

ÁREAS DEGRADADAS E CONTAMINADAS

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA ELETROQUÍMICA NA REMEDIAÇÃO DE AREIA CONTAMINADA COM ÍONS Pb UTILIZANDO ELETRODOS DE AL, Fe, AÇO INOX E Cu

Adeli Beatriz Braun (AUTORA PRINCIPAL) – adelibeatrizbraun@hotmail.com

¹Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS.

Cíntia Regina Kaufmann¹ (COAUTORA) – cintia_rk@hotmail.com

Elisa Veridiane Soares¹ (COAUTORA) - elisavsoares@gmail.com

Júlia Bitencourt Welter¹ (COAUTORA) - juliabwelter@gmail.com

Daiana Seibert¹ (COAUTORA) – daiaseibert@hotmail.com

Douglas Rodrigo Kaiser¹ (COAUTOR) – douglasrodrigokaiser@gmail.com

Diego Ricieri Manenti¹ (COAUTOR) – diego.manenti@uffs.edu.br

Resumo: Este estudo objetivou desenvolver e estudar um reator eletroquímico (reator-EK) aplicado para a remediação de areias contaminadas com íons Pb. Para isto, utilizou-se um reator de escala laboratorial equipado com diferentes eletrodos condutores (Al, Fe, aço inox e Cu). Cada eletrodo foi imerso em reservatórios disponíveis nas extremidades do reator, e no centro do reator foi adicionada a areia simuladamente contaminada por uma solução de 4 g Pb L⁻¹. Além disto, o reator foi saturado por uma solução eletrolítica e drenos foram instalados para coletar as amostras tratadas. Utilizando uma fonte estabilizadora de corrente e voltagem conectada aos eletrodos, iniciou-se a reação. As amostras foram coletadas ao longo da reação, e a redução bem como a recuperação dos íons Pb, na areia e nos reservatórios, respectivamente, foram monitoradas. A técnica EK mostrou-se eficiente para o propósito, sendo que quando utilizados eletrodos de Al e Fe possibilitou-se a redução das concentrações de íons Pb na areia e conseqüentemente a recuperação nos reservatórios. Enquanto que, utilizando eletrodos de aço Inox e Cu, verificou-se uma homogeneização do contaminante por todo o reator. Contudo, a técnica EK mostrou-se como uma alternativa eficaz para a remediação de areia contaminada por íons Pb.

Palavras-chave: Solo contaminado, Íons Pb, Remediação, Técnica Eletroquímica (EK).

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A intensificação dos processos industriais aliada ao crescimento populacional aumenta a demanda e o consumo de produtos, resultando em elevados volumes de resíduos sólidos, sendo estes, muitas vezes gerenciados e dispostos inadequadamente, tornando-se potenciais fontes de contaminação dos ecossistemas (CONDE *et al.*, 2014; DIAS JÚNIOR *et al.*, 2014). Os solos brasileiros estão expostos a tais riscos, uma vez que os resíduos são constituídos de uma mistura complexa de substâncias tóxicas, poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como os metais pesados. Além deste meio de contaminação, os metais pesados também podem ser inseridos nos solos por descargas industriais, como atividades de fundição, refinarias, e fabricação de baterias e automóveis (CARVALHO E COSTA ORSINE, 2011).

Técnicas tais como fito-remediação, atenuação natural, transporte no solo, extração por solventes, solidificação/estabilização e incineração têm sido estudadas e aplicadas para a remediação de solos contaminados com íons metálicos com relativo sucesso (ARAÚJO PONTE *et al.*, 2003; BARROS, 2010; IRYODA, 2008; JACQUES, *et al.*, 2007; PINTO, 2011). Dentre estas, surgiu a eletrocínética (EK do inglês “electrokinetics”) como uma técnica emergente e promissora para a remediação de uma ampla gama de metais pesados dos solos. Esta técnica consiste fundamentalmente em fenômenos físico-químicos tais como a eletro-osmose e a eletroforese provocados pela aplicação de uma diferença de potencial (corrente elétrica) entre placas metálicas condutoras (eletrodos), promovendo a extração tanto *in situ* como *ex situ* dos poluentes (ARAÚJO PONTE *et al.*, 2003; SANTANA PONTE E GUARACHO, 2006).

