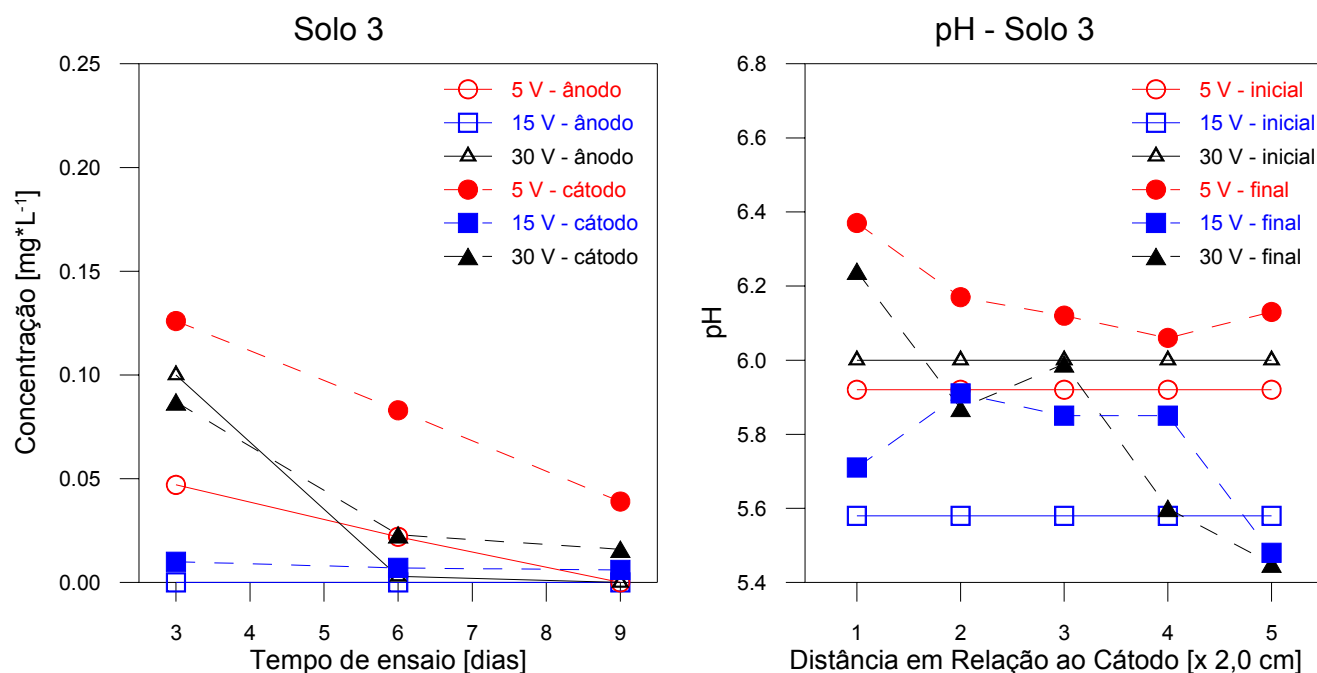


Figura 7-4. Concentração de cádmio nos compartimentos do ânodo e do cátodo, para o solo 3 durante a realização dos ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos e valores de pH mesmos antes e após a realização dos ensaios.

Pelos dados apresentados nas Figuras 7-2, 7-3 e 7-4 pode-se observar que, para os solos 1 e 3, ambos de texturas predominantemente argilosas, a atividade de íons cádmio tanto no compartimento do ânodo como no do cátodo diminuíram com o tempo de ensaio. Isso indica que, associado com os fenômenos de eletrólise da água, a textura pode ter influenciado no fluxo de contaminantes do solo, principalmente nos solos finos. Já para o solo 2, de textura predominantemente arenosa, a atividade do cádmio, em linhas gerais e em ambos compartimentos, decresceu quando se passou de 3 para 6 dias de ensaio, mas voltou a crescer quando se atingiu 9 dias, superando inclusive a atividade obtida em 3 dias.

Analisando-se o comportamento do pH dos solos medidos em cinco seções dos corpos-de-prova antes e após a realização dos ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos, observou-se que os valores ao final do ensaio, para os três solos analisados, apresentaram comportamentos crescentes no sentido ânodo-cátodo, ficando em conformidade com dados da literatura relatados por Mitchell (1993) e Damasceno (2003), pois independente do fluxo ser normal ou reverso, a carga das partículas e dos eletrodos é constante. Além disso, observou-se que, em linhas gerais, os valores de pH após a realização dos ensaios de descontaminação

ficaram acima dos iniciais, para todos os solos estudados e todas as diferenças de potencial analisadas.

