

Utilização da técnica “Time-Domain Reflectometry” (TDR) na determinação do teor de água em meios porosos durante o processo electrodialítico

Use of the “Time-Domain Reflectometry” (TDR) in the determination of the water content in porous media during the electrodialytical process

A. Castro¹, M.C. Gonçalves¹ & A.B. Ribeiro²

RESUMO

O processo electrodialítico tem vindo a revelar-se promissor na remoção de contaminantes, quer *in-situ*, quer *on-site*, de solos, lamas, resíduos de madeira tratada, cinzas e sedimentos. Esta técnica de descontaminação utiliza a acção de um campo eléctrico como “agente de limpeza”, baseando-se na combinação do movimento electrocinético dos iões com o princípio da electrodialise. Os poluentes da matriz são transportados para os compartimentos dos eléctrodos/electrólitos, dos quais podem ser removidos. Contudo, a eficiência do processo electrodialítico na remoção de contaminantes de meios porosos é dependente do teor de água do material a descontaminar. O objectivo deste estudo consiste na aplicação da técnica TDR (“Time-Domain Reflectometry”) na determinação do teor de água de resíduos orgânicos e sua monitorização ao longo do tempo de submissão ao

processo electrodialítico. Utilizaram-se resíduos orgânicos de três granulometrias: resíduo A, serradura de diâmetro < 1mm, resíduo B, serradura de diâmetro > 1mm e < 2mm e resíduo C, estilha de 20x10x0,1 mm de dimensão média e procedeu-se à determinação da massa volúmica aparente, que se verificou ser de 0.21, de 0.14 e de 0.10 g cm⁻³ para os resíduos A, B e C, respectivamente. Obtiveram-se coeficientes de determinação de 0.86, 0.91 e 0.58 para as equações de calibração que relacionam a constante dieléctrica dos resíduos A, B e C, respectivamente com o teor de água gravimétrico (em volume). Realizaram-se três ensaios electrodialíticos, um para cada resíduo, utilizando uma célula laboratorial em cujo compartimento central se monitorizou o teor em água por inter-médio de duas sondas TDR. Os ensaios efectuados tiveram como objectivo o estudo do uso do TDR para outros meios porosos, que não o solo. Os resultados obtidos indicam que a

¹ Estação Agronómica Nacional, Dep. Ciência do Solo, Av. República, 2784-505 Oeiras Tel. 214403500, fax 214416011, email: ad.castro@clix.pt; ² Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, email: abr@fct.unl.pt

metodologia poderá ser aplicada desde que se efectue uma calibração prévia para o material em estudo.

ABSTRACT

The electro-dialytic process is a promising remediation technique for the removal of contaminants, both *in-situ* and *on-site*, from soils, sludges, treated wood wastes, ashes and sediments. This technique uses the action of an electric field as the "cleaning agent", transporting the pollutants out of the matrix towards one of the electrode compartments/electrolytes, from where they can be removed. The efficiency of the electro-dialytic process for the removal of contaminants from porous media depends on the water content of the matrix to decontaminate. The aim of this study is the application of technique TDR ("Time-Domain Reflectometry") in the determination of the water content of organic residues (wood) and its monitoring during the electro-dialytic process. Three types of organic residues were used: waste A, sawdust with diameter < 1mm, waste B, sawdust with diameter > 1mm and < 2mm and waste C, wood chips with 20x10x0,1 mm as average particle, with bulk densities of 0.21, 0.14 and 0.10 g cm⁻³ for the residues A, B and C, respectively. Coefficients of determination of 0.85, 0.91 and 0.58 for the equations of calibration that relate the dielectric constant of the residues A, B and C, respectively with the gravimetric water content were obtained. The experiments had the purpose of studying the use of the TDR for other porous media than soil. The results obtained indicate that the methodology can be applied, if a previous

