

KÁTHIA IZUMI IRYODA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CAOLINITA NA REMEDIAÇÃO
ELETROCINÉTICA EM SOLO CONTAMINADO COM CHUMBO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte

CURITIBA

2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezessete dias do mês de outubro de 2008, na Sala de Reuniões do PIPE – Usina Piloto A - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a centésima quinquagésima quinta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Maria José Jerônimo de Santana Ponte (UFPR), Cláudia Eliana Bruno Marino (UFPR), Haroldo de Araújo Ponte (UFPR) e Maria Angélica Simões Domelas de Barros (UEM). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Káthia Izumi Iryoda** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CAOLINITA NA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA EM SOLO CONTAMINADO”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 17 de outubro de 2008.


Prof. Dr. Maria José Jerônimo de S. Ponte
Orientadora


Prof. Dr. Cláudia Eliana Bruno Marino
Examinador


Prof. Dr. Maria Angélica S. D. de Barros
Examinador


Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Examinador

KÁTHIA IZUMI IRYODA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CAOLINITA NA REMEDIAÇÃO
ELETROCINÉTICA EM SOLO CONTAMINADO COM CHUMBO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte

CURITIBA

2008

MENSAGEM

Goze este dia porque é a vida.

A própria vida da vida.

Em seu breve transcurso,

você encontrará todas as realidades

e verdades da existência: a sorte do crescimento,

o esplendor da criação,

a glória do poder.

Porque ontem é só um sonho e

o amanhã só uma visão.

Porque o hoje, bem vivido,

faz do ontem um sonho de felicidade e

de cada manhã uma visão de esperança.

AGRADECIMENTOS

Sem dúvida alguma o primeiro agradecimento é para Deus, por ter proporcionado mais uma grande realização em minha vida.

Em seguida, a minha família que sempre me incentivou não permitindo que me rendesse pelas dificuldades. Muito obrigada, Jonny, Tyu, Edna, Gu, Batian, Suely, Fernanda, tio Gilberto, Nany, Fernando e Hugo, em especial a grande mulher que me serviu de inspiração, minha mãe, Tereza.

Ao meu namorado Renato por seu companheirismo, compreensão e por não deixar que eu desacreditasse deste sonho.

Aos meus grandes amigos, Carlos Eduardo, Paola, Alessandra e Luciana que sempre estiveram me apoiando e prontos a me ajudarem a qualquer hora.

Ao professor Haroldo por ter feito o possível e o impossível, além de ter cedido todos os recursos necessários para a realização desta tese.

Ao grupo de eletroquímica aplicada, em especial a Patrícia, Nice e Cláudia que foram fundamentais para a concretização deste trabalho.

A Circuíbras pela compreensão dos momentos que foi necessário me ausentar e por ter permitido que fosse utilizado o laboratório para a preparação das amostras, em especial ao Sr. Hector.

Ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia pela oportunidade da realização deste trabalho.

Ao Eder que apesar de não conhecer pessoalmente contribuiu fortemente para finalização dos resultados.

E a todos que por ventura não tenha seu nome citado, mas que participaram de todo o trajeto para a concretização deste sonho. Muito obrigada.

SUMÁRIO

MENSAGEM	I
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE SIGLAS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO	1
1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO	5
1.3. ESCOPO	6
2. ESTADO DA ARTE	8
2.1 SOLO	8
2.1.1 Características da caolinita	9
2.1.2 Características do chumbo no solo	13
3. REMEDIAÇÃO DE SOLOS	17
3.1 ESTUDOS REALIZADOS	20
3.2 FUNDAMENTOS	23
3.2.1 Fenômenos relevantes da técnica eletrocínética	27
3.2.2 Eletrólise da água	29
3.2.3 Fatores que influenciam na técnica	30
4. MATERIAIS DE MÉTODOS	32
4.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA	32
4.1.1 Reator eletroquímico	32
4.1.2 Bomba peristáltica	33
4.1.3 Fonte	34
4.1.4 Eletrodos de referência	34
4.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO	35
4.2.1 Espectroscopia de emissão baseada em fonte de plasma indutivamente acoplado	35

4.2.2 Potenciometria – Eletrodo de íon seletivo.....	35
4.3 DETERMINAÇÃO DO KM	38
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM	40
4.5 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL A SER APLICADO.....	42
4.5.1 Voltametria.....	42
4.5.1.1 Voltametria cíclica.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DO REATOR	44
5.2 VARIAÇÃO DOS POTENCIAIS NOS ELETRODOS	48
5.3 COMPOSIÇÃO DO CAULIM	50
5.4 EXPERIMENTOS ELETROCINÉTICOS REALIZADOS	51
5.4.1 Solo inerte.....	52
5.4.1.1 Experimento sem aplicação de campo	52
5.4.1.2 Experimento com aplicação de campo – 1,5V	55
5.4.1.3 Experimento com aplicação de campo – 3,0V	58
5.4.2 Solo contendo caulim.....	64
5.4.2.1 Experimento contendo 30% de caulim e com aplicação de campo – 1,5V	64
5.4.2.2 Experimento contendo 60% de caulim e com aplicação de campo – 1,5V	67
6. CONCLUSÕES	73
7. SUGESTÕES	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – RETIRADA DE SOLO CONTAMINADO PARA REMEDIAÇÃO (KWA, 07/10/2008).....	4
FIGURA 2 – DIAGRAMA ESTRUTURAL DA CAOLINITA	9
FIGURA 3 – EFEITO DO PH NA CARGA DA SUPERFÍCIE	12
FIGURA 4 – TÉCNICA ELETROCINÉTICA	24
FIGURA 5 – SOLO APLICADO A TÉCNICA ELETROCINÉTICA	25
FIGURA 6 - FENÔMENOS ELETROCINÉTICOS	27
FIGURA 7 – GASES GERADOS NOS ELETRODOS	29
FIGURA 8 - FOTO DO SISTEMA (A) REATOR ELETROQUÍMICO, (B) BOMBA PERISTÁLTICA,	32
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO DO REATOR ELETROCINÉTICO	33
FIGURA 10 – ESPAÇAMENTO ENTRE OS PONTOS DE COLETA	38
FIGURA 11 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR UM CRISTAL	41
FIGURA 12 – INÍCIO DO EXPERIMENTO COM APLICAÇÃO DE 10V.....	44
FIGURA 13 – POLARIZAÇÃO NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO.....	45
FIGURA 14 – VOLTAMETRIA UTILIZANDO CÉLULA DE ELETRODO PLANO UTILIZANDO SOLUÇÃO DE NaNO_3 0,5M E ELETRODO DE AÇO INOX 304.....	46
FIGURA 15 – RELAÇÃO ENTRE POTENCIAL DO ELETRODO DE REFERÊNCIA E DA FONTE – CÁTODO DE AÇO INOX 304	48
FIGURA 16 – DIFRATÔMETRO: COMPOSIÇÃO DO CAULIM.....	50
FIGURA 17 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E SEM APLICAÇÃO DE CAMPO.....	53
FIGURA 18 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA AO LONGO DO REATOR PARA SOLO INERTE SEM APLICAÇÃO DE CAMPO	54
FIGURA 19 – COMPORTAMENTO DO PH AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E SEM APLICAÇÃO DE CAMPO	55
FIGURA 20 - COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V	56
FIGURA 21 - COMPORTAMENTO DO PH AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E	

COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V	57
FIGURA 22 - VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA AO LONGO DO REATOR PARA SOLO INERTE COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V.....	58
FIGURA 23 - COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 3,0V	59
FIGURA 24 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA AO LONGO DO REATOR PARA SOLO INERTE COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 3,0V.....	61
FIGURA 25 - COMPORTAMENTO DO PH AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO DE 3,0V.....	62
FIGURA 26 – VARIAÇÃO DE KM EM 30 MINUTOS DE PROCESSO PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE CAMPO ELÉTRICO	63
FIGURA 27 - COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 30% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V	65
FIGURA 28 - VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 30% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V.	66
FIGURA 29 - COMPORTAMENTO DO PH AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 30% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V	67
FIGURA 30 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 60% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V	68
FIGURA 31 - VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 60% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V.	69
FIGURA 32 - COMPORTAMENTO DO PH AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 60% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V	70
FIGURA 33 – VARIAÇÃO DE KM EM 30 MINUTOS DE PROCESSO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CAULIM.....	71

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NO SANGUE DA POPULAÇÃO DO ALTO VALE DO RIBEIRA	2
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DE ARGILA NOS SOLOS DA REGIÃO DE MARINGÁ - PR.....	9
TABELA 3 – CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA DE ARGILO-MINERAIS	11
TABELA 4 - TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO	18
TABELA 5 – CONDIÇÕES DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS	52
TABELA 6 – VALORES DE KM EM DIFERENTES TEMPOS PARA O SISTEMA DE SOLO INERTE SEM APLICAÇÃO DE CAMPO	53
TABELA 7 – VALORES DE KM EM DIFERENTES TEMPOS PARA O SISTEMA DE SOLO INERTE COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V	57
TABELA 8 - VALORES DE KM EM DIFERENTES TEMPOS PARA O SISTEMA DE SOLO INERTE COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 3,0V	60
TABELA 9 – VALORES DE KM MÉDIO SEM APLICAÇÃO DE CAMPO E COM APLICAÇÃO DE CAMPO (1,5 E 3,0V)	63
TABELA 10 - VALORES DE EM DIFERENTES TEMPOS PARA O SISTEMA DE SOLO CONTENDO 30% DE CAULIM COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V	66
TABELA 11 - VALORES DE KM EM DIFERENTES TEMPOS PARA O SISTEMA DE SOLO CONTENDO 60% DE CAULIM COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V.....	69
TABELA 12 – KM MÉDIO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CAOLINITA	71

LISTA DE SIGLAS

<i>CTC</i>	- Capacidade de troca catiônica
<i>ZPC</i>	- Ponto de carga zero
<i>SCE</i>	- Eletrodo de calomelano saturado
<i>ICP</i>	- Plasma indutivamente acoplado
<i>FRX</i>	- Fluorescência de raios X
<i>CTS</i>	- Contagem por segundo
<i>DDP</i>	- Diferença de potencial

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi analisar a influência da caolinita em diferentes sistemas submetidos à técnica de remediação eletrocinética utilizando uma solução contaminante de nitrato de chumbo. Para tanto, concentrações de caulim com porcentagens de 0%, 30% e 60% foram utilizadas para verificação da influência da caolinita, a qual apresentou um efeito de redução em até 90% da taxa de transporte de íons. Para melhor compreensão dos resultados obtidos, os perfis de pH da solução e concentração de chumbo ao longo do reator foram analisados, bem como a variação de coeficiente de transporte de massa. Campos elétricos de 1,5V e 3,0V foram aplicados aos sistemas para averiguar a influência do campo elétrico na velocidade dos íons, resultando em um aumento efetivo na taxa de transporte de íons no processo.

Palavras-chave: Remediação eletrocinética, Chumbo, Caolinita

ABSTRACT

The target of the present paper was to analyse the influence of kaolinite in different systems submitted to the electrokinetic remediation technique, using a lead nitrate solution contaminant. Owing to it, percentages about 0%, 30% and 60% of kaolin concentrations were used to verify the influence of kaolinite, which has presented a reduction effect of 90% in the rate ions transport. For better understanding of the got results, the profiles of the pH solution and the lead concentration were verified throughout the reactor, as well as the range of the mass transport coefficient. Electric fields of 1.5V and 3.0V were applied to the systems to investigate the influence of theirs in the speed of ions. As a result of this application, it has happened an effective increase in the rate ions transport in the process.

Keywords: Electrokinetic remediation, Lead, Kaolinite

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO -

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

A toxicidade do chumbo somadas a sua tendência em acumular-se no organismo tem merecido atenção após a ocorrência de acidentes graves e episódios de manuseio e exposição deste material, que afetaram significativamente a saúde pública e o ambiente. Dentre vários tipos de acidentes ocorridos onde tiveram o envolvimento deste elemento, populações foram atingidas, muito delas com vítimas fatais ou que carregam consigo as marcas da exposição à este elemento, como podem ser observados em alguns casos abaixo:

- A atividade da indústria Tonolli S/A em Jacareí – SP relacionada a recuperação de sucata de chumbo para produção de ligas e lingotes (KUNO, HUMAYTÁ e OLIVEIRA, 1995) gerou níveis altos de chumbo no sangue de um grupo populacional e em animais presentes em propriedades vizinhas a indústria.

- Intoxicação por chumbo (PADULA et al., 2006) em função da emissão de particulados no ar, a CETESB interditou em janeiro de 2002 uma indústria de acumuladores elétricos em Bauru. A fábrica estava em funcionamento desde 1958 em uma área periférica do município. Foram realizados exames em crianças, por serem consideradas grupo de maior risco, na qual foram detectados altos teores de chumbo no sangue dessas crianças além dos altos teores em alimentos cultivados em áreas vizinhas a empresa, que foi interditada.

- Contaminação de trabalhadores em empresas de Riberão Preto que além da comercialização realizavam desmontagem de baterias, atividade esta que mantém os trabalhadores em contato permanente com o chumbo. Por meio de exames foram identificados 24 empregados (40,67% do total) com índices de chumbo no sangue acima

dos valores permitidos pela legislação, sendo esses casos catalogados como intoxicação crônica, ou seja saturnismo (CALIENTO, 1992).

- Após longos anos de mineração de chumbo, zinco, prata e arsênio na região do vale do Ribeira, SP-PR (FIGUEIREDO, CAPITANI e GITAHY, 2004) quando minas se esgotaram e empresas fecharam, foi deixado para trás um grande passivo ambiental. Passivo este gerado pelos antigos descartes de minas e depósitos de rejeitos minerais com alta concentração de chumbo e arsênio ao redor da antiga empresa, constatando alto nível de contaminação em solo e água da região.

O Alto Vale do Ribeira, palco da intensa atividade de mineração e refino de metais até 1996, quando a empresa Plumbum e as últimas minas de chumbo fecharam, deixaram para trás uma grande quantidade de passivo ambiental. No período de 1999 a 2003 foram realizados estudos na qual populações amostradas, envolvendo crianças e adultos, apresentaram concentrações de chumbo no sangue, conforme Tabela 1.