Devido ao potencial elétrico induzido nos ensaios, em linhas gerais, o pH do solo decresceu nas proximidades do ânodo, e aumentou nas proximidades do cátodo. Essas mudanças ocorreram devido à eletrólise da água que nos eletrodos. Com isso, os íons H^+ gerados nas proximidades do ânodo migraram na direção do cátodo (eletrodo negativo) e os íons OH^- gerados nas proximidades do cátodo migraram para o ânodo (eletrodo positivo), fazendo com que o pH atingisse valores baixos no ânodo e altos no cátodo. Acredita-se que essa distribuição diferenciada do pH no corpo-de-prova acarretou efeitos profundos e adversos na distribuição e migração do contaminante, em concordância com Reddy et al. (2001).

7.4.3. Análise de Extração Seqüencial

Os resultados obtidos com a extração seqüencial estão ilustrados nas Figuras 7-5 a 7-7.

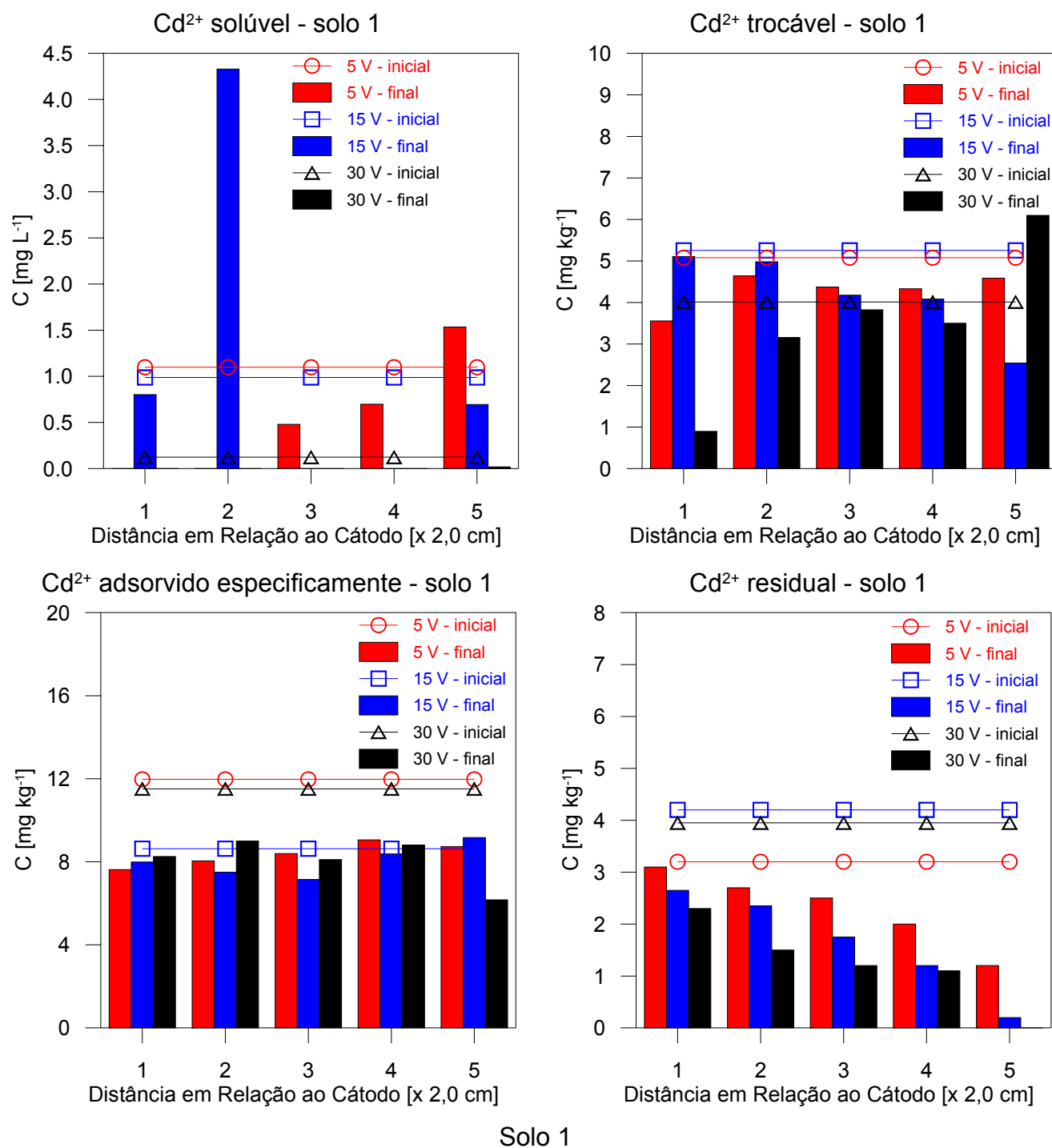
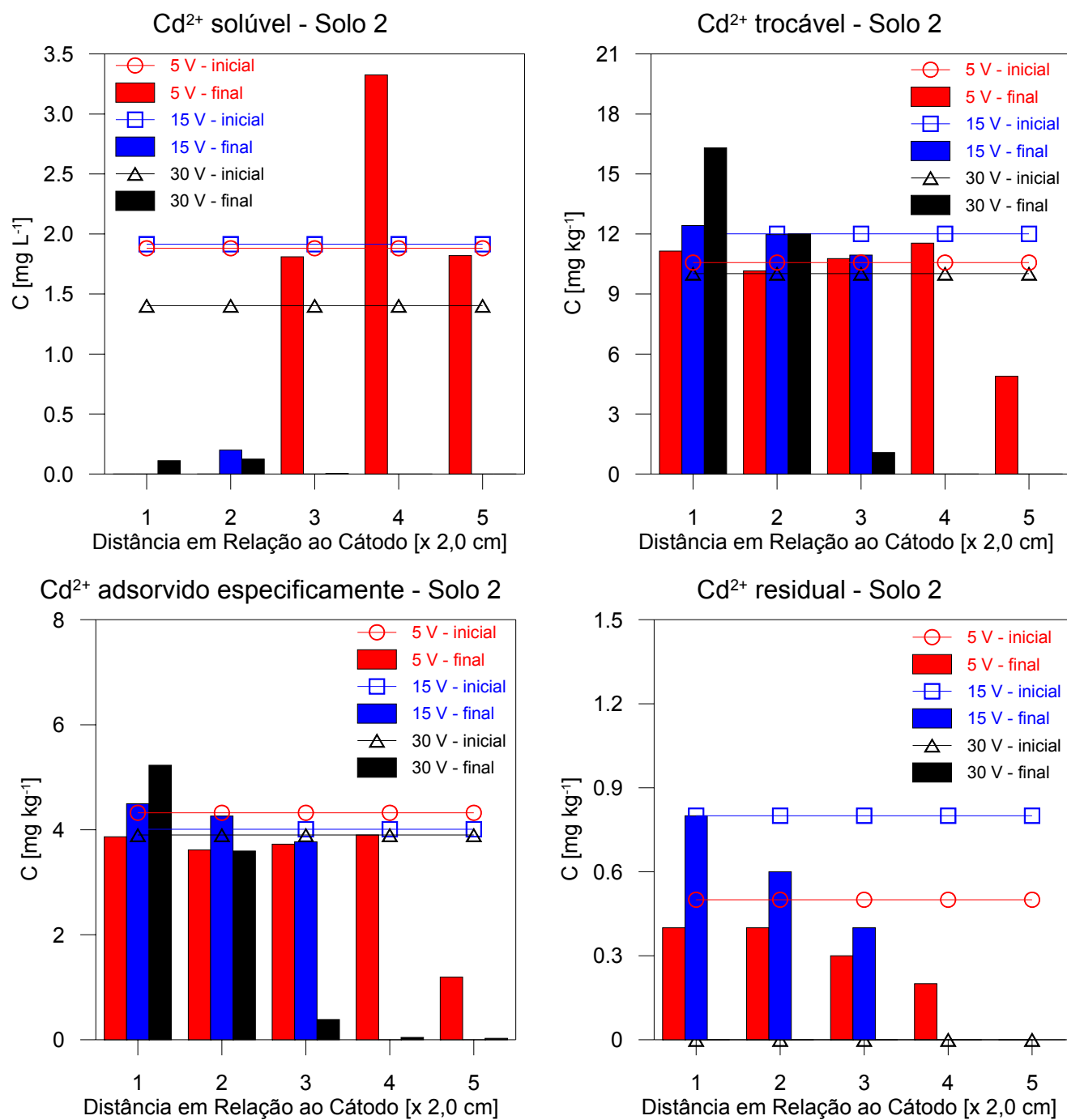
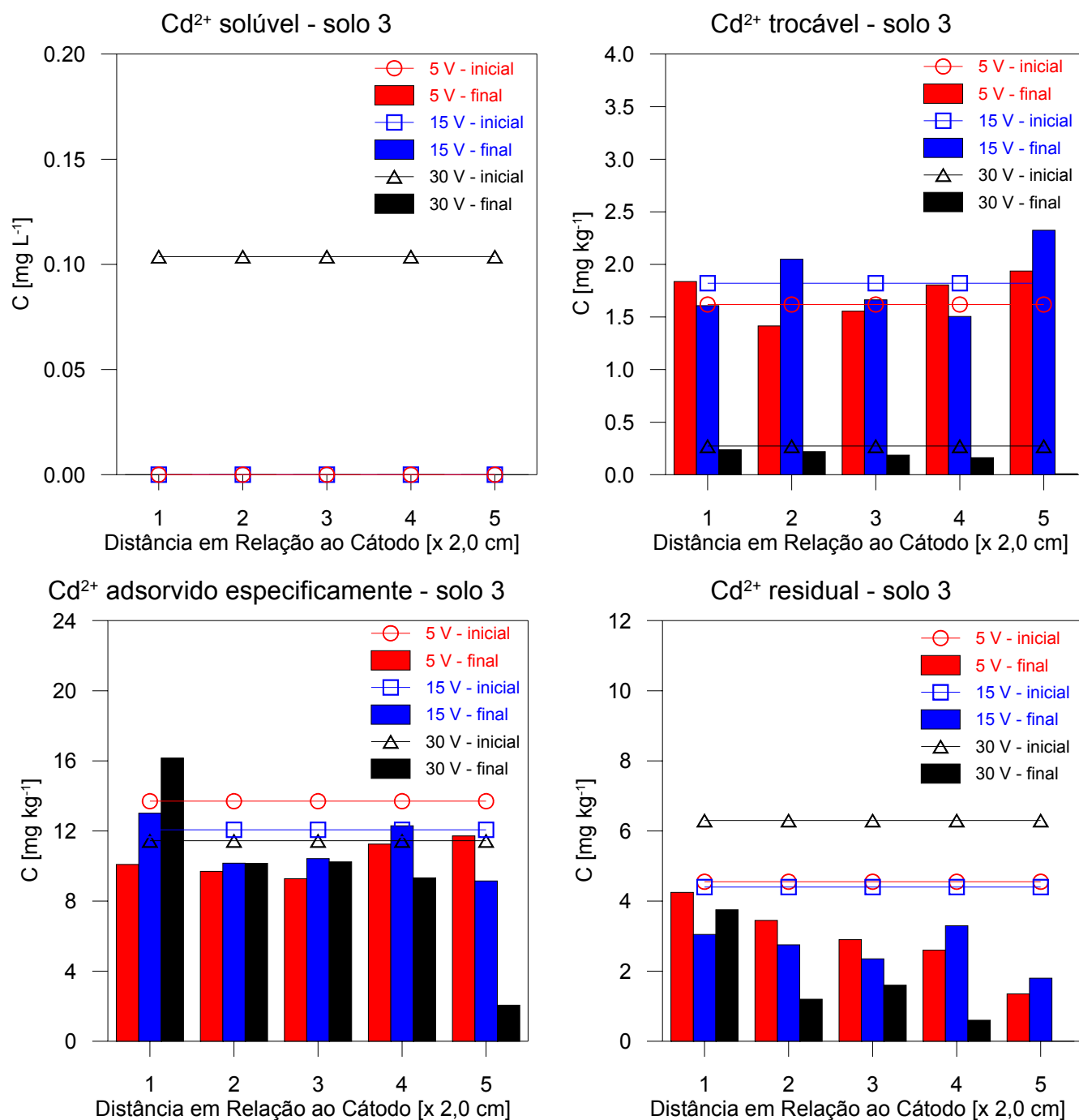