Desta forma, o objetivo do trabalho foi estudar a técnica EK aplicada para a remediação de areia contaminada com íons Pb, utilizando eletrodos de Al, Fe, aço inox e Cu. Para tanto, foi: (i) desenvolvido um reator-EK; (ii) caracterizou-se a areia, simulando a contaminação da mesma com solução de íons Pb; (iii) avaliou-se a redução e a recuperação dos íons Pb na areia e nos reservatórios, respectivamente; e (iv) comparou-se o desempenho da técnica EK utilizando diferentes materiais metálicos como eletrodos (Al, Fe, aço Inox e Cu).

2. METODOLOGIA

O solo utilizado correspondeu a uma areia do tipo chinesa comercial, inerte, composta basicamente de quartzo. Os reagentes e solventes químicos utilizados apresentaram pureza de grau analítico. O solvente utilizado foi a água destilada e/ou deionizada. H₂SO₄ e HCl foram utilizados para preparo do solo. HNO₃ foi utilizado como solução eletrolítica. Uma solução com Pb(NO₃)₂ foi utilizada para a contaminação do solo. KCN, NH₄OH e Na₂S, foram utilizados para as análises espectrofotométricas de determinação das concentrações de íons Pb.

Para a realização dos experimentos de EK foi desenvolvido e confeccionado um reator-EK baseado na proposta de Yeung *et al.* (1997), conforme o desenho esquemático apresentado na Figura 1. O reator-EK consiste em uma caixa retangular em acrílico (27 x 6 x 9 cm, e 4 mm de espessura), com 3 compartimentos distintos: (i) um central, abrigando aproximadamente 612 cm³ (17 x 6 x 6 cm) de areia contaminada, bem como 4 drenos (tubos em teflon poroso (9 cm de altura e 0,5 cm de diâmetro), coberto por membrana (0,45 µm)) a cada cerca de 3,3 cm para coleta das amostras; e (ii) dois nas extremidades, abrigando aproximadamente 144 mL (4 x 6 x 6 cm) da solução eletrolítica, bem como uma placa

eletrolítica em material condutor (9 x 5 cm) em cada compartimento (cátodo/ânodo). Os compartimentos são interligados por cassetes confeccionados por duas placas finas (1,5 mm) em acrílico com um orifício central (4,5 cm), e entre as placas, abriga-se uma membrana (0,45 µm). Os eletrodos são conectados a uma fonte estabilizadora de corrente e voltagem (Elita, EL-12 V).

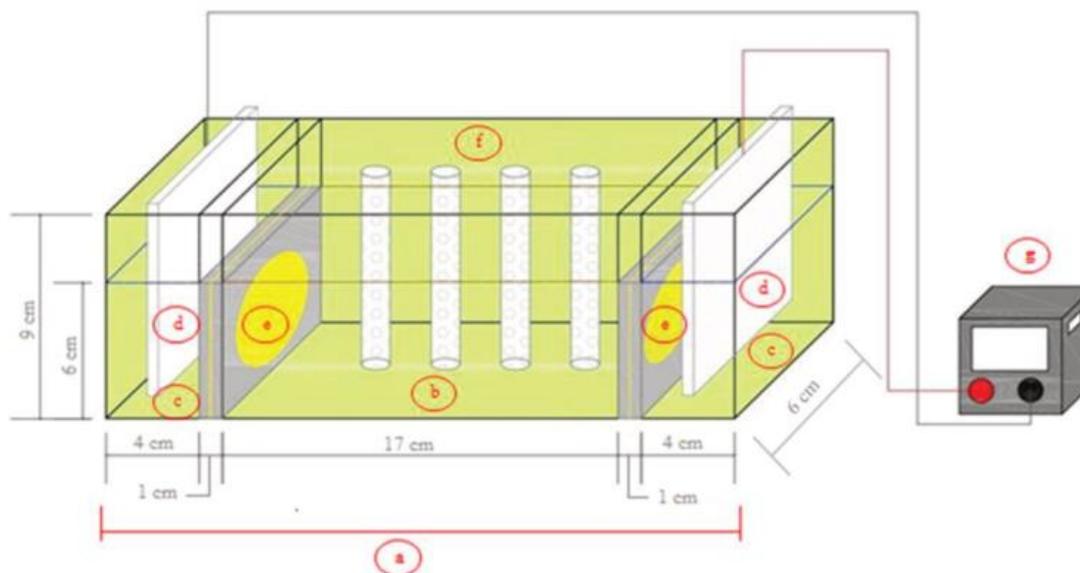


Figura 1. Desenho esquemático do reator-EK: (a) reator-EK; (b) compartimento do solo; (c) reservatórios; (d) eletrodos; (e) filtros; (f) tubos porosos e (g) fonte estabilizadora de corrente.