TABELA 1 – CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NO SANGUE DA POPULAÇÃO DO ALTO VALE DO RIBEIRA

Município/Comunidade	Crianças		Adultos	
	Número de casos	Média $\mu\text{g/dL}$	Número de casos	Média $\mu\text{g/dL}$
Ribeira (área urbana)	40	5.40	47	3.82
Adrianópolis (área urbana)	67	6.06	49	4.36
Adrianópolis (Vila Mota e Capelinha)	94	11.89	101	11.10
Adrianópolis (Porto Novo)	51	4.17	55	4.42
Iporanga (bairro da Serra)	43	5.36	59	3.46
Cerro Azul (área urbana)	40	2.37	40	2.15

Fonte: Figueiredo, Capitani, Gitahy, 2004

Além destes problemas, a existência de uma rigorosa legislação ambiental, faz com que seja necessário desenvolver novos métodos de remoção deste metal pesado não só de águas poluídas como também dos solos. Para tanto, várias técnicas remediadoras têm sido desenvolvidas e aplicadas para reversão deste problema.

Algumas técnicas atualmente existentes são bastante eficientes em solos arenosos, onde os contaminantes praticamente não são adsorvidos, facilitando assim a retirada por bombeamento. No entanto, na presença de bolsões de argila os quais possuem alta capacidade de adsorção do contaminante, a remediação eletrocinética é uma opção efetiva na qual melhora a eficiência de remoção de contaminantes do solo ou até mesmo viabiliza quando as técnicas tradicionais apresentam limitações.

A remediação eletrocinética é uma técnica inovadora empregada em solos de finos grãos que consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre eletrodos através de um volume de solo no qual é gerado um fluxo eletrosmótico e migração dos íons, sendo estes os principais mecanismos de transporte.

O campo elétrico gerado pode induzir escoamentos simultâneos de fluido, de corrente elétrica, de espécies com carga e de calor. Além disso, os produtos das reações de eletrólise, induzidas no anodo e no catodo, podem migrar e interagir com substâncias inicialmente presentes dentro do meio poroso.

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas no mundo todo visando um melhor entendimento da técnica. Para tanto, modelos com a combinação de vários efeitos existentes em diversas técnicas têm sido propostos para a realização de inúmeros testes de laboratório e de campo. A remoção de espécies iônicas e não iônicas, metais e componentes orgânicos tem sido testada resultando em elevados índices de eficiência de remoção.

Além de sua eficiência na remoção, existe a vantagem de remediar solos em que a remoção do solo existente no local se torna muito difícil, como por exemplo em locais onde a estrutura da construção presente na área contaminada pudesse ser comprometida, como pode ser observada na Figura 1.



FIGURA 1 – RETIRADA DE SOLO CONTAMINADO PARA REMEDIAÇÃO (KWA, 07/10/2008)

Em locais onde possui tubulações na qual não é possível utilizar escavadeira, é necessário realizar a retirada manualmente requerendo um cuidado maior com o pessoal envolvido na operação devido ao perigo presente no contato direto com material contaminante, para tanto é necessário a utilização de roupas e equipamentos adequados para esta atividade. Em casos em que o contaminante encontra-se em maiores profundidades há a preocupação, em alguns casos, da captação dos gases emitidos ao perfurar o solo para sua retirada do solo.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é o estudo da influência da caolinita na remediação do solo contaminado com chumbo utilizando a técnica eletrocinética. O estudo é baseado neste componente por ser o mineral de maior significância em relação aos outros existentes nos solos altamente resistentes, na qual são responsáveis pelo controle da disponibilidade dos elementos tóxicos.

Para tanto, o primeiro dado a ser estabelecido é a diferença de potencial a ser aplicada no reator em questão, obtido com o auxílio da célula de eletrodo plano.

Após a determinação deste parâmetro, os fenômenos de difusão, migração, dessorção e adsorção podem ser analisados em sistemas diferentes como, solo inerte e solo contendo diferentes porcentagens de caolinita. A avaliação do fenômeno da migração separadamente do estudo da difusão pode ser obtida através do mesmo procedimento, para o solo inerte, porém sem aplicação de campo.

Para melhor entendimento da técnica, o perfil de concentração e pH também são investigados ao longo do reator no decorrer do tempo. Por meio desses dados é possível analisar a velocidade com que o íon se move da câmara anódica em direção a câmara catódica influenciado pelo potencial aplicado e pela concentração de caolinita utilizada.

1.3. ESCOPO

O estudo é focado no tratamento de solo argiloso contaminado com chumbo na forma de $Pb(NO_3)_2$, na qual são verificados os transportes de massa por difusão e migração das espécies iônicas sob atuação de um campo elétrico influenciado também pela presença de caolinita no solo. Para tanto, o trabalho é apresentado em 7 capítulos.

No capítulo 1 é apresentado a motivação para a realização deste trabalho e como ele será desenvolvido.

O capítulo 2 contém as características dos elementos envolvidos, chumbo e caolinita, e seus comportamentos no sistema proposto.

No capítulo 3 é abordado os fundamentos da remediação eletrocinética, dentre eles alguns experimentos já realizados, os fenômenos presentes, reações que podem ocorrer e interferir no processo além de alguns fatores relevantes.

No capítulo 4 é descrito os materiais e métodos utilizados, bem como todo equipamento utilizado no experimento e suas determinações.

O capítulo 5 contém os resultados e discussões dos seguintes temas abordados: determinação do potencial aplicado, definição dos eletrodos utilizados, análises das concentrações de chumbo presente na solução e de caulim utilizados, bem como análise dos resultados gerados.

O capítulo 6 apresenta as conclusões obtidas através dos dados gerados.

No capítulo 7 seguem as sugestões para o aprimoramento do sistema .

CAPÍTULO 2

- ESTADO DA ARTE -

2. ESTADO DA ARTE

2.1 SOLO

Segundo Vieira (1988) o solo é definido como uma superfície inconsolidada constituído de camadas que são diferidas pela natureza física e química, mineralógica e biológica, que se desenvolvem com o tempo sob a influência do clima e da própria atividade biológica. Portanto, a mineralogia é o fator que controla a forma, tamanho dos grãos e as atividades físicas e químicas do solo. Essas partículas são compostas em sua maioria por minerais cristalinos, que podem ser argilominerais ou minerais não argílicos.

Os argilominerais compõem cerca de 95% dos solos tropicais existentes, na qual a caolinita é o mineral que perfaz a maior parte de sua fração, e é de particular importância para os problemas de contaminação do solo devido as suas características físico-químicas que interagem com os contaminantes, interferindo de forma significativa no seu transporte e remediação.

