

COMPORTAMENTO ELETROCINÉTICO EM ÁREAS IMPACTADAS POR ÍONS METÁLICOS

Ernesto Sumi¹; Raphael Hypolito²; Daniela Gamito³; Marisa Pugas⁴; Maurício Gardinali⁵; Vinicius Melo⁶.

Resumo – O método de Remediação Eletrocínética é uma técnica de recuperação de áreas contaminadas que ainda não está sendo utilizada em larga escala no Brasil. Essa tecnologia se baseia na aplicação de corrente elétrica de baixa intensidade entre dois ou mais eletrodos aplicados no solo. Entre as partículas do solo encontram-se soluções aquosas (soluções intersticiais), iônicas com condutividade elétrica e características próprias. Assim, a passagem de uma corrente elétrica pode mobilizar e concentrar as espécies iônicas através dos fenômenos de eletromigração e eletro-osmose para os eletrodos. Trata-se de uma técnica utilizada em várias outras áreas, mas sua aplicação se estende, em especial, para remediações de águas subterrâneas e solos argilosos impactados. Os principais objetivos deste trabalho são o aperfeiçoamento e a busca de novas técnicas eletrocínéticas para remediação de áreas em solos tropicais impactados. Serão efetuados estudos em bancada com produtos de várias naturezas simulando diversos tipos de solos com variação das condições experimentais como vários íons, eletrodos de diferentes composições, corrente elétrica variada, umidade, permeabilidade etc. As informações fornecidas neste artigo correspondem aos resultados dos estudos preliminares e que certamente trarão contribuição para se entender melhor os processos de remediação eletroquímica a ser aplicado em situações reais de áreas contaminadas.

Abstract – Electrokinetic remediation is a technique to restore a contaminated area, which has not been used in large-scale in Brazil. It is based on the application of an electric current of low intensity between two electrodes or more through the soil. Among the soil particles there are water solutions (interstitial solutions), that become ionic with electric conductivity and have particular characteristics. Therefore, the passing of an electric current can mobilize and concentrate ionic types through the electromigration and electroosmosis phenomena to the electrodes. Such technique is used in many other fields, but its application is extended mainly to the remediation of groundwater and impacted clay soil. The present study has as main objectives the research and improvement of new electrokinetic techniques to the remediation of impacted groundwater and clay soil for already impacted tropical sites. Experimental studies will be conducted on laboratory stand with products of various types simulating different kinds of soil, and varying the experimental conditions (different composition electrodes, electric current, humidity, permeability, etc). The information presented in this article corresponds to preliminary study results; nonetheless, it will contribute to a better understanding of electrochemistry remediation process applied in contaminated sites real situation.

¹ Doutorando do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, (11)3091-4145, ernesto.sumi@gmail.com;

² Prof. Dr. do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, (11)3091-4145, rhyo@usp.br;

³ Doutoranda do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, (11)3091-4145, daniela.gamito@usp.br;

⁴ Doutoranda do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, (11)3091-4145, mspugas@gmail.com;

⁵ Mestrando do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, (11)3091-4145, mauricio.gardinali@aes.com;

⁶ Aluno de Iniciação Científica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, (11)3091-4145, viniarm@hotmail.com;

Palavras-Chave – Remediação, Eletrocínética, Contaminação, Eletroquímica.

1. Introdução

Os parâmetros envolvidos no processo eletrocinético em uma situação real de campo são: tipo de solo, tipos de contaminantes, intensidade da tensão, distância entre os eletrodos, material dos eletrodos, interação solo-contaminante, interação contaminante-contaminante, uso de aditivos para controle de pH etc (Acar, 1993). Neste estudo preliminar os valores desses parâmetros foram reduzidos a fim de compreender o papel que cada um exerce no processo eletrocinético.

Utilizou-se um recipiente de plástico inerte com as seguintes dimensões: 25 cm x 10 cm x 10 cm. Foi usada para a fase sólida areia quartzosa simulando um solo sedimentar poroso e, como agente contaminante, solução de íons cobre (II) com concentração de 10 mg L^{-1} , obtida a partir do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Utilizaram-se eletrodos inertes de aço inoxidável distantes 20 cm, ligados entre si por fio de cobre e, através de uma fonte de energia (Figura 1), aplicou-se uma diferença de potencial constante de 2 V (Figura 1).