Inicialmente, 789 g de areia peneirada e preparada (lavagem e molho) segundo Pedrazzoli (2004) foi disposta no compartimento central do reator-EK. Este procedimento é fundamental para a retirada de compostos orgânicos presentes na areia, que eventualmente, podem complexar formando óxidos com o material dos eletrodos, limitando a reação. Após, a areia foi simuladamente contaminada adicionando 220 mL (volume do reator x porosidade) de uma solução ácida (HNO_3 , 5%) contendo 4 g Pb L^{-1} . Em seguida, para auxiliar no fluxo dos fenômenos eletroquímicos, foram adicionadas as soluções eletrolíticas as quais foram preparadas seguindo a metodologia descrita por Maruthamuthu *et al.* (2011). Um período de estabilização (aproximadamente 220 min.), ou seja, saturação e retenção dos íons Pb nos poros bem como migração para o reservatório de eletrólito foi evidenciado e estudado. Por seguinte, os eletrodos foram imersos nos reservatórios contendo a solução eletrolítica. Finalmente, a fonte estabilizadora de corrente foi ligada providenciando uma densidade de corrente de 15,75; 15,4; 16,1 e 16,23 mA cm^{-2} para os eletrodos de Al (5 x 6 x 0,205 cm), Fe (5 x 6 x 0,275 cm), aço Inox (5 x 6 x 0,091 cm) e Cu (5 x 6 x 0,035 cm), proporcionando uma área efetiva de 63,50; 65; 62 e 61,60 cm^2 , respectivamente.

Durante os experimentos, com o auxílio de seringas, foram retiradas alíquotas nos dois reservatórios, e nos quatro pontos na areia, em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Estas alíquotas foram conduzidas para a determinação da concentração de íons Pb, possibilitando verificar tanto a remediação da areia como a recuperação do elemento.

As determinações das concentrações do íon Pb foram realizadas utilizando um método colorimétrico descrito por Bassett *et al.* (1981) seguido por espectrofotometria utilizando um espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 408 nm (GUARACHO, 2005). O limite de detecção utilizado para a obtenção da curva de calibração de íons Pb foi de até 45 mg Pb L^{-1} , a partir de uma solução padrão de $4000 \text{ mg Pb L}^{-1}$, sendo que, amostras com

concentrações superiores foram diluídas. A caracterização física da areia foi realizada determinando a densidade do solo (D_s) e das partículas (D_p), a condutividade hidráulica saturada (K_{sat}) e a porosidade total (P_t) conforme descrito no Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização da areia e obtenção dos dados de concentração de íons Pb

A condutividade hidráulica saturada obtida (240 mm h^{-1}) pode ser considerada elevada, uma vez que, a areia possui poros grandes e contínuos, que permitem a drenagem livre da água no solo, resultando em uma baixa capacidade de retenção de água (EMBRAPA, 2003). Ainda, este menor volume total de poros resulta em uma porosidade total mais baixa (cerca de 42%), característica dos solos arenosos. Valores de $1,55 \text{ g cm}^{-3}$ e $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ foram obtidos para as densidades do solo e das partículas, respectivamente.

3.2. Experimentos EK

Há uma estabilidade do íon Pb na areia e nos reservatórios após 200 min. sendo que esta condição foi utilizada para dar início a aplicação de potencial e levantamento das medidas, bem como o início da reação EK. Neste tempo, verificou-se uma retenção em torno de $1,45 \text{ g Pb L}^{-1}$ na areia, sendo que aproximadamente $0,645 \text{ g Pb L}^{-1}$ já se encontravam nos reservatórios. A retenção pode estar relacionada a interações com residuais do tratamento da areia (HCl e H_2SO_4). Já a migração de íons Pb para os reservatórios pode ter ocorrido em função da alta condutividade hidráulica apresentada pela areia, aumentando assim a velocidade com que a água se movimenta através desta.