Uma amostra de solo obtida na região de Maringá – PR analisada no trabalho de Costa et al. (2002) consta que a composição percentual de caolinita compreende na faixa de 60%, como pode ser observado na Tabela 2.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DE ARGILA NOS SOLOS DA REGIÃO DE MARINGÁ - PR

Composição (%)	Tipos de solo		
	Latossolo	Neossolo	Vertissolo
Fe ₂ O ₃	16	14	6
Gibbsita	6	6	0
Caolinita	68	65	54
Argilas (2:1)	10	15	40

Fonte: Costa et al., 2002

2.1.1 Características da caolinita

A caolinita é um dos minerais mais abundantes encontrados em solos e sedimentos, sendo um aluminossilicato que possui como estrutura geral uma camada simples de tetraedros de sílica e uma camada simples de octaedro de alumina, combinadas de tal modo, que as extremidades dos tetraedros de sílica e uma das camadas octaédricas de alumina formam uma camada comum. Esta estrutura está apresentada na Figura 2.

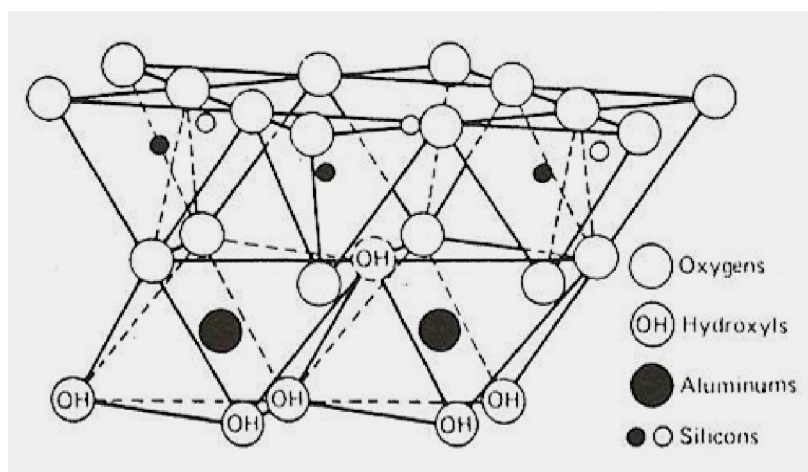


FIGURA 2 – DIAGRAMA ESTRUTURAL DA CAOLINITA

Fonte: Mitchell, 1993

Como consequência dessa estrutura, a camada de sílica/oxigênio e alumina/hidroxila são expostas e interagem com diferentes componentes no solo.

Sua estrutura possui grande vantagem em muitos processos devido a sua alta estabilidade química e baixo coeficiente de expansão. Portanto, quando interage com outros elementos existentes no solo contribui para a estabilidade mecânica do solo.

No entanto, as interações dos metais pesados (cátions) com a caolinita pode afetar sua estrutura, influenciando em suas propriedades mecânicas e químicas tais como capacidade em aumentar seu tamanho, capacidade de compactação e comportamento da dupla camada.

A carga negativa permanente é produzida devido a recolocação isomórfica do Si^{4+} pelo Al^{3+} na ligação tetraedral ou por íons trivalente do metal por íons divalente na estrutura octaedral, fazendo com que sobre a carga negativa em cada substituição. Estas cargas negativas são equilibradas por cátions trocáveis que aderem às superfícies e às extremidades das partículas de argila. Esta capacidade de troca catiônica (CTC) determina a facilidade de troca dos cátions e retenção dos nutrientes, porém é um processo reversível dependente do equilíbrio do sistema, o que determina a qualidade do solo, quanto maior for o valor da valência, maior será a preferência de troca. Os valores de alguns argilo-minerais estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 – CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA DE ARGILO-MINERAIS

Mineral	Capacidade de Troca Catiônica (meq/100g)
Caolinita	3 – 15
Ilita	10 - 40
Clorita	10 – 40
Esmectita	80 – 150
Vermeiculita	100 - 150

Fonte: Grim, 1968

No caso da caolinita, a CTC é regida pela variação de pH gerada pela quebra de ligações na borda do mineral fazendo com que haja um aumento dessas cargas e diminuição do diâmetro de seus cristais, no entanto essa fonte de carga é praticamente mínima.

Como consequência da estrutura, as partículas da caolinita não são fáceis de serem quebradas e suas camadas dificilmente são separadas, com isso pode haver formação de barreiras de difícil degradação na qual ocorre deposição natural de sedimentos que quando intercalada com outros minerais são eficazes no controle do processo de migração das espécies dissolvidas.

Segundo Mendonça, Barbosa e Castro (2001), as composições de solos predominantemente por minerais argilosos 1:1, como por exemplo, a caolinita, na qual essa relação de 1 para 1 remete a razão entre a estrutura tetraedral do Si e a estrutura octaedral do Al, tem suas cargas de rede altamente dependentes do valor do pH da solução. Em ambientes ácidos, o grupo funcional ionizado atua como uma base, adsorvendo prótons (H+) e se tornando carregados positivamente. Em ambientes alcalinos, esses grupos são desprotoneizados e se tornam carregados negativamente.

A carga líquida do solo, e conseqüentemente o comportamento da troca de íon do solo, apresentam um ponto isoeletrico num certo valor de pH. Esse ponto é chamado de Ponto de Carga Zero (ZPC) e significa um balanço de campos no solo carregados positivamente e negativamente. Em outras palavras, nesse valor de pH, o solo pode adsorver quantidades equivalentes de cátions e ânions da solução dos poros. Por outro lado, a carga de superfície é influenciada pela mineralogia.

Segundo Alshawabkeh (2001) a medida que o pH decresce, o valor da carga de superfície negativa diminui na qual pode causar carga de superfície reversa, como pode ser observado na Figura 3.

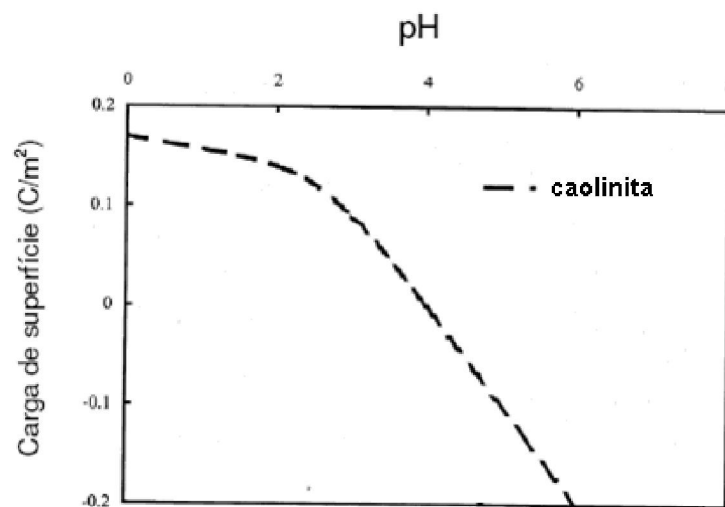


FIGURA 3 – EFEITO DO PH NA CARGA DA SUPERFÍCIE

Fonte: Alshawabkeh, 2001

A elevada dependência do pH facilita ou inibe a adsorção dos metais de acordo com o pH ambiente (MITCHELL, 1993) e esta adsorção é geralmente acompanhada da liberação de íons H^+ .