Lançaram-se mãos de uma fonte de corrente contínua com intensidade variável da Instrutherm (FA-3005), um multímetro Tektronix (DMM4040), um peagâmetro de bancada Hanna (pH21) e, para as análises químicas, utilizou-se espectrômetro Hach (DR-2000) para solução aquosa e análise por espectrometria por absorção atômica para solução ácida.

Para a fração sólida a areia quartzosa foi selecionada por peneiramento nas dimensões 32 e 65 mesh que corresponde a areia média. Este material contém 90-95% de quartzo, 5% de fragmento de rochas quartzo-feldspáticas e porcentagens menores que 1 % de opacos, minúsculos cristais pretos de turmalina. A areia foi tratada com ácido clorídrico, com ácido sulfúrico e, em seguida lavada exaustivamente com água deionizada (Hypolito, 2011).

Para as leituras de pH, Eh coleta de amostras para as análises químicas e como forma de se isolarem os eletrodos, utilizaram-se cartuchos de filtração média, utilizados em extratores do tipo sohlet (Figura 1 (b))

Os eletrodos de materiais inertes possuíam 13,0 cm de comprimento e diâmetro de 1,0 cm ligados entre si através de um circuito elétrico com corrente contínua.

Nos poucos trabalhos experimentais sobre remediação eletrocinética destaca-se Pedrazzoli (2004) que utilizou como agente poluidor elevados teores de íons chumbo (5000 mg L^{-1}).

Neste trabalho, com o objetivo de estudar a interação iônica dos íons cobre, sulfato e eletrólise da água, inicialmente foi utilizada a concentração de 10 mg L^{-1} de cobre, mas com o decorrer da experiência constatou-se a necessidade de aumentar a concentração e, dessa forma foi estabelecida para 20 mg L^{-1} ambas as concentrações condizentes com os teores que ocorrem em ambiente subterrâneo contaminado. A tensão utilizada na primeira experiência foi estabelecida

em 2,00 V entre os eletrodos, na segunda experiência a tensão foi aumentada para 10,00V, a distância dos eletrodos para ambas as experiências foram fixadas em 20 cm, acompanhando as dimensões do recipiente.

Experiência 1

O recipiente de plástico foi quase totalmente preenchido com areia (3141g) e os eletrodos instalados dentro dos cartuchos de Soxhlet. Para que a areia ficasse totalmente saturada foi necessário adicionar 1150 mL de solução de íons cobre ($10,10 \text{ mg L}^{-1}$). Em seguida foram instalados os eletrodos ligados a um circuito elétrico com fonte de corrente contínua ajustado em 2,0000 V (Figura 1 (d) e para medir a corrente total do circuito foi instalado um amperímetro configurado (Figura 1(c)).

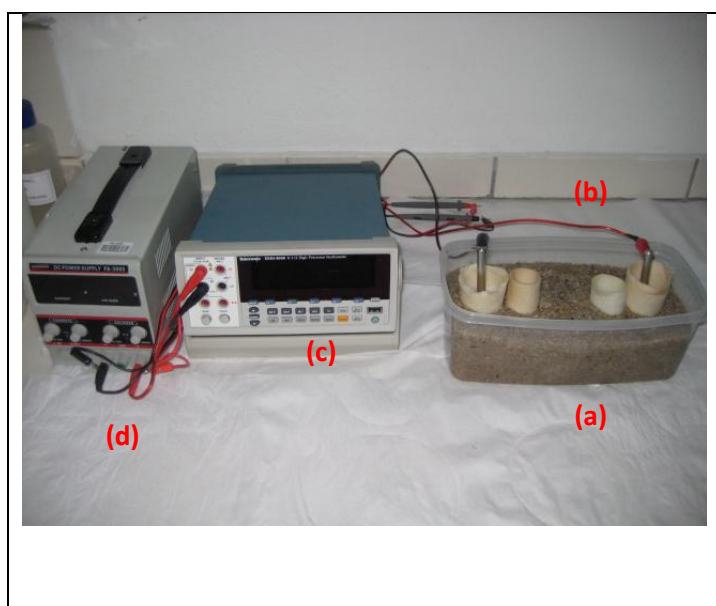


Figura 1 - Foto do conjunto de peças utilizadas na eletrolise. (a) célula eletrolítica (b) eletrodos mergulhados nas câmaras filtrantes (c) multímetro (d) fonte de alimentação de corrente contínua com intensidade variável (0-32V).