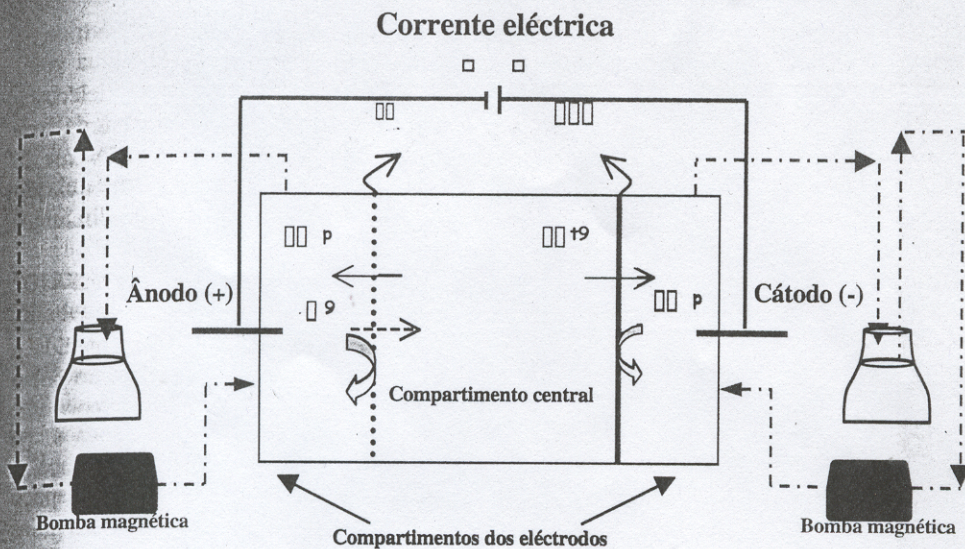
calibration for the material in study is carried out.

INTRODUÇÃO

O processo electro-dialítico tem vindo a revelar-se uma técnica promissora na remoção de metais pesados e contaminantes orgânicos, quer *in-situ*, quer *on-site*, de solos, lamas, resíduos de madeira tratada, cinzas e sedimentos (Ribeiro & Mexia, 1997; Ribeiro, 1998; Ribeiro *et al.*, 2000; Ribeiro *et al.*, 2002; Ottosen *et al.*, 2002; Ottosen *et al.*, 2003). Esta técnica de electro-remoção recorre à acção de um campo eléctrico como "agente de limpeza", transportando os poluentes da matriz, essencialmente por electromigração e/ou electro-osmose, para um dos compartimentos dos eléctrodos/electrólitos, dos quais podem ser removidos. A eficiência do processo electro-dialítico para remoção de contaminantes de meios porosos é dependente do teor de água do material a descontaminar, pelo que o controlo da humidade por métodos não destrutivos é da maior relevância para o processo.

CÉLULA ELECTRODIALÍTICA LABORATORIAL

O conceito de célula electro-dialítica laboratorial, desenvolvido na Universidade Técnica da Dinamarca, é descrito detalhadamente em Ribeiro (1998), encontra-se esquematizado na Figura 1. A célula electro-dialítica é composta por três compartimentos, um central, onde é colocado o meio poroso a descontaminar, e dois compartimentos laterais, correspondentes aos

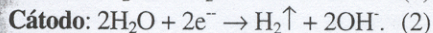
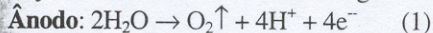


(AN – membrana de troca aniónica; CAT – membrana de troca catiónica)

Figura 1 – Representação esquemática da célula electrodiálítica.

compartmentos dos electrodos. A separação entre os três compartimentos é assegurada por membranas de troca iónica (Figura 1).

Se se utilizarem electrodos inertes são de esperar, pelo menos, as seguintes reacções, devidas à electrólise da água:



A utilização de uma membrana de troca catiónica (CAT), entre o compartimento do cátodo e o compartimento central, funciona como um rectificador perfeito, não permitindo a propagação de iões OH^- deste compartimento de electrodos para o central. A entroposição de uma membrana de troca aniónica (AN), entre o compartimento do ânodo e o compartimento central, apesar de retardar não impede a propagação de iões H^+ do compartimento do ânodo para o central.