2.1.2 Características do chumbo no solo

A disponibilidade de Pb em solos contaminados muda de acordo com a sua forma mineralógica ou seja, a forma com a qual o Pb se encontra complexado quimicamente constituindo um fator importante no controle da disponibilidade do metal no solo. A taxa de dissolução de diferentes compostos contendo chumbo é também dependente da forma mineralógica em que o metal se encontra.

Nriagu (1974) já evidenciava a hipótese que fosfatos de chumbo eram as formas mais estáveis e insolúveis do metal em solos, e se formariam rapidamente na presença de quantidades suficientes de Pb e fosfato. O autor sugeriu também que a interação de Pb e fosfato formando as piromorfitas, seria um mecanismo para fixação de chumbo no meio ambiente.

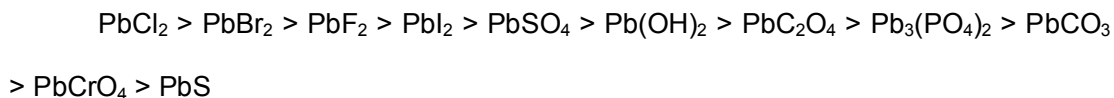
A contaminação do solo pelo chumbo pode advir de forma natural ou geológica, como também através de atividades exercidas pelo homem (mineração, indústria e transporte). Sendo assim, o teor de chumbo nos solos varia de região a região. (LARINI, 1993).

O solo é considerado um dos depósitos principais de chumbo, pois ao alcançá-lo, este contaminante pode ali permanecer indefinidamente. O chumbo no solo pode estar sob diversas formas: relativamente insolúvel (sulfato, carbonato ou óxido), solúvel, adsorvido, coprecipitado, adsorvido em matérias orgânicas coloidais ou complexado no solo (IPCS, 1995).

O chumbo adsorvido no solo e/ou precipitado na forma de PbOH reduz a condutividade do solo removendo os cátions presentes na solução.

Segundo Moeller (1958), os componentes chumbo (II) provavelmente são covalentes em estado sólido, mas quando em solução aquosa apresentam-se na forma de Pb^{2+} hidratado. Este íon é incolor, como sua solução aquosa, na ausência de coloração de ânions, mas muitos de seus compostos sólidos mais covalentes (por exemplo, PbI_2 , PbO , PbS) são coloridos. O íon chumbo (II) se hidrolisa pouco, porém apresenta propriedades anfóteras com hidróxido. O íon HPbO_2^- existe apenas em soluções de pH superior a 12. Não obstante, sua formação permite a dissolução de muitos compostos de chumbo (II) em solução de hidróxido de sódio ou de potássio.

Apenas um número limitado de ânions (por exemplo, NO_3^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, ClO_4^- , ClO_3^-), resultam em compostos de chumbo (II) solúveis em água. Com outros compostos, as concentrações de equilíbrio do íon chumbo decrescem conforme a seguinte ordem:



Muitos íons complexados, entre os quais as espécies $[\text{PbCl}_3]$, $[\text{PbI}_3]^-$ e $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4]^{2-}$ são os mais importantes.

O íon chumbo (II) se reduz a um metal com relativa facilidade em solução ácida, mas com dificuldade em meio alcalino. A oxidação do chumbo (IV) é muito difícil em soluções ácidas, porém se efetua facilmente em meio alcalino (exemplo, pelo íon hipoclorito). Com óxido de chumbo (IV) em soluções ácidas se podem efetuar muitas oxidações bastante difíceis (por exemplo, Cl^- a Cl_2 , Mn^{2+} a MnO_4^-). O chumbo (IV) é estável somente em compostos insolúveis (por exemplo, PbO_2 , Pb_3O_4) e em alguns complexos, porém é um oxidante tão forte que não existe na forma iônica simples em solução aquosa. Os compostos sólidos de Pb(IV) são altamente covalentes.

O pH do solo influencia a mobilidade do metal no solo, que pode sofrer modificações, formar compostos menos solúveis e tornar-se menos disponível.

O chumbo, mesmo em baixas concentrações, é estranho ao metabolismo humano, podendo interferir em diversas partes do metabolismo e causar intoxicações. A intoxicação do chumbo a longo prazo denomina-se saturnismo ou plumbismo.

Além destes tipos de contaminação ambiental deve-se mencionar as exposições ocupacionais sofridas por trabalhadores que muitas vezes podem ser prevenidas através de medidas de higiene industrial e equipamentos de proteção coletiva (IPCS, 1995).

CAPÍTULO 3

- REMEDIAÇÃO DE SOLO -

3. REMEDIAÇÃO DE SOLOS

As técnicas de remediação prevêm a recuperação de áreas contaminadas por meio de remoção, diminuição da concentração ou eliminação do contaminante. Porém, em determinadas áreas, devido a estrutura do solo, a degradação de determinados contaminantes se torna pouco eficiente ou mesmo inviável.

Para tanto, é necessário que seja realizado um reconhecimento da área, para que seja possível analisar a técnica mais adequada para a remediação do contaminante presente na área em questão.

As técnicas utilizadas para a remediação podem ser classificadas como processo físicos, químicos, biológicos e térmicos (SHACKEKFORD, 1999) podendo estes, serem tratados *in situ* ou *ex situ*.

No tratamento *in situ* o efeito da remediação dos contaminantes presentes no solo pode ser ignorada para grandes extensões. Portanto, é necessário avaliar o tamanho da área a ser tratada para que esse efeito não seja desprezado.

No caso de remediação *ex situ*, várias tecnologias para solo ou minerais podem ser utilizadas em solos de alta permeabilidade (PENG, 2008).

Dentre as várias técnicas existentes, pode-se optar por uma das seguintes técnicas apresentadas na Tabela 4 que melhor se adéqüe a área a ser remediada.

TABELA 4 - TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Biológicas	Bioreabilitação Fitoremediação Bioventilação	Técnicas agrárias Eiras biológicas Compostagem
Térmicas	Tratamento térmico	Pirólise Incineração Dessorção térmica Descontaminação com gás quente
Físico-Químicas	Remediação eletrocínética Extração de vapor Solidificação/Estabilização	Extração química Desalogenação

Fonte: Albergaria, 2007

Os processos biológicos podem ser utilizados na remediação de hidrocarbonetos na qual é utilizado como fonte de carbono e energia para microorganismos. Neste mesmo seguimento existe a fitoremediação que consiste na utilização de vegetais para a descontaminação de sedimentos e solos contaminados por compostos orgânicos e metais pesados.

Os processos térmicos envolvem o aquecimento do contaminante, induzindo sua volatilização e remoção ou a fundição e solidificação da massa de solo contaminado. O processo térmico mais utilizado no tratamento de resíduos é a incineração, que consiste na decomposição térmica via oxidação com o objetivo de tornar o resíduo menos volumoso, menos tóxico ou não tóxico (CETESB, 1992).

Os processos físico-químicos incluem reações químicas e processos de transferência de massa, como sorção e troca iônica. A remediação eletroquímica, técnica abordada neste estudo, baseia-se na aplicação de um potencial ou corrente direta de baixa intensidade entre eletrodos inseridos no solo, na qual os íons migram em direção ao eletrodo.