Na aplicação de corrente elétrica direta através de eletrodos imersos em solução aquosa, resulta na oxidação no ânodo (1) e uma redução no cátodo (2) (Acar, 1993).



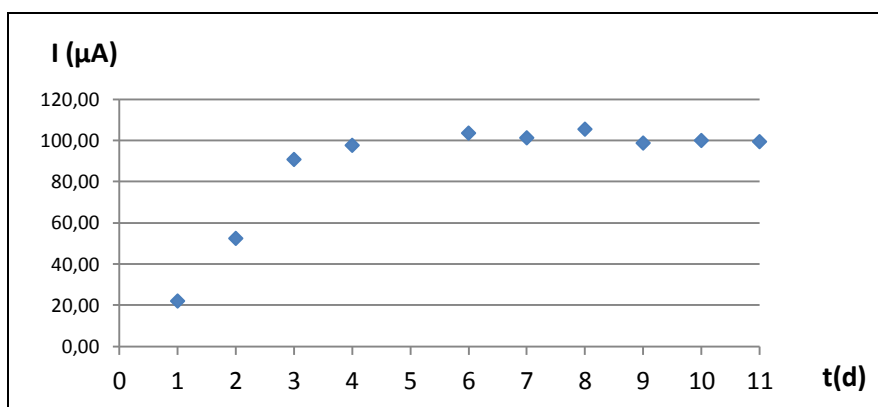
Os resultados da Experiência 1 apresentadas a seguir, as medidas de pH, de potencial óxido-redução (E_h), bem como as análises químicas do íon cobre foram realizadas em intervalos de 24 horas. As leituras foram realizadas dentro dos cartuchos, próximos dos eletrodos, e para as análises químicas as amostras foram coletadas também nesses recipientes. Os dados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Corrente elétrica, pH, potencial óxido-redução (E_h) do experimento 1 e análises químicas de Cu^{+2} em $mg L^{-1}$.

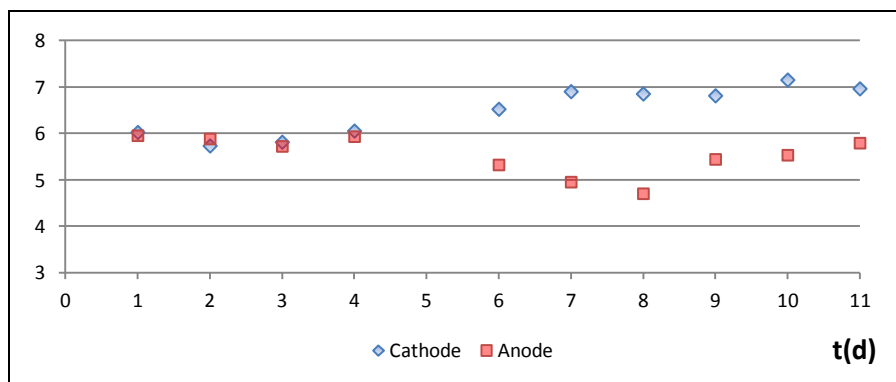
Dias	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11
Parâmetros										
Corrente (A)	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$5,24 \cdot 10^{-5}$	$9,08 \cdot 10^{-5}$	$9,76 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$9,87 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$9,94 \cdot 10^{-5}$
pH (Cátodo)	6,02	5,73	5,81	6,05	6,52	6,9	6,85	6,81	7,15	6,96
pH (Ánodo)	5,95	5,88	5,72	5,93	5,32	4,95	4,7	5,44	5,53	5,79
E_h (cátodo)(mV)	65,00	80,00	77,00	65,00	30,00	14,00	6,00	-1,00	-14,00	-3,00
E_h (Ánodo)(mV)	66,00	72,00	79,00	69,00	106,00	127,00	130,00	86,00	80,00	66,00
Cátodo ($mg L^{-1}$)	10,10			1,24			1,20			
Ánodo ($mg L^{-1}$)	10,10			0,90			2,88			

Ao longo do experimento a corrente elétrica (I) apresentou dois comportamentos: aumento praticamente linear do primeiro até o quarto dia e, em seguida, valores constantes indicando uma fase de estabilização. De forma semelhante as leituras de pH e E_h apresentaram valores muito próximos até o quarto dia do experimento. E, em seguida, iniciando o processo de estabilização (Figura 2 (a)) apontam os dados para o equilíbrio como pode ser observado pelos gráficos das Figura 2 ((a), (b) e (c)).