Após os 200 min. da estabilização do íon Pb na areia e nos reservatórios, deu-se início à reação EK com a utilização dos diferentes eletrodos de Al, Fe, Aço Inox e Cu. Em intervalos de tempos pré definidos, realizou-se coletas de solução nos quatro pontos na areia e nos dois reservatórios para a obtenção dos valores das concentrações de íons Pb em ambos os compartimentos ao longo do tempo, sendo que, o tempo 0 (zero) corresponde aos valores obtidos nos 200 min. da estabilização do íon Pb.

EK com eletrodos de Al e Fe

Em um primeiro estágio, observa-se a prevalência dos fenômenos de eletro-osmose seguido de potencial de escoamento, levando a um movimento quase constante do fluido em direção aos reservatórios e a sua volta à areia, provocando a variação inicial da concentração de íons Pb observada. Em um segundo momento, já com uma menor transferência de energia em função do encrustamento e desgaste dos eletrodos, houve predominância do fenômeno de eletroforese, ocorrendo a mobilização dos íons Pb na areia e a sua migração para os reservatórios, uma vez que foi observada uma constante redução da concentração dos íons Pb na areia e o seu conseqüente aumento nos reservatórios.

Desta forma, observou-se que a técnica EK apresenta bom desempenho quanto à remoção do metal Pb da areia para os eletrodos de Al e Fe, uma vez que, foi observada tanto a redução da concentração de íons Pb na areia (para em torno de $0,86$ e $0,51 \text{ g Pb L}^{-1}$, com 14 h e 10 h. de processo, para os eletrodos de Al e Fe respectivamente) quanto a sua recuperação nos reservatórios (para cerca de $1,545$ e $1,873 \text{ g Pb L}^{-1}$ com os eletrodos de Al e Fe

respectivamente), como mostrado nas Figuras 2 e 3, resultando em uma remoção e consequente descontaminação da areia.

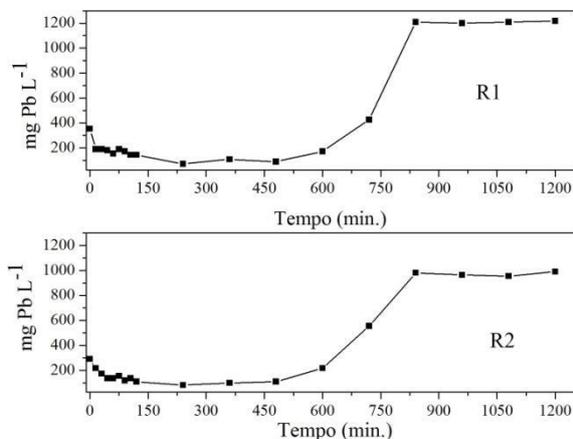


Figura 2. Perfis de recuperação de íons Pb para os reservatórios em função do tempo de EK, com eletrodos de Al.

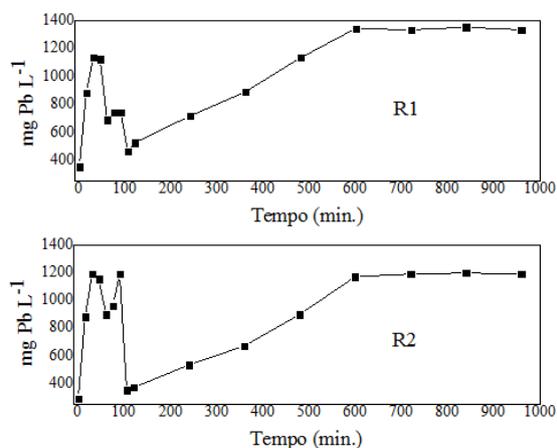


Figura 3. Perfis de recuperação de íons Pb para os reservatórios em função do tempo de EK, com eletrodos de Fe.

EK com eletrodos de aço inox e Cu

Em relação a areia, observa-se que ao longo de todo o processo ocorreram oscilações, seguidas de um aumento da concentração de íons Pb. Já no caso dos reservatórios (Figuras 4 e 5), não ocorreram oscilações significativas, porém, o aumento da concentração de íons Pb permaneceu contínuo do início ao final do processo.