Figura 7-5. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após os ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos realizados no solo 1.



Solo 2

Figura 7-6. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após os ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos realizados no solo 2.



Solo 3

Figura 7-7. Resultados de extração seqüencial obtidos antes e após os ensaios de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos realizados no solo 3.

Segundo os dados apresentados nas Figuras 7-5 a 7-7, pode-se observar que cada solo teve comportamento diferente com a variação da diferença de potencial aplicada. Os solos 2 e 3, ambos de comportamentos não-lateríticos, exibiram respostas semelhantes, mesmo apresentando diferentes texturas. No entanto,

aventa-se a possibilidade de que a mineralogia dos solos possa ter sido um fator que influenciou significativamente os resultados.

Para o solo 1, de comportamento laterítico, o contaminante migrou no sentido cátodo-ânodo, em especial nas frações solúvel para 5 V e atraídas eletrostaticamente para 30 V, com o aumento do potencial aplicado. Já para a fração fortemente adsorvida (extração C), o comportamento foi quase constante em cada seção do corpo-de-prova, para todas as diferenças de potencial elétrico aplicado. Mas, os resultados obtidos para 15 V nessa fração não foram tão similares como para as outras duas ddp estudadas, sendo que o melhor resultado para a extração B foi obtido com essa ddp; e, além disso, pelos gráficos de valores de pH inicial e final versus distância do cátodo, o valor inicial para 15 V foi menor que aquele inicial para as outras duas ddp aplicadas, observando-se que os valores de pH final apresentaram comportamento inverso, ou seja, crescente no sentido cátodo-ânodo. E, por fim, com relação à fração residual (extração D), os contaminantes migraram no sentido ânodo-cátodo e, também, observou-se que a concentração final diminuiu à medida que aumentou-se a ddp aplicada.