(a)



(b)



(c)

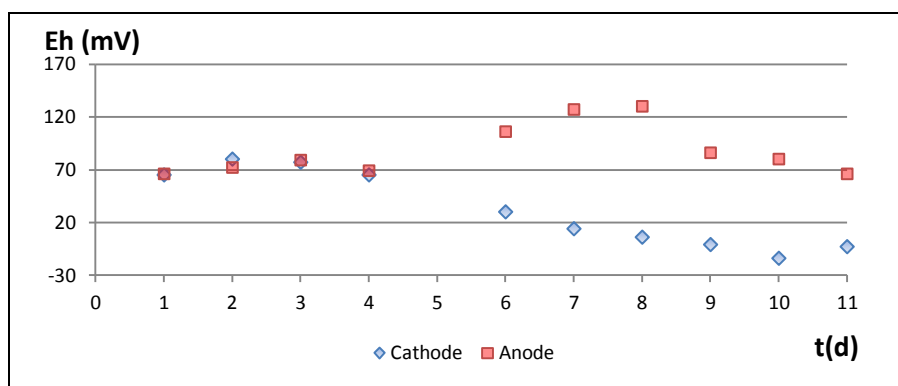


Figura 2 – Representação dos resultados de corrente elétrica (a), pH (b) e E_h (c).

Os resultados da experiência 1 demonstraram que para a eletrólise com eletrodos espaçados, assim como meios que dificultem as passagens iônicas, apesar dos livros de química recomendarem tensão levemente acima do valor de potencial Padrão de oxidação-redução (Bassett *et al.*, 1981). Em sistemas porosos com mobilidade iônica acentuada esses valores de tensão não são suficientes para remediações eletrocinéticas.

Experiência 2

Na segunda experiência, os equipamentos, assim como os procedimentos foram os mesmos da experiência 1. Para que a areia ficasse totalmente saturada foi necessário adicionar 1400 mL de solução de íons cobre ($20,00 \text{ mg L}^{-1}$). Em seguida foram instalados os eletrodos ligados a um circuito elétrico com fonte de corrente contínua ajustado em 10,0000 V (Figura 1).

Como na experiência anterior, os resultados apresentados a seguir, das medidas de pH, de potencial oxidação-redução (E_h), bem como as análises químicas do íon cobre foram realizadas em intervalos de 24 horas. As leituras foram realizadas dentro dos cartuchos, próximos dos eletrodos, e para as análises químicas as amostras foram coletadas também nesses recipientes. Os dados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Corrente elétrica, pH, potencial oxidação-redução (E_h) do experimento 2 e análises químicas de Cu^{+2} em mg L^{-1} .

Dias	1	2	3	4	5	8	9	10	
Parâmetros									
Corrente (A)	1,46	1,29	1,15	1,00	1,01	0,92	0,87	0,89	
pH (Cátodo)	5,44	8,19	9,13	10,32	9,8	10,41	10,57	10,32	
pH (Ânodo)	5,44	5,50	4,63	4,70	4,23	4,01	6,20	5,23	
E_h (Cátodo) (mV)	85,00	-73,00	-126,00	-196,00	-165,00	-201,00	-208,00	-196,00	
E_h (Ânodo) (mV)	85,00	87,00	134,00	127,00	152,00	167,00	52,00	104,00	
Cátodo (mg L^{-1})	20,00							0,58	
Ânodo (mg L^{-1})	20,00							0,52	