Desta forma, observa-se que durante todo o processo, os fenômenos predominantes foram a eletro-osmose seguido de um potencial de escoamento, uma vez que ocorreu a homogeneização da concentração, com um aumento significativo tanto na areia quanto nos reservatórios, Isto pode ser explicado devido à alta condutividade dos materiais, resultando em uma elevada transferência de energia.

Nestas condições, portanto, embora ter sido observada a recuperação de íons Pb nos reservatórios, considerando a concentração, não foi alcançada a sua remoção na areia, e consequentemente não houve a descontaminação.

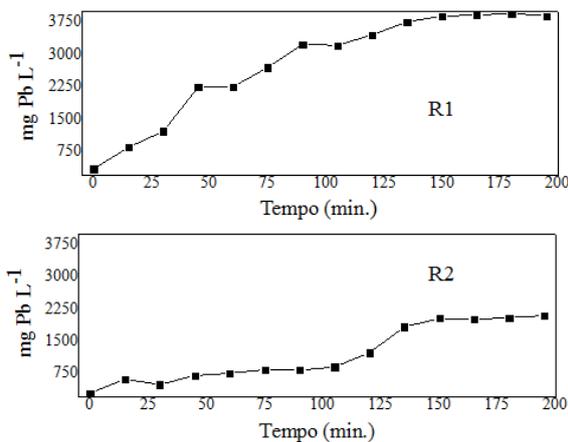


Figura 4. Perfis de recuperação de íons Pb para os reservatórios em função do tempo de EK, com eletrodos de Aço Inox.

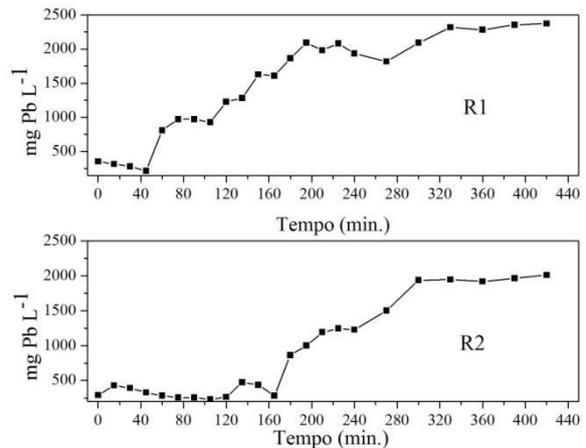


Figura 5. Perfis de recuperação de íons Pb para os reservatórios em função do tempo de EK, com eletrodos de Cu.

Considerações

Analisando os resultados obtidos, estes demonstraram uma grande dependência da intensidade de transferência de energia pelos eletrodos. Em um potencial maior, o que é relativo ao material utilizado para cada eletrodo, observa-se a predominância dos fenômenos de eletro-osmose seguido de potencial de escoamento, os quais além de provocar as variações de concentração em alguns estágios do processo, dificultaram a redução do contaminante na areia. Já um potencial menor, observada em materiais menos condutores, bem como quando os eletrodos já apresentavam algum desgaste, resulta na prevalência da eletroforese, demonstrando os resultados ideais quanto ao desempenho da EK na remoção de íons Pb da areia.

A menor perda superficial apresentada pelos eletrodos de aço inox em comparação aos eletrodos de Fe apresentou-se tanto como um fator positivo quanto negativo, ou seja, positivo porque resultou na maior durabilidade do material e possivelmente pela menor formação de subprodutos em solução, e negativo em função de que o aço inox já apresentando uma elevada condutividade elétrica e ainda com menor perda superficial, houve maior transferência de energia em quase todo o processo, fazendo com que os fenômenos de eletroosmose seguido de potencial de escoamento tivessem prevalência sobre a eletroforese, não idealizando um bom desempenho à técnica EK.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de um reator de bancada possibilitou o estudo e a melhor percepção da possível aplicação *in situ* da técnica EK para a remediação de areia contaminada por íons Pb. Vale ressaltar que uma completa caracterização do solo pode auxiliar a elucidar os fenômenos da EK dos dados obtidos, sendo que, as variações das concentrações ao longo da remediação EK, além das reduções que ocorreram no solo, estão ligadas principalmente aos fenômenos eletroquímicos envolvidos (eletro-osmose, eletro-migração e eletroforese).