3.1 ESTUDOS REALIZADOS

Vários estudos com diferentes abordagens relacionados a técnica eletrocinética foram realizados. Foram averiguados, em sua maioria, a influência do campo aplicado na remoção do material contaminante e seu tempo de remediação. Nestes casos, foi estudada a influência do íon em diversos solos aplicando diferentes valores de campo.

O sistema utilizado por Pedrazzoli (2004) foi composto por solo inerte na qual foi contaminado com solução de nitrato de chumbo na qual foram utilizados os processos galvanostático e potenciostático para remediação do solo. O processo de remediação contou com o auxílio da injeção contínua (20ml/l) de um eletrólito suporte na qual era extraído junto a solução de nitrato de chumbo e adição de ácido acético na câmara catódica para despolarização do cátodo. Para o processo potenciostático, inicialmente contaminado por uma solução contendo 5000ppm de chumbo, foram obtidas concentrações de chumbo no solo tratado da ordem de até 30ppm com aplicação de um campo elétrico constante de 50V/m.

Ventura (2005) utilizou a técnica de remediação eletrocinética para remoção de chumbo e níquel presentes em solos de landfarming de refinarias. Para tanto, foram empregados nitrato de chumbo e sulfato de níquel para contaminar a areia utilizada como solo do sistema. Uma bomba dosadora ligada ao sistema, a uma vazão de aproximadamente 20ml/l foi utilizada para injetar água deionizada com o intuito de auxiliar no fluxo eletrosmótico. Nos experimentos realizados, foram empregados diferentes concentrações iniciais de chumbo (2750ppm, 3500ppm, 4250ppm e 5000ppm), potenciais (10V, 15V e 20V) e tempos de remediação (8h, 24h, 32h, 48h e 72h) resultando em uma eficiência de remoção de aproximadamente 98%.

O trabalho realizado por Baptista (2005) teve como proposta a recuperação de

metais pesados, mais especificamente níquel e vanádio, presentes em catalisadores equilibrados. O solo utilizado foi composto somente por catalisador equilibrado na qual foi submetido a três condições específicas: lavagem ácida, aplicação de um potencial elétrico fixo de 10V e lavagem ácida juntamente com a aplicação do potencial elétrico. Diferentes concentrações de eletrólito suporte (0,5 mol/l, 1,0 mol/l e 2,0 mol/l) foram injetados ao sistema a uma vazão de 20 ml/l. Para as concentrações de eletrólito suporte de 1,0 e 2,0 mol/l, após 96h de tratamento, a porcentagem de dessorção dos metais resultante da aplicação de campo juntamente com a lavagem ácida é de aproximadamente 85%. O aumento da concentração do eletrólito suporte também resulta em um aumento na extração de metais presentes no resíduo.

Moreno (2000) utilizou em seu experimento amostra de arenito Botucatu saturada com solução aquosa de cloreto de sódio a uma concentração de 30.000ppm. Três sistemas físicos foram sujeitos a combinações de gradientes externos de potencial elétrico (0V/cm, 0,1V/cm e 0,2V/cm), de pressão (0,01atm/m, 0,05atm/m e 0,1atm/m) e de concentração de cloreto de sódio (5,12mol/m³ de injeção e 512mol/m³ de saturação). Os resultados das simulações indicaram uma influência relativa do campo elétrico no deslocamento da fase aquosa, especialmente devido a eletrosmose, restringindo-se aos sistemas de permeabilidade mais baixa.

Em um dos estudos contendo 2.000 mg/kg de chumbo agregado a caolinita obteve-se uma eficiência em sua remoção de 90 a 95%. Neste caso, os eletrodos foram colocados separadamente entre si por uma polegada para cada duas toneladas de caolinita. Este tratamento teve a duração de quatro meses com o custo de energia total de aproximadamente 15 dólares por tonelada (EPA, 1997).

Além da remediação de solo contaminado por metais, alguns estudos foram desenvolvidos com o intuito de melhorar o entendimento dos fenômenos presentes na

descontaminação de solo contendo contaminante orgânico através da técnica eletrocinética. Um deles, realizado por Deotti (2005) compreende na remediação de um solo sedimentar impactado por um derramamento de óleo, na qual foi aplicada uma diferença de potencial (DDP) de 10V com diferentes soluções iniciais utilizando, em sua maioria, eletrodos de aço inox.

Em alguns experimentos houve a injeção de eletrólitos para controle do pH, na qual a medida em que se introduzia as soluções ocorria uma perda de DDP efetivamente aplicada no solo chegando a uma perda de até 80%, no entanto nos experimentos em que não houve o controle de pH a perda foi bem menor, cerca de 50% da tensão aplicada foi perdida nas câmaras.

Na maioria dos casos comentado, houve uma redução nos valores de óleo e gás após a aplicação da técnica, e após quarenta dias, quando comparados com as condições iniciais, indicou uma possível viabilidade da utilização da técnica para o caso estudado.

Segundo Ventura (2005), o potencial é quem fornece a condição para que a reação de remediação aconteça, considerando a concentração e o tempo nos níveis mínimos. Na qual o potencial é inversamente proporcional ao tempo e a concentração diretamente proporcional ao potencial e ao tempo.

3.2 FUNDAMENTOS

Diversos estudos relacionados a técnica eletrocinética estão sendo realizados devido a sua capacidade de tratar o solo *in situ*, sem a necessidade de removê-lo do local, proporcionando economia no custo se comparada a outros métodos de tratamento tradicionais.

Porém, há algumas questões que devem ser levadas em consideração como características do solo, profundidade na qual se encontra o contaminante, concentração e tempo de remoção do metal, dentre outros, para que se possa avaliar a adequação da técnica em diversos tipos de situações.

A eletrocinética possui uma maior eficiência em solos homogêneos, de baixa permeabilidade e alta concentração de contaminante. A técnica baseia-se na aplicação de um potencial ou corrente direta de baixa intensidade entre eletrodos inseridos no solo, na qual os cátions migram em direção ao eletrodo negativo (cátodo) e os ânions em direção ao eletrodo positivo (ânodo) sob a influência das reações de eletrólise da água e várias espécies presentes no sistema, como pode ser observada na Figura 4.