Já para o solo 2, de comportamento não laterítico e textura areno-silto-argilosa, o contaminante cádmio, em linhas gerais, apresentou comportamento crescente no sentido ânodo-cátodo, em especial com o aumento da ddp aplicada. Esse comportamento foi observado em todas as etapas da extração seqüencial realizada. Uma ressalva deve ser feita com relação à fração solúvel (extração A) para 5 V, pois houve um acúmulo de cádmio nas seções mais próximas do ânodo, implicando em pouca remoção do contaminante nessa fração. Isso pode ser explicado como um possível acúmulo de metal nessa fração derivado das outras extrações e que não foi totalmente removido ou por falta de tempo de ensaio, ou pela baixa ddp aplicada. Para esse solo, em todas as frações que o contaminante pode assumir na matriz sólida do solo (solúvel, atraído eletrostaticamente, fortemente adsorvido e residual), o contaminante migrou no sentido ânodo-cátodo e, nas proximidades do cátodo, com o aumento da diferença de potencial elétrico aplicado houve um aumento da atividade de íons cádmio presentes. Já nas seções médias e mais próximas do ânodo, observou-se que a atividade de íons cádmio diminuiu com o aumento do potencial elétrico aplicado, o que destacou a influencia da ddp aplicada na remoção de contaminantes deste solo.

Por fim, o solo 3, também de comportamento geotécnico não laterítico mas de textura argilo-silto-arenosa, o fluxo dos contaminantes mostrou-se reverso, isto é, no sentido ânodo-cátodo. Duas possíveis explicações para esse comportamento são o fato da carga dos eletrodos não mudar e esse solo apresentar uma tendência de apresentar estrutura mais floclada do que os outros dois solos analisados, como se depreende dos valores de índice de vazios no estado natural apresentados na Tabela 5-1. A fração solúvel não foi detectada para esse solo, já a fração atraída eletrostaticamente apresentou comportamento quase constante em todas as seções do corpo-de-prova, sendo que em algumas seções do mesmo a concentração de íons cádmio ficou acima da atividade dos mesmos antes do ensaio. Já para a fração fortemente adsorvida e a fração residual, o contaminante migrou no sentido ânodo-cátodo, mas para a fração fortemente adsorvida a atividade de íons cádmio aumentou nas proximidades do cátodo, sendo que para a fração residual houve comportamento inverso, ou seja, a atividade de íons cádmio diminuiu com o aumento do potencial elétrico aplicado.

Para se analisar com mais precisão a quantidade extraída de cádmio em cada extrator da extração seqüencial, comparou-se as áreas inicial e final abaixo da curva concentração versus distância do cátodo obtida em cada extração. Com isso, pode-se comprovar melhor e verificar com mais precisão os comentários feitos acima. A Tabela 7-3 apresenta os resultados finais das quantidades de cádmio retiradas em cada extração, em comparação com as quantidades iniciais, em porcentagem.

Tabela 7-3. Porcentagem de cádmio removida pelo processo eletrocínético em cada etapa da extração seqüencial, para os três solos analisados

| Solo | ddp aplicada (V) | % de cádmio removida durante o processo eletrocínético em cada etapa da extração seqüencial | | | |
|--------|------------------|---|----------|---------------------------|----------|
| | | Solúvel | Trocável | Adsorvido especificamente | Residual |
| Solo 1 | 5 | 50,64 | 15,38 | 30,09 | 28,13 |
| | 15 | -18,07 | 20,49 | 6,90 | 61,19 |
| | 30 | 96,98 | 12,91 | 29,94 | 69,11 |
| Solo 2 | 5 | 26,05 | 8,23 | 24,59 | 48,00 |
| | 15 | 97,92 | 41,16 | 37,54 | 55,00 |
| | 30 | 96,57 | 41,37 | 52,39 | 100,00 |
| Solo 3 | 5 | - | -5,66 | 24,02 | 36,04 |
| | 15 | - | -0,48 | 8,76 | 39,77 |
| | 30 | 100,00 | 40,37 | 16,18 | 77,30 |

Os valores de porcentagens negativas encontradas nos solos 1 e 3 podem ser explicados pelo fato de se ter mais contaminante naquelas frações no final dos ensaios. No entanto, isso não significa que não houve descontaminação, pois as outras frações ficaram positivas e altas, superando a fração negativa da outra extração. A fração B (atraída eletrostaticamente) negativa pode ser explicada como um acúmulo dessa fração, com a aplicação da diferença de potencial, devido à grande quantidade extraída da fração C (fortemente adsorvida). Para o solo 1, Figura 7-5, a extração A com 15 V apresentou porcentagem negativa, também pelo mesmo motivo, mas, observando-se o gráfico da atividade de cádmio versus distância do cátodo, nota-se que em uma seção próxima ao cátodo a atividade de cádmio foi 4,5 vezes maior que a inicial.