Se a corrente utilizada na célula electrodiálítica, durante o processo de electromoção, for superior ao fluxo de aniões (ou de catiões) na solução da matriz no compartimento central, a tendência será que, quando não houver aniões disponíveis para atravessar a AN (ou catiões para atravessar a CAT do compartimento central para o cátodo), do compartimento central para o do ânodo, ainda haverá catiões (a densidade de corrente na célula poderá ser mais elevada que a corrente crítica para a AN, mas mais baixa que o valor crítico para a CAT).

Devido ao exposto, a água presente na interface AN/compartimento central (ou compartimento central/CAT) sofrerá dissociação em iões H^+ e OH^- , dos quais os iões OH^- passarão a AN em direcção ao ânodo, enquanto os H^+ electromigrarão, movendo-se na direcção do compartimento do cátodo.

Estes iões H^+ deverão juntar-se com os iões H^+ (devidos às reações do ânodo), que poderão passar do compartimento do ânodo, através da AN, para o compartimento central da célula.

Para uma mesma densidade de corrente aplicada haverá, num ensaio longo, uma tendência para a secagem do meio poroso. Isto pode ser um factor limitante do processo electrodialítico, particularmente se não houver adição de água ao sistema, no compartimento central.

Um decréscimo de humidade causará um aumento da resistência do meio poroso à passagem de corrente (se os poros secarem, não haverá condutividade). A secagem da matriz reduz a área de contacto entre ela e as membranas de troca iónica, especialmente nas interfaces AN/compartimento central e/ou compartimento central/CAT.

"Time Domain Reflectometry"

Vários estudos demonstraram o potencial da técnica "Time Domain Reflectometry", TDR, para medição do teor de água volumétrico do solo (Dalton & van Genuchten, 1986; Gonçalves *et al.* 2001; Nadler *et al.*, 1991; Topp, 1987). As vantagens desta técnica, não destrutiva, são a de permitir a monitorização do teor de água sem destruição do solo e a de ser mais rápida que o processo clássico (método gravimétrico).

O equipamento baseado no sistema TDR emite pulsos electromagnéticos, que se propagam ao longo de uma linha de transmissão (guias metálicas, paralelas e de comprimento conhecido) introduzida num meio poroso (solo, por exemplo), e mede os intervalos de tempo entre o lançamento das ondas e a detecção das reflexões. O tempo de passagem do pulso é proporcional à constante dieléctrica do solo.

Para os solos, a constante dieléctrica, ϵ , é uma função do seu teor em água volumico, θ , visto que a constante dieléctrica da água é de 83 em oposição à da fase sólida cujos valores variam entre 2 e 5. Topp (1987) encontraram uma relação empírica única entre θ e ϵ , para diferentes solos, com a forma:

$$\theta = -5.3 \times 10^{-2} + 2.92 \times 10^{-2} \epsilon - 5.5 \times 10^{-4} \epsilon^2 + 4.3 \times 10^{-6} \epsilon^3 \quad (3)$$

A constante dieléctrica, ϵ , é medida a partir do tempo de passagem, t , do pulso electromagnético através do solo por:

$$\epsilon = (ct/2L)^2, \quad (4)$$

onde c é a velocidade da luz no espaço (3×10^8 m/s) e L o comprimento das guias metálicas. A equação (3) requer, por vezes, ajustamentos para solos com altos teores de matéria orgânica e/ou argila ou ainda em qualquer caso em que seja necessária uma grande precisão nas medições (Dalton *et al.*, 1984).

O objectivo deste estudo consiste na aplicação da técnica "Time-Domain Reflectometry" na determinação do teor de água de resíduos orgânicos de três granulometrias diferentes e sua monitorização ao longo do processo electrodialítico.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado associando a célula electrodialítica descrita no ponto anterior (Figura 1) à técnica "Time Domain Reflectometry" (TDR).

O equipamento TDR utilizado foi o modelo 6050X1 da Trase Systems que tem a vantagem de determinar e indicar o teor de água do meio poroso e a constante dieléctrica directamente no monitor do aparelho. Utilizaram-se sondas de três guias paralelas ("buriable wave guides").