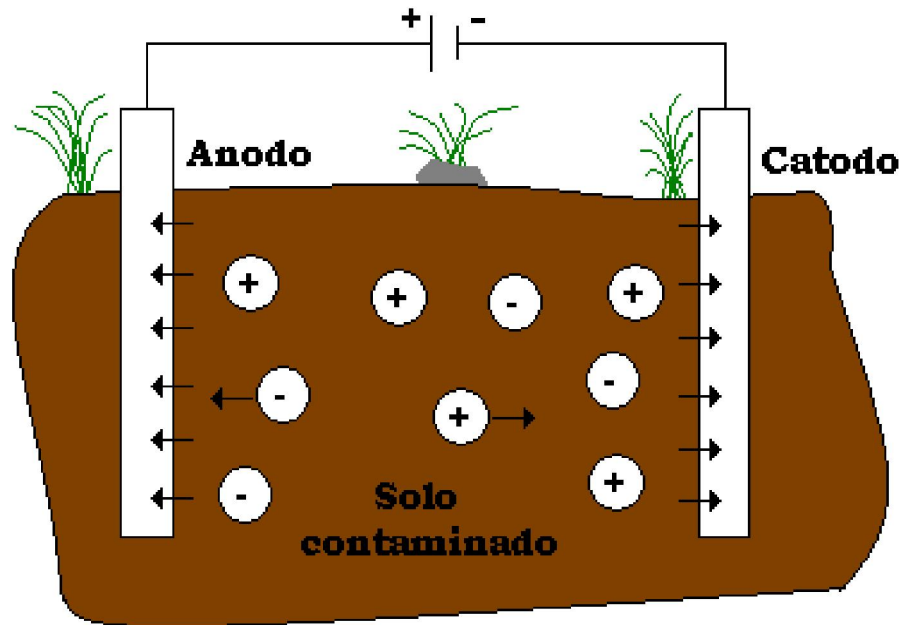


FIGURA 4 – TÉCNICA ELETROCINÉTICA

Fonte: Próprio autor

Uma visão microscópica do solo permite observar fenômenos de eletromigração e eletrosmose presentes no sistema. Em solos argilosos, há ainda a interferência da carga do solo, como pode ser visto na Figura 5.

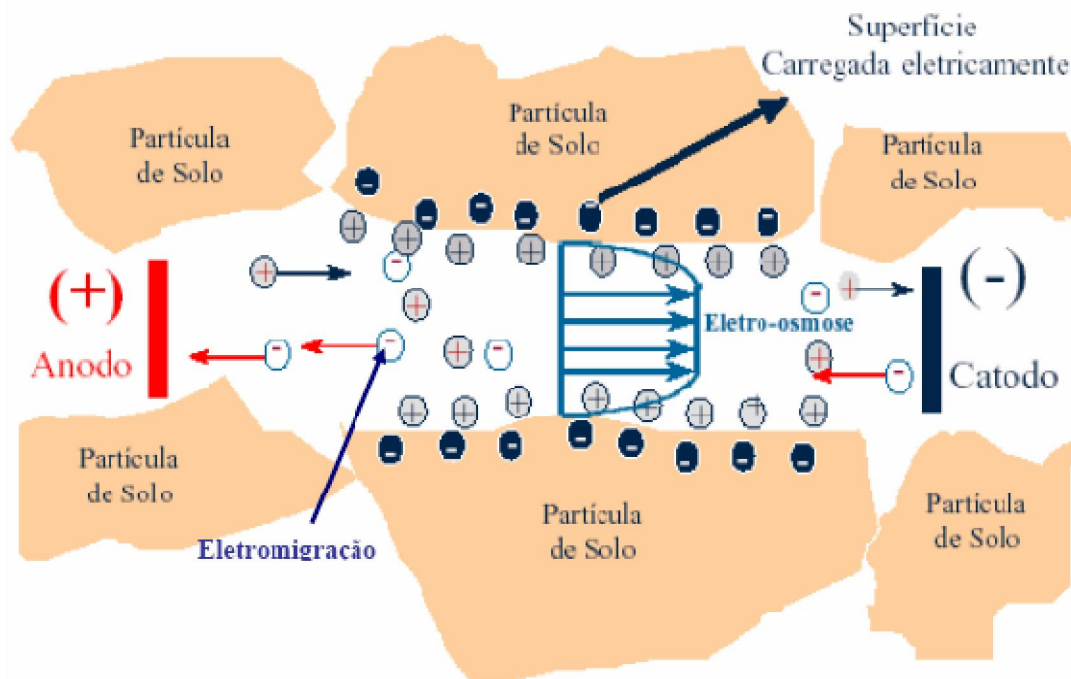


FIGURA 5 – SOLO APLICADO A TÉCNICA ELETROKINÉTICA

Fonte: Acar e Alshawabkeh, 1993

A eletromigração e a eletroosmose são as principais forças motrizes existentes na remoção de contaminantes presentes nos interstícios do solo durante o processo de extração eletrocinética. Na qual os cátions são movidos em direção ao cátodo por reações combinadas por estes dois mecanismos (ALSHAWABKEH, YEUNG e BRICKA, 1999).

A eletromigração é o mecanismo primário, ou seja, o mecanismo mais importante para a remoção de iônicos segundo a análise de Acar e Alshawabkeh (1993) na qual influencia as condições de equilíbrio tanto para o solo quanto para os contaminantes. Em sistema contendo solução aquosa com concentração moderada de eletrólitos, a eletromigração de íons é a maior causa de condução de corrente. Segundo Wieckzorec, Wiegang e Marb (2004), o gradiente motriz para o processo de transporte é a força do campo elétrico aplicado no solo.

A eletrosmose é o transporte de fluido intersticial submetido a um gradiente elétrico, na qual envolve o transporte uniforme de fluido e massa através de uma rede contínua de partículas sólidas.

A contribuição relativa da eletrosmose e eletromigração no transporte de massa total varia de acordo com o tipo de solo, condições do processo, espécies e concentrações dos íons e quantidade de solução presente.

No caso de solos argilosos e de baixa permeabilidade, desde que a condutividade eletrosmótica da argila seja freqüentemente muito maior do que a condutividade hidráulica, o transporte de contaminantes é realizado pela advecção eletrosmótica, na qual é regida pelo mecanismo de transporte ocasionado pelo fluxo de água, que ao se deslocar faz com que os contaminantes presentes na mesma se movam na direção das linhas de fluxo com velocidade igual à velocidade média linear da água sem alterar a sua concentração na solução. Sendo assim, é capaz de transportar substâncias não-iônicas e não-polares tão bem como espécies iônicas através de solos porosos em direção ao cátodo.

Para o sucesso da descontaminação do solo contendo íons de metais pesados é importante converter os precipitados e íons adsorvidos na forma dissolvida. Metais pesados incorporados no solo apresentam-se em diferentes formas químicas incluindo íons dissolvidos, adsorvidos eletrostaticamente e complexados (DARMAWAN e WADA, 2002).

No caso de minerais silicatos, como a caolinita, o excesso de carga negativa na superfície é substituído pelo cátion do metal pesado adsorvido eletrostaticamente. Devido a natureza não específica da força coulombica, os cátions adsorvidos são facilmente trocados por outros cátions.

3.2.1 Fenômenos relevantes da técnica eletrocinética

Os principais fenômenos que regem a técnica eletrocinética são: eletrosmose, eletroforese, potencial de escoamento e potencial de sedimentação na qual estão esquematizadas na Figura 6.