Uma pequena parcela do contaminante migrou do solo para os reservatórios mesmo sem aplicação da EK. No entanto, estes valores se estabilizam e não é mais possível remover os contaminantes sem a aplicação de alguma técnica de remediação. Portanto, com a

utilização da técnica EK, foi possível remediar o solo e recuperar os íons Pb nos reservatórios. Embora os diferentes materiais dos eletrodos utilizados apresentaram fenômenos EK na condução dos íons Pb do solo, bem como a recuperação concentrada nos reservatórios, os fenômenos envolvidos sugerem os eletrodos de Al e Fe como os mais adequados, pois com estes foi possível a redução da pluma de contaminação quanto a recuperação nos reservatórios, com uma predominância para os fenômenos de eletroforese.

5. REFERÊNCIAS

ARAÚJO PONTE, H. de; IRYODA, K. I; PEDRAZZOLI, C. D. **Remediação eletrocinética de chumbo em resíduos Industriais**. XI Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfícies – EBRATS, São Paulo, 2003.

BARROS, C. A. **Monitoramento da Atenuação Natural de Solos Artificialmente Contaminados com Óleo Diesel B0 e B4**. 2010, 92 f. Dissertação (Mestre em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Vogel: Análise Inorgânica Quantitativa**. 4ª ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara S. A., 1981.
GUARACHO, V. V. **Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinaria**. 2005. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

CARVALHO, J. C. B. de; COSTA ORSINE, J. V. Contaminação do meio ambiente por fontes diversas e os agravos à saúde da população. **Enciclopédia Biosfera – Centro Científico Conhecer**, Goiânia, vol.7, n.13, pg. 1107 – 1118, 2011.

CONDE, T. T.; STACHIW, R.; FERREIRA, E. Aterro sanitário como alternativa para a preservação ambiental. **Revista Brasileira de Ciências da Amazônia**, Porto Velho, v. 3, n. 1, p. 69-80, 2014.

DIAS JÚNIOR, I. G.; PROLO, I.; OLIVEIRA, L. P. S. O gerenciamento dos resíduos sólidos gerados pela cidade de barra do Garças/MT: retratos de uma realidade. **Revista Eletrônica da UNIVAR**, Barra do Barças, v. 2, n. 12, p. 13–19, 2014.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Cultivo de Algodão Irrigado**. 2003. Disponível em: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:QNIMbUcodmcJ:www.ceset.unicam.br/~sandro/st571/Solos%2520-2520EMBRAPA%2520ALGOD%25C3O.doc+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: 18/11/2015.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**, 2. ed. – Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

GUARACHO, V. V. **Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinaria**. 2005, 137 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005

IRYODA, K. I. **Estudo da influência da caolinita na remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo**. 2008. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

JACQUES, Rodrigo Josemar Seminoti; BENTO, Fátima Menezes; ANTONIOLLI, Zaida Inês; CAMARGO, Flávio Anastácio de Oliveira. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 4, jul./ago. 2007

MARUTHAMUTHU, S.; DHANIBABU, T.; VELUCHAMY, A.; PALANICHAMY, S.; SUBRAMANIAN, P.; PALANISWAMY, N. Electrokinetic separation of sulfate and lead from sludge of spent lead acid battery. **Journal of Hazardous Materials**, p. 188-193, 2011.

PEDRAZZOLI, C. D. **Remediação eletrocinética de chumbo em resíduos industriais**. 2004. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

PINTO, A. R. de C. V. **Remediação de solos contaminados com produtos farmacêuticos – Oxidação/redução química**. 2011, 95 f. Tese de Mestrado (Mestre em Engenharia Química), Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2011.

SANTANA PONTE, M. J. J. de; GUARACHO, V. V. Aplicação da remediação eletrocinética para remoção de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinarias de petróleo. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering - ABCM**, Curitiba, 2006.

YEUNG, A. T.; SCOTT, T. B.; GOPINATH, S.; MENON, R. M.; HSY, C. Design, Fabrication, and Assembly of an Apparatus for Electrokinetics Remediation Studies. **Geotechnical Testing Journal**, vol. 20, n. 2, p. 199-210, 1997.