Resíduos de madeira

Utilizaram-se resíduos de madeira, de três granulometrias diferentes, obtidas a partir de postes de *Pinus pinaster* Ait. (resíduos A, B e C) cujas dimensões se apresentam no Quadro 1.

Calibração do TDR para os resíduos de madeira

Procedeu-se ao enchimento de três cilindros de PVC ($\phi = 25$ cm e $h = 20$ cm), para cada um dos resíduos de madeira. Cada cilindro tem a meia altura um orifício onde foi introduzida, horizontalmente, uma sonda TDR.

Fez-se variar o teor de água em cada cilindro, sujeitando-os a um processo de humedecimento até à saturação, seguido de um processo de secagem natural. O valor da constante dielétrica e do teor de

QUADRO 1 – Granulometrias dos resíduos de madeira utilizados

Resíduos de madeira	A	B	C
Dimensões (mm)	$\phi < 1$	$1 < \phi < 2$	$20 \times 10 \times 0,1$

água, obtido a partir da equação 3, foram monitorizados com o TDR e, simultaneamente, foram sendo colhidas amostras à profundidade de instalação das sondas TDR para determinação do teor de água pelo método gravimétrico. Foi-se refazendo o enchimento dos cilindros de PVC com os respectivos resíduos.

Determinação da massa volúmica dos resíduos de madeira

Para a determinação da massa volúmica aparente dos resíduos, colheram-se cilindros de Kopecki, dentro dos cilindros de PVC. Os cilindros de Kopecki, de volume

conhecido (100 cm^3), contendo o material a analisar, foram levados à estufa a 105°C durante 24 h, para determinação de resíduo, a partir do qual se determinou a massa volúmica aparente dos resíduos.

Os teores de água ponderais ou gravimétricos obtidos foram transformados em volúmcos, para as análises de resultados que se seguiram.

Célula electrodialítica laboratorial

A monitorização dos teores de água e da constante dielétrica, para cada resíduo, foi realizada diariamente numa célula electrodialítica laboratorial, desenhada na EAN (semelhante à figura 1), composta por três compartimentos, um central, de $\phi_{\text{int}} = 23$ cm e $L = 15$ cm, onde foram colocados os resíduos orgânicos saturados com água (ensaios 1, 2 e 3), e dois compartimentos laterais, correspondentes aos compartimentos dos eléctrodos. A separação entre os três compartimentos foi assegurada por membranas de troca iónica (membrana de troca aniónica: IA1-204SXZL386 e membrana de troca catiónica: CR67HMR-P1220B, ambas da IONICS Inc. Massachusetts, USA), conforme Figura 1. Foram utilizados eléctrodos inertes da BERGSOE AC, Dinamarca.

A montagem laboratorial contou ainda com outros componentes tais como duas bombas magnéticas PLASTOMECH, uma fonte de alimentação Hewlett Packard E 3612A e um multímetro KIOTTO (KT 1000H). O electrolito utilizado foi uma solução 10^{-2} M de NaNO_3 a pH 3.

No compartimento central da célula, foram instaladas duas sondas de três guias paralelas, uma a 4 cm da membrana de troca aniónica e outra a 4 cm da membrana de troca catiónica (Figura 1), para se efectuarem as determinações da cons-

tante dieléctrica e do teor de água, recorrendo ao TDR.

Realizaram-se três ensaios electrodiálíticos, cujas condições experimentais se apresentam no Quadro 2.

QUADRO 2 - Condições experimentais utilizadas

Ensaio electrodiálítico	Resíduos de enchimento do compartimento central	Intensidade de corrente (mA)	Duração (dias)
1	A	10	33
2	B	75	28
3	C	10	40

Diariamente, excepto aos fins-de-semana, foi verificado o pH dos electrólitos, tendo o catolito sido ajustado com HNO_3 , sempre que se encontrava acima de pH 3.