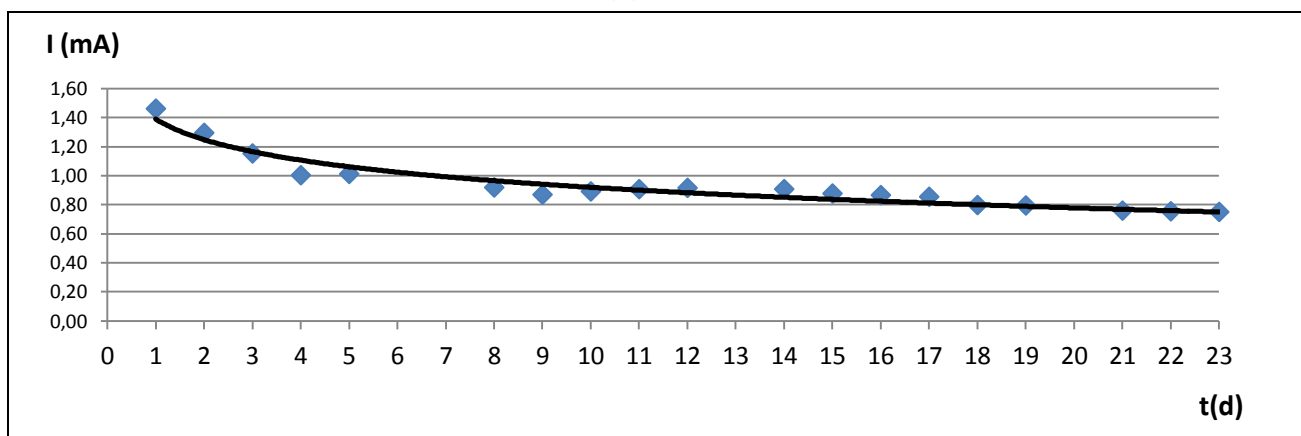
Continuação.

Dias	11	12	14	15	16	17	18	19
Parâmetros								
Corrente (A)	0,91	0,92	0,91	0,88	0,87	0,85	0,80	0,79
pH (Cátodo)	10,60	10,27	10,57	10,56	10,40	10,31	10,26	8,89
pH (Ânodo)	5,65	6,00	6,08	5,47	6,78	7,04	6,61	5,25
E _h (Cátodo) (mV)	211,00	-193,00	-207,00	-210,00	-198,00	-193,00	-192,00	-106,00
E _h (Ânodo) (mV)	78,00	62,00	56,00	90,00	25,00	14,00	26,00	109,00
Cátodo (mg L ⁻¹)			0,38			0,28		
Ânodo (mg L ⁻¹)			0,16			0,18		

Continuação.

Dias	21	22	23
Parâmetros			
Corrente (A)	0,76	0,75	0,75
pH (Cátodo)	9,17	10,67	10,68
pH (Ânodo)	5,90	5,35	6,05
E _h (Cátodo) (mV)	-129,00	-214,00	-215,00
E _h (Ânodo) (mV)	63,00	96,00	57,00
Cátodo (mg L ⁻¹)			0,00
Anodo (mg L ⁻¹)			0,50

(a)