No entanto, em contrapartida com esses comportamentos um pouco diferenciados obtidos para os solos 1 e 3, os comentários feitos anteriormente concordam com o que foi apresentado na Tabela 7-3. Assim, para o solo 1, de comportamento geotécnico laterítico, os resultados mostraram houve forte influência do potencial elétrico aplicado, sendo que um aumento da ddp aplicada resultou em maior extração de contaminante. Observou-se que o solo 2 foi, também, fortemente influenciado pelo da ddp aplicada, mas os resultados obtidos para 15 V não diferiram

significativamente dos obtidos para 30 V, para as frações solúvel e atraída eletrostaticamente; logo, conclui-se que um gradiente elétrico de 50 V/cm, como mostrado na literatura, seria uma boa estimativa de potencial elétrico a ser adotado quando não se tem dados concretos sobre o comportamento eletrocinético do solo, em especial para solos similares ao solo 2. E, por fim, o solo 3 foi o que mais apresentou efeito da mineralogia do solo nos resultados, em especial devido á grande quantidade de óxidos de ferro presentes em sua constituição, principalmente na forma de goethita. A mobilidade do cádmio para este solo foi maior para a ddp aplicada de 30 V, que foi o ensaio que apresentou valores finais de pH quase todos abaixo dos iniciais, resultando em menor quantidade de cargas negativas no solo e, conseqüentemente, maior mobilidade. Logo, conclui-se que a presença de goethita e outros óxidos de ferro como a hematita, e também óxidos de alumínio, como a gibbsita, influi consideravelmente nos fenômenos de adsorção e remoção de contaminantes do solo.

Outro fato observado com os resultados obtidos foi o acúmulo de cádmio na fração residual para todos os solos estudados e em todas as ddp aplicadas nas proximidades do cátodo. Isso comprova o que foi relatado na literatura, em que a forte acidificação do solo no ânodo resulta em destruição até dos minerais do solo, resultando em facilidade de remoção de contaminantes, bem como que a forte alcalinização do cátodo pode provocar fenômenos de precipitação dos contaminantes na forma de hidróxidos ou sais insolúveis, podendo bloquear o meio poroso. Por isso, observou-se esse comportamento para essa fração estudada. E, também, segundo Chang e Liao (2006), um alto potencial elétrico pode melhorar a mobilidade iônica dos contaminantes e aumentar os índices de reações eletroquímicas, particularmente no ânodo, produzindo, portanto, mais prótons e decrescendo assim o transporte eletrosmótico. E, em contraste, o baixo potencial elétrico pode não ser suficiente para a remoção dos contaminantes do solo.

Logo, observa-se que os melhores resultados obtidos para todos os solos estudados foi para a diferença de potencial elétrico aplicado de 30 V, o que resultou num maior gradiente elétrico.

7.5. Conclusões

A análise dos resultados obtidos no presente trabalho permite concluir que:

- para fins práticos, a diferença de potencial elétrico não foi fator significativo na determinação do coeficiente de condutividade eletrosmótica dos solos, com exceção do solo 1, para uma ddp de 5V, pois para todos potenciais elétricos aplicados o mesmo ficou na mesma ordem de grandeza, para todos os solos estudados;
- a atividade de íons cádmio presentes nas soluções do cátodo e do ânodo durante os ensaios diminuíram com o tempo, para os solos 1 e 3, ambos de texturas predominantemente argilosas. Para o solo 2, de textura predominantemente arenosa, observou-se comportamento oposto, ou seja, a quantidade de íons cádmio, em especial no compartimento do cátodo, aumentou com o tempo de ensaio, para todas as ddp aplicadas;
- para todos os solos estudados e para todas as ddp aplicadas, exceto para 30 V e o solo 3, os valores finais de pH após a realização dos ensaios de descontaminação ficaram acima daqueles iniciais. Também, se observou que os valores de pH medidos após a realização dos ensaios apresentaram comportamentos crescentes no sentido ânodo-cátodo, exceto para o solo 1 a 15 V, inferindo-se que os resultados estão de acordo com aqueles relatados na literatura técnica, pois independente do fluxo ser normal ou reverso, a carga dos eletrodos não mudou;
- para o solo 1, de comportamento geotécnico laterítico e textura predominantemente argilosa, o gradiente elétrico se mostrou fator significativo para a remoção de cádmio, pois com o aumento do potencial elétrico aplicado, houve maior extração de contaminante, para todas as frações que o contaminante pode assumir quando interagiu com a matriz sólida do solo, sendo que este mesmo comportamento não foi observado para os resultados obtidos a 15 V. No entanto, os valores de pH finais medidos após os ensaios para este potencial elétrico apresentaram comportamento oposto em relação aos outros ensaios, o que pode trazer à tona a importância para o processo de descontaminação da mineralogia do solo e do gradiente elétrico empregado na extração do contaminante;
- já para o solo 2, de comportamento geotécnico não laterítico e textura predominantemente arenosa, os resultados mostraram que a extração de cádmio aumentou significativamente com o aumento do potencial elétrico aplicado e que os resultados obtidos para 15 V foram similares àqueles

obtidos para 30 V. Portanto, o gradiente elétrico de 50 V/m para solos com aspectos químicos e mineralógicos semelhantes a esse pode ser uma boa estimativa a ser empregado, quando não se dispõe de dados mais concretos do solo em análise;