Apesar de não constituir objectivo do presente trabalho o estudo da remoção de contaminantes da matriz pelo processo electrodiálítico, o resíduo C estava inicialmente contaminado com $669.7 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ e $110.3 \text{ mg Cr kg}^{-1}$. As concentrações iniciais de Cu e Cr no resíduo, bem como as finais, após o ensaio electrodiálítico 3, foram obtidas pelo British Standard (BS 5666, 1991).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Calibração do TDR para os resíduos em estudo

Os valores médios da massa volúmica aparente obtidos para os resíduos A, B e C foram de 0.21 g cm^{-3} , de 0.14 g cm^{-3} e de 0.10 g cm^{-3} ($n=3$), respectivamente. Os valores extremamente baixos daquela grandeza, muito diferentes dos valores normalmente encontrados para os solos (valor médio de cerca de 1.3 g cm^{-3}), deus-nos uma indicação de que certamente a

equação de Topp (1987) não se podia aplicar neste caso. Procedeu-se a uma calibração do aparelho para os resíduos em estudo pela metodologia já descrita. Obtiveram-se coeficientes de determinação de 0.86, de 0.91 e de 0.58, significativo ao nível de 0.1% de probabilidade ($n=25$ observações), para as equações de calibração que relacionam a constante dieléctrica dos resíduos A, B e C, respectivamente com o teor de água (Figura 2), obtido pelo método gravimétrico e multiplicado pela densidade aparente.

Os teores de água obtidos directamente com o TDR, a partir da equação 3, foram diferentes dos obtidos a partir do método gravimétrico, embora apresentando a mesma tendência (as curvas obtidas durante a monitorização pelos dois processos são praticamente paralelas) (Figura 3). Também se apresenta a monitorização do teor de água para os ensaios 1, 2 e 3 ao longo do tempo do processo electrodiálítico – com as sondas de três guias paralelas instaladas (uma a 4 cm da membrana de troca aniónica (AN) e outra a 4 cm da membrana de troca catiónica (CAT)).

O processo electrodiálítico

Os resultados obtidos indicam que o uso do TDR é viável para resíduos de madeira de três granulometrias (outros meios porosos que não o solo), exigindo contudo, uma calibração prévia para cada resíduo.

A utilização da técnica TDR, acoplada ao processo electrodiálítico, mostrou também ser viável na monitorização, em tempo real, de teor em água, ao longo do processo de remediação.

Apesar das indiscutíveis vantagens do controlo do teor em água, em tempo real, na maximização da eficiência do processo

de descontaminação electrodialítico, os resultados obtidos apontam para a necessidade de se continuar a experimentação, no sentido de se optimizarem condições relativas aos dois processos.

Saliente-se que, apesar da remoção de contaminantes não ter sido objectivo deste trabalho, o ensaio electrodialítico 3 removeu 92.3% de Cu e 12.9% de Cr. Estas percentagens de remoção (obtidas em Saliente-se que, apesar da remoção de contaminantes não ter sido objectivo deste trabalho, o ensaio electrodialítico 3 remo-

veu 92.3% de Cu e 12.9% de Cr. Estas percentagens de remoção (obtidas em ensaios de electroremoção não optimizado para a extracção de contaminantes), levam-nos a pensar que a utilização da técnica TDR não interfere com o processo electrodialítico.

Limitações diagnosticadas prendem-se, por exemplo, com a deficiente aderência da sonda TDR ao(s) resíduo(s) em estudo, o que exige experimentação futura ao nível da taxa de compactação óptima a utilizar.

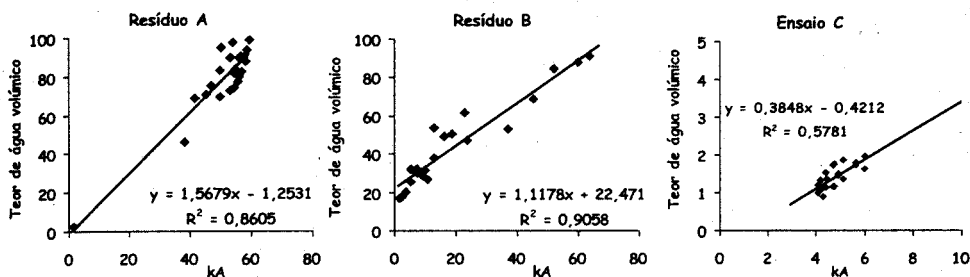


Figura 2 – Calibração do TDR para os resíduos A, B e C.