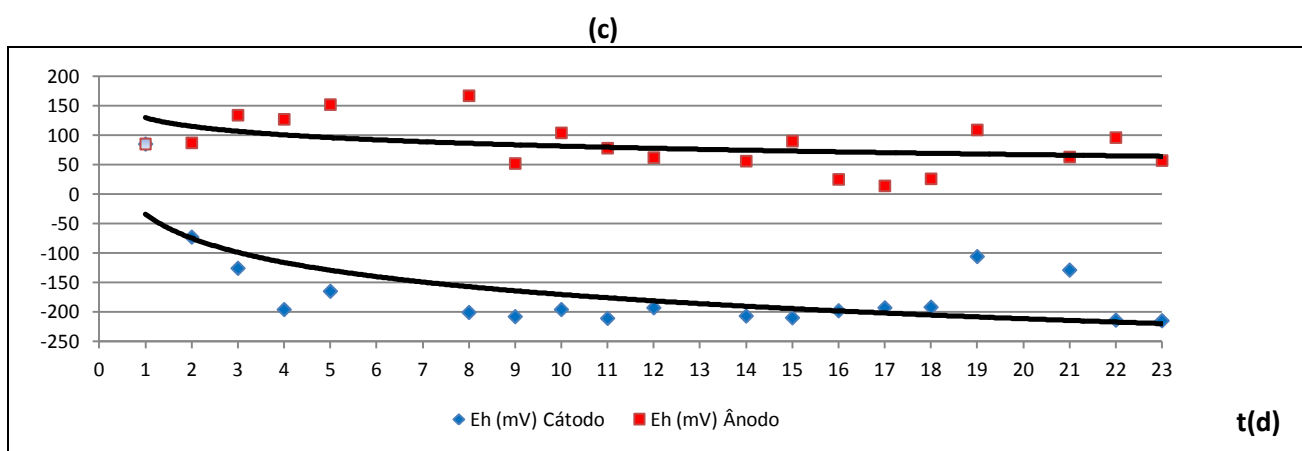
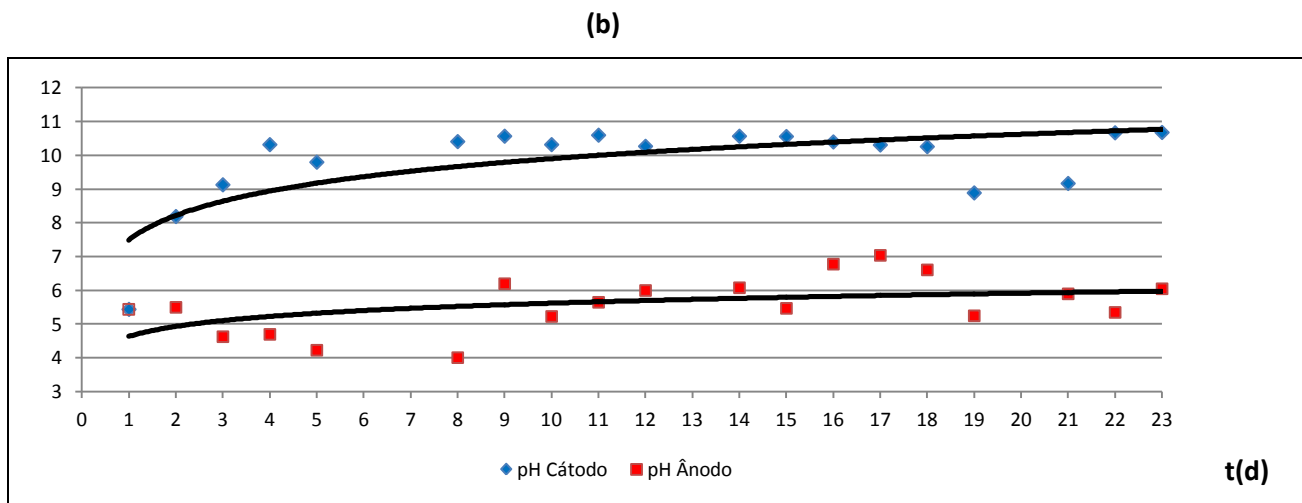


Figura 3 – Representação dos resultados de corrente elétrica (a), pH (b) e E_h (c) com as linhas de tendências.

O comportamento dos parâmetros analisados foram diferentes na experiência 2 em relação à primeira experiência. A intensidade da corrente elétrica (Figura 3 (a)) diminuiu no início do processo e manteve-se com esse comportamento tendendo a estabilizar no valor de 0,80 mA. Esse comportamento da corrente provavelmente está relacionado ao transporte de íon cobre entre os eletrodos.

O pH (Figura 3 (b)) apresentaram comportamento oposto, no cátodo houve o aumento do pH e no ânodo a diminuição, esse comportamento está relacionado a eletrólise da água e, o íon H^+ formado no ânodo migra para o cátodo e a hidroxila formada migra no sentido inverso.

Os resultados E_h na experiência 2 (Figura 3 (c)), similarmente ao pH apresentaram comportamentos semelhantes à experiência 1. No cátodo no segundo dia de operação ocorreu uma diminuição drástica até alcançar o valor em torno de -200 mV no quarto dia de operação. No ânodo os valores manteve-se mais constantes em torno de 120 mV.

Para analisar a distribuição do cobre ao longo da célula eletrocinética (Figura 1 (a)) após a experiência, a célula foi dividida em sete (1 Cátodo) (7 Ânodo) partes ao longo do eixo longitudinal cada parte foi seca em estufa e separadas as amostras de 10g em uma balança analítica. Para analisar o cobre presente no líquido intersticial foi utilizada água deionizada (50mL) por duas horas. Para analisar o cobre do líquido intersticial e adsorvido foi utilizado uma solução de ácido nítrico 8M com 50mL por duas horas. Após esse período as soluções obtidas nas extrações por água e ácido passaram por filtragem (filtro 45 μ m). Os resultados por extração aquosa são: (1 – 6,40mg L⁻¹), (2 – 1,00mg L⁻¹), (3 – 1,20mg L⁻¹), (4 – 0,80mg L⁻¹), (5 – 0,60mg L⁻¹), (6 – 0,60mg L⁻¹) e (7 – 0,40mg L⁻¹), para amostras com 10g.