- para o solo 3, de comportamento geotécnico não laterítico e textura predominantemente argilosa, a grande presença de óxidos de ferro na forma de goethita pode ter sido um fator preponderante para a remoção de cádmio, pois apenas com um alto gradiente elétrico é que se pode remover significativamente o contaminante do solo, em especial das frações atraída eletrostaticamente e fortemente adsorvida;
- em todos os solos e para todas as ddp aplicadas, observou-se que o cádmio na fração residual migrou no sentido ânodo-cátodo, comprovando que a forte acidificação do ânodo resulta em destruição dos constituintes do solo, facilitando, assim, a remoção de elementos químicos, bem como que a alcalinização do cátodo resulta em deposição e precipitação de contaminantes no mesmo; e
- os melhores resultados, em geral, foram obtidos com uma ddp aplicada de 30 V, trabalhando-se, pois, com gradiente elétrico maior.

Referências Bibliográficas

- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N., Principles of Electrokinetic Remediation, **Environmental Science and Technology**, 1993.
- ALSHAWABKEH, A. N.; YEUNG, A. T.; BRICKA, M. R., Practical Aspects of In-Situ Electrokinetic Extraction, **Journal of Environmental Engineering**, January, 9 p, 1999.
- AZEVEDO, M. A. **Contribuição à Caracterização Geotécnica de Solos de Viçosa**, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Tese de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil, 174p., 1999.
- BOEKHOLD, A. E.; TEMMINGHOFF, E. J. M. & van der, ZEE, S.E.A.T.M., Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil, **Journal of Soil Science**, 44:85-96, 1993.

- CETESB/SP – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**, São Paulo – SP, 232 p., 2001.
- CHAN, M. S. M.; LYNCH, R. J., **Two – Dimensional Electrokinetic Remediation of Soil**, Contaminated Land, Meets Groundwater, Birmingham, 2002.
- CHANG, J-H.; LIAO, Y-C., The effect of critical operational parameters on the circulation-enhanced electrokinetics, **Journal of Hazardous Materials**, B129, 186 – 193, 2006.
- CHRISTENSEN, T. H., Cadmium Soil Sorption at Low Concentrations, **Water Air, Soil Poll.**, 44:71-82, 1989.
- DAMASCENO, V. M., **Condutividade Eletrosmótica e Descontaminação de um Solo de Comportamento Laterítico da Zona da Mata Norte de Minas Gerais via Fenômenos Eletrocínéticos**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil, 81 p., 2003.
- DNIT - DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRA-ESTRUTURA DE TRANSPORTES, **Manual de pavimentação**. Diretoria de Planejamento e Pesquisa, Coordenação Geral de Estudos e Pesquisa, Instituto de Pesquisas Rodoviárias, IPR - Publicação 719. Rio de Janeiro, RJ, 274 p., 2006.
- EGREJA FILHO, F. B., **Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes – modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do método**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, Tese de Doutorado – Departamento de Solos, 287 p., 2000.
- FILIUS, A.; STRECK, T. & RICHTER, J., Cadmium Sorption and Desorption in Limed Topsoils as Influenced by pH: Isotherm and Simulated Leaching, **Journal of Environmental Quality**, 27:12-18, 1998.
- HARTER, R. D., Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Cooper, Zinc and Nickel, **Soil Science Society of America J.**, No. 47, p. 47-51, 1983.
- HUNTER, R. J., **Zeta Potential in Colloid Science**, Academic Press, London – England, 1981.
- MITCHELL, J. K., **Fundamentals of Soil Behavior**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd ed., 437 p., 1993.

- NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S. & TILLER, K. G., Ionic-strength and pH effects on the Sorption of Cadmium and the Surface Charge of Soils, **Eur. J. Soil Sci.**, 45:419-429, 1994.
- NASCENTES, R., **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Civil, 153 p., 2006.
- NOGAMI, J.S. & VILLIBOR, D.F., **Pavimentação de Baixo Custo com Solos Lateríticos**. São Paulo: Vilibor, 213 p., 1995.
- PIERANGELI, M. A.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; COSTA, E. T. S., Efeito do pH na Adsorção e Dessorção de Cádmiu em Latossolos Brasileiros, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 29:523-532, 2005.
- POMBO, L. C. A., Sorção de Cádmiu em Solos do Estado do Rio Grande do Sul, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 19:19-24, 1995.
- POURBAIX, M., Atlas of Electrochemical Equilibria, **J. A. Franklin, Association of Corrosion Engineering**, Houston, Tex, 1974.
- REDDY, K. R.; XU, C. Y.; CHINTHAMREDDY, S., Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis, **Journal of Hazardous Materials**, 84, 279 – 296, 2001.
- SALAM, A. K. & HELMKE, P. A., The pH Dependence of Free Ionic Activities and Total Dissolved Concentrations of Copper and Cadmium in Soil Solution, **Geoderma**, 83:281-291, 1998.
- VARGAS, M., **Introdução à Mecânica dos Solos**. São Paulo, Editora Universidade de São Paulo, 1977.
- YOUNG, R. N.; WARKENTIN, B. P.; PHADUNGCHEWIT, Y.; GALVES, R., Buffer Capacity and Lead Retention in Some Clay Materials, **J. Water, Air and Soil Pollution**, 53, p. 53-67, 1990.