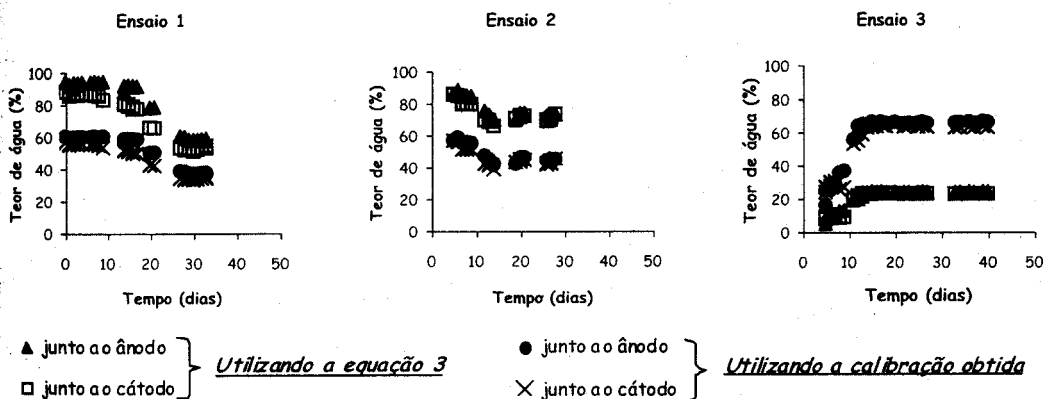


Figura 3 – Teores em água obtidos directamente com o TDR e pelo método gravimétrico para os resíduos A, B e C e monitorização do teor de água para os ensaios 1, 2 e 3 ao longo do tempo

O tempo dado ao processo electrodiálítico também revelou ser inferior ao necessário para se verificarem diferenças nos teores em água no compartimento central da célula. Se mais tempo tivesse sido dado ao processo electrodiálítico e/ou maior intensidade de corrente aplicada, seria de esperar a diferenciação dos teores em água fornecidos pelo TDR, junto à AN e junto à CAT (relacionadas com o fluxo electroosmótico dentro da célula).

CONCLUSÕES

A utilização da técnica "Time-Domain" Reflectometry (TDR) mostrou ser viável na determinação do teor de água em resíduos de madeira de diferentes granulometrias. A calibração prévia do TDR para cada resíduo afigura-se como necessária.

O cruzamento viável da técnica TDR e o processo electrodiálítico abre uma nova etapa em termos de experimentação, nesta área do conhecimento.

As percentagens de remoção de 92.3 de Cu e de 12.9 de Cr obtidas em ensaio electrodiálítico não otimizado para a electroremoção de contaminantes, levam-nos a supor a não interferência da técnica TDR no processo electrodiálítico.

A possibilidade de adição de água ao compartimento central da célula, em tempo real, à medida das necessidades do processo electrodiálítico, permite equacionar a optimização do fluxo electroosmótico, um dos mecanismos de remoção de contaminantes associados à electroremoção.

A optimização de condições constituirá um conjunto de desenvolvimentos futuros a prosseguir, uma vez que sendo o TDR uma técnica não destrutiva, os resultados afiguram-se como promissores, em termos de melhoria de controlo do processo

electrodiálítico (e respectivas eficiências de remoção de contaminantes a esperar).