As amostras foram enviadas para um laboratório especializado para a análise e para uma breve inspeção visual do resultado da extração por ácido nítrico, porções das amostras foram neutralizadas com hidróxido de sódio, onde o cobre presente na solução passou para o estado coloidal, assim foi possível observar nitidamente a diferença da quantidade de cobre entre o cátodo (1) e o ânodo (7), com aumento gradativo de um eletrodo para o outro, (Figura 4).

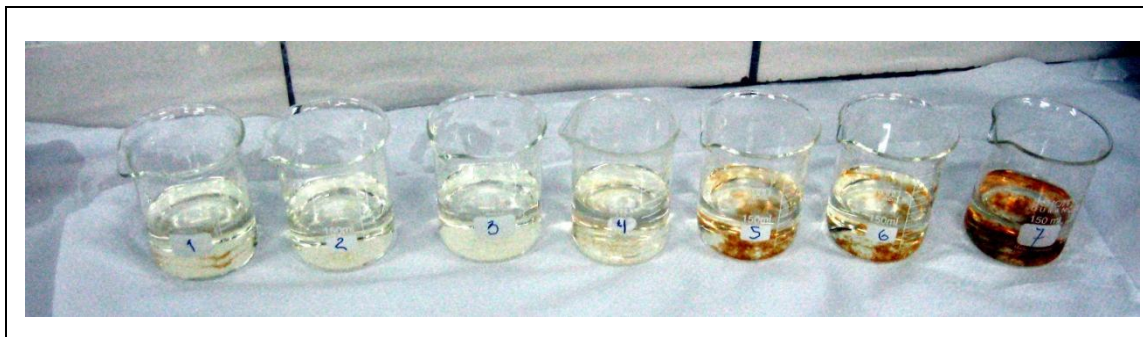


Figura 4 – Resultado da extração níttrica de amostras sólidas do experimento eletrocinético, o Becker 1 representa o cátodo e o 7 o ânodo.

2. Conclusões

Apesar de se tratar de experimentos preliminares cabem algumas observações das aplicações eletrocinéticas nos processos de remediação em solos contaminados com Cu^{2+} , bem como com os parâmetros a serem adotados.

Experiência 1

As tensões levemente acima do valor de potencial Padrão de óxido-redução não são suficientes para remediações eletrocinética em sistemas com eletrodos espaçados e meios que dificultem as passagens iônicas,

Experiência 2

No teste 2 a tensão aplicada foi suficiente para promover as reações eletrocinéticas nas dimensões utilizadas.

A concentração inicial de cobre (20mg.L^{-1}), após nove dias de operação em ambos os eletrodos, diminuiu drasticamente para valores ao redor de $0,5\text{mg.L}^{-1}$, demonstrando que a diminuição não está relacionada diretamente com a eletrocinética, mas sim com a adsorção da fase sólida dos íons cobre.

Os resultados da análise da célula dividida em sete partes demonstram que o íon cobre encontrava-se adsorvido no substrato sólido e, a partir dessa forma ocorreu seu transporte ao longo da célula pelo fenômeno eletrocinético.

3. Agradecimentos

Agradecemos a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a todos que contribuem para esta pesquisa.

4. Referências Bibliográficas

ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N.1993. Principles of Electrokinetic Remediation.Environment Science Technology.American Chemical Society.Vol 27.No. 13.Pg 2638-2647.

BASSETT. J.; DENNY, R.C.; Mendham, J.; 1981. VOGEL - Análise Inorgânica Quantitativa. Editora Guanabara. Rio de Janeiro. Pg 690.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; Ezaki, S. 2011. Geoquímica da Interação – Água/Rocha/Solo Estudos Preliminares. Ed. All Print. São Paulo. pg 454.

PEDRAZZOLI, CARINA, D.; 2004. Remediação Eletrocinética de Chumbo em Resíduos Industriais. Dissertação de Mestrado. Curitiba, Engenharia de Materiais e Processos, UFPR, 128p.