8. CONCLUSÕES GERAIS

Com base na análise dos resultados do presente trabalho, conclui-se que:

- a análise mineralógica mostrou que o quartzo foi o principal mineral constituinte da fração areia dos três solos estudados. Já as suas frações argila e silte apresentaram caulinita como mineral predominante, sendo que outros minerais também foram encontrados, tais como: goethita, gibbsita, hematita e VHE;
- as análises químicas de rotina mostraram que a adição de cádmio aos solos altera significativamente os valores de algumas bases trocáveis, como o sódio e o potássio, resultando em mudanças de valores em outros índices que são obtidos indiretamente pelas análises de rotina. Além disso, elas mostraram também que os valores do P-rem dos solos 1 e 3 aumentaram consideravelmente com a adição de cádmio, o que pode indicar que esses dois solos apresentaram adsorção específica do cádmio pelos minerais secundários do solo;
- o solo 2 apresenta baixos valores de CTZ e PCZ antes de contaminados (estado natural), e variações pouco expressivas destes parâmetros químicos após sua contaminação. Já os solos 1 e 3, em especial o solo 3, apresentam variações mais significativas nos valores desses parâmetros após a adição de cádmio, sendo que o período de incubação não exerce influência marcante em seus valores;
- os parâmetros eletrocinéticos dos solos, exceto para o solo 3, não apresentaram mudanças significativas de valores, ficando na mesma ordem de grandeza, quando se variou a diferença de potencial aplicada e a energia de compactação;
- o PCZ dos solos teve influencia marcante nos fenômenos de migração do cádmio com a aplicação da diferença de potencial elétrico, em especial para os solos 1 e 3, pois estes solos apresentaram fluxo eletrosmótico reverso, no sentido cátodo-ânodo e o solo 2 apresentou fluxo normal, no sentido ânodo-cátodo;

- nos solos analisados, em geral, os valores de pH determinados após a realização dos ensaios de descontaminação ficaram acima daqueles de pH iniciais;
- a análise de extração seqüencial empregada mostrou-se uma boa ferramenta para a avaliação do processo de descontaminação eletrocinética; observando-se que a aplicação da corrente elétrica diminuiu a atividade de íons fortemente adsorvidos, aumentando, assim, a atividade daqueles atraídos eletrostaticamente nos solos, principalmente para os solos 1 e 3;
- os resultados de descontaminação via fenômenos eletrocinéticos mostraram que, para os solos 1 e 3, de textura argilosa, o aumento do período de incubação favoreceu a retirada de cádmio, não ocorrendo, no entanto, variações significativas para o solo 2;
- O solo 2, de textura predominantemente arenosa e baixos teores de óxidos de ferro e alumínio, apresentou os melhores resultados referentes a descontaminação de cádmio em solução ou na forma trocável; e
- em todos os solos e para todas as ddp aplicadas, observou-se que o cádmio na fração residual migrou no sentido ânodo-cátodo, comprovando que a forte acidificação do ânodo resulta em destruição dos constituintes do solo, facilitando, assim, a remoção de elementos químicos, bem como que a alcalinização do cátodo resulta em deposição e precipitação de contaminantes no mesmo; e
- os melhores resultados, em geral, foram obtidos com uma ddp aplicada de 30 V, trabalhando-se, pois, com gradiente elétrico maior.

9. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros são, como segue:

- analisar mais detalhadamente a influencia da mineralogia no processo;
- aumentar o horizonte de solos estudados, incluindo uma gama maior de texturas, aspectos químicos e aspectos mineralógicos, trabalhando-se, também, com amostras indeformadas;
- empregar mais de um elemento-traço, em especial aqueles que apresentem adsorção específica pelos colóides do solo, tais como o chumbo e o cobre, e outros que apresentam elevada mobilidade nos solos, como o zinco e o manganês;
- ampliar os tipos de contaminantes, incluindo, também, elementos radioativos, produtos orgânicos, em especial aqueles derivados do petróleo, bem como rejeitos de mineração;
- fazer experimentos de campo ou estudos laboratoriais em amostras de grandes dimensões;
- utilizar tempos de incubação maiores, pois na prática o tempo de contato solo/contaminante é bem elevado; e
- testar a diferença de comportamento entre sais puros e resíduos contaminados.