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do Projecto POCTI/32927/AGR/ /2000, aprovado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, e POCTI com fundos FEDER.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BS 5666. 1991. British Standard Methods of analysis of Wood preservatives and treated timber. Part 3. *British Standard Institution*. London, 7 pp.
- Dalton, F.N., Henkelrath, W.N., Rawlings, D.S. & Rhoades, J.D. 1984. Time domain reflectometry. Simultaneous measurement of soil water and electrical conductivities with a single probe. *Science*, **224**: 989-990.
- Dalton, F.N. & van Genuchten, M.Th. 1986. The time-domain reflectometry method for measuring soil water content and salinity. *Geoderma*, **38**: 237-250.
- Gonçalves, M.C., Martins, J.C. & Gonçalves, A.R. 2001. Avaliação da condutividade eléctrica aparente e do teor de água do solo por TDR. *Revista de Ciências Agrárias*, **XXIV (3 e 4)**: 105-117.
- Nadler, A. Dasberg, S. & Lapid, I. 1991. Time domain reflectometry measurements of water content and electrical conductivity of layered soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**: 938-943.
- Ottosen, L.M., Eriksson, T., Hansen, H.K. & Ribeiro, A.B. 2002. Effects from different types of construction refuse in the soil on electrodiolytic remediation. *Journal of Hazardous Materials*, **B91**: 205-219.
- Ottosen, L.M., Kristensen, I.V., Pedersen, A.J., Hansen, H.K., Villumsen, A. & Ribeiro, A.B. 2003. Electrodialytic removal of heavy metals from different solid waste products.

Separation Science and Technology,
38(6): 1269-1289.

Ribeiro, A.B. 1998. *Use of Electrodialytic Remediation Technique for Removal of Selected Heavy Metals and Metalloids from Soils*. Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Denmark, ISBN 87-986871-0-7, 320 pp.

Ribeiro, A.B., Gomes, H., Mateus, E.P. & Réffega, A.G. 2002. Remoção de contaminantes de solos através do processo electrocinético: caso da atrazina. *Revista de Ciências Agrárias*, **XXV(3/4)**: 445-454.

Ribeiro, A.B., Mateus, E.P., Ottosen, L.M. & Bechnielsen, G. 2000. Electrodialytic

removal of Cu, Cr and As from chromated copper arsenate-treated timber waste. *Environmental Science & Technology*, **34(5)**: 784-788.

Ribeiro, A.B. & Mexia, J.T. 1997. A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil. *Journal of Hazardous Materials*, **56**: 257-271.

Topp, G.C. 1987. The application of time-domain reflectometry (TDR) to soil water content measurement. *Proceedings of the International Conference on Measurement of Soil and Plant Water Status*. Vol. 1. UTAH State University, USA.

3P01

Potencialidade de Cinzas Volantes de Estações de Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos como correctivo mineral

A. Varela-Castro¹, A. T. Lima², A. B. Ribeiro², O. Monteiro¹, M. A. Castelo-Branco¹, H. Domingues¹ & M.C. Gonçalves¹

¹*Estação Agronómica Nacional, Departamento Ciência do Solo, Av. República, 2784-505 Oeiras, Tel: 214403500 – Fax: 214 416 011 – E-mail: ad.castro@clix.pt*

²*Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Tel: 212948300 – Fax: 212948554*

A União Europeia tem vindo a estabelecer estratégias para a protecção dos solos. As acções mais prementes relacionam-se com factores que provocam a degradação do solo, tais como, a depleção de matéria orgânica, erosão e contaminação.

A reutilização de cinzas tem sido objecto de vários estudos. No caso particular das cinzas volantes provenientes de Estações de Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos (EIRSU), apesar de serem consideradas resíduos perigosos poderão ser potenciais correctivos minerais de solos, após a sua descontaminação, particularmente para solos ácidos, visto apresentarem um valor de pH elevado e ainda, um potencial valor fertilizante.

O presente trabalho tem como objectivo referenciar possibilidades de reciclagem/reutilização de cinzas volantes de EIRSU, de forma a reduzir o seu impacto ambiental. Será discutida a viabilidade da aplicação do processo electrodiálítico na descontaminação do resíduo, de forma a potenciar o seu valor correctivo/fertilizante para os solos e diminuir as questões ambientais levantadas por este tópico.