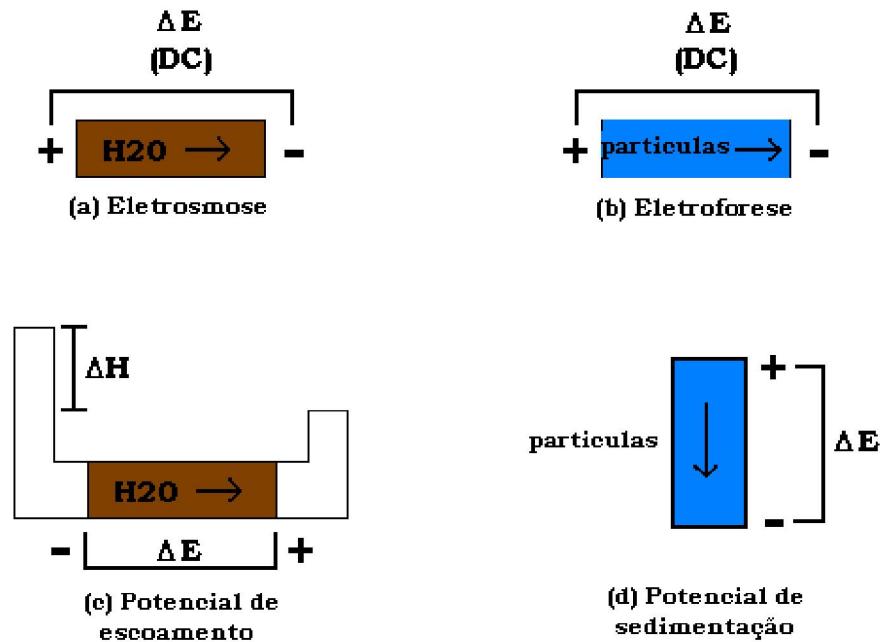


FIGURA 6 - FENÔMENOS ELETROKINÉTICOS

Fonte: Mitchell, 1993

A eletrosmose, Figura 6.a, refere-se ao movimento da fase líquida presente em um sólido na qual é aplicado uma diferença de potencial elétrico externa. Para neutralizar as cargas elétricas de superfície da fase sólida existe um excesso de carga oposta contida na fase líquida, próxima à interface. O campo elétrico aplicado age sobre estas cargas (geralmente íons) presentes na fase móvel, e quando elas migram em resposta ao campo, arrastam líquido com elas.

A eletroforese, representada na Figura 6.b, refere-se ao movimento da fase sólida, como partículas em suspensão ou líquida contida em uma fase líquida ou gasosa contínua quando aplicado um campo contínuo ao sistema. As partículas carregadas são atraídas eletrostaticamente por um dos eletrodos e repelidas pelo outro. Se as espécies carregadas são íons, este fenômeno é denominado eletromigração ou migração iônica. Na qual as espécies presentes nos vazios do solo migram devido a aplicação de um campo elétrico, onde os ânions se movem em direção ao cátodo enquanto os cátions se movem em direção ao ânodo. Em alguns casos, a eletromigração provavelmente contribui significativamente para a remoção dos contaminantes, especialmente em altas concentrações dos contaminantes e/ou alta permeabilidade hidráulica do solo (LI, PENGRA e WONG, 1995).

O potencial de escoamento, apresentado na Figura 6.c, é o fenômeno inverso a eletrosmose. Quando um líquido é forçado a escoar em um meio poroso sob aplicação de um gradiente hidráulico, as cargas da dupla camada são deslocadas na direção do fluxo e sua acumulação na corrente de saída causa o crescimento de um campo elétrico que induz a uma corrente elétrica de volta (por condução iônica através do líquido) contra a direção do escoamento de líquido.

O potencial de sedimentação, ilustrado na Figura 6.d, é inverso à eletroforese. O movimento de um grande número de partículas carregadas em uma direção, por exemplo, durante a sedimentação de sólidos, produz uma corrente elétrica na direção do movimento das partículas. Isto é causado pelo efeito de arraste viscoso da fase líquida que retarda o movimento dos íons da camada difusa relativo aos íons das partículas.

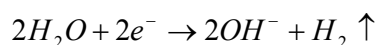
3.2.2 Eletrólise da água

A decomposição da água nos eletrodos resulta em mudança no pH em ambas câmaras e a diferença gerada entre elas faz com que exista um gradiente também ao longo do solo existente entre as câmaras catódica e anódica.

As equações abaixo representam as reações que ocorrem no cátodo e no ânodo.

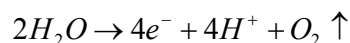
Cátodo:

EQUAÇÃO 1: FORMAÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO DEVIDO À ELETRÓLISE DA ÁGUA



Ânodo:

EQUAÇÃO 2: REDUÇÃO DA ÁGUA COM FORMAÇÃO DE OXIGÊNIO



Segundo Acar, Alshwabkeh e Parker (1997), a água sofre oxidação no ânodo ocorrendo a geração de gás oxigênio e íons hidrogênio e no cátodo a redução produzindo gás hidrogênio e íons hidroxila, como está ilustrado na Figura 7.

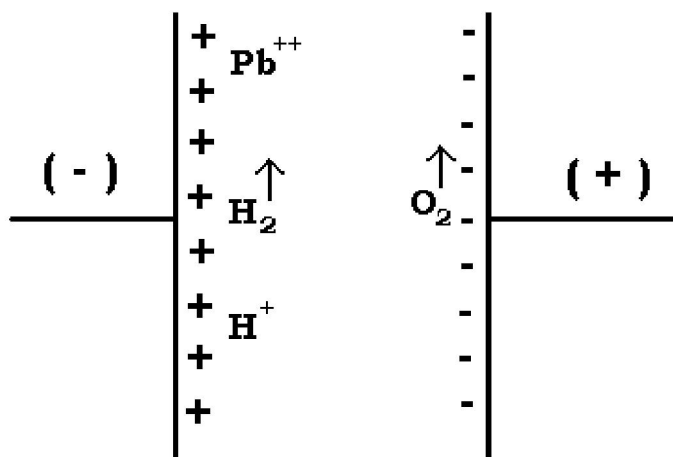


FIGURA 7 – GASES GERADOS NOS ELETRODOS

Fonte: Próprio autor

Os metais pesados catiônicos, como o chumbo, são mais solúveis em pH baixo. Como o H^+ produzido no ânodo move através do solo, os metais catiônicos que são adsorvidos ou precipitados nas partículas do solo, em muitos casos, são solubilizados e submetido ao transporte por difusão através do processo de remediação eletrocinética, como advecção por fluxo eletrosmótico e eletromigração. Difusão e eletromigração do OH^- produzido no cátodo faz com que haja um aumento do pH próximo a essa região podendo ocorrer a dessorção dos íons.

3.2.3 Fatores que influenciam na técnica

A distribuição de voltagem entre os eletrodos e a magnitude do local a ser remediado não são os únicos fatores influenciadores do processo. A solubilidade, grau de dessorção e mobilidade do íon no solo também são parâmetros a serem levados em consideração.

Todos estes parâmetros estão englobados na sorção, que rege a interação de uma espécie química (contaminante) presente nos fluidos dos poros, com a fase de um sólido.

Para os líquidos miscíveis em água, a sorção é função do contaminante e do tipo de solo. Sendo as características do contaminante, como solubilidade em água e características polares e iônicas fatores que influenciam na sorção.

Com relação ao solo a sorção depende da densidade de carga superficial, características e concentração das espécies catiônicas, existência de matéria orgânica e carbonatos, permeabilidade, porosidade, homogeneidade e superfície específicas.

CAPÍTULO 4

- MATERIAIS E MÉTODOS -

4. MATERIAIS DE MÉTODOS

4.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA

O sistema experimental utilizado para o desenvolvimento deste trabalho está apresentado na Figura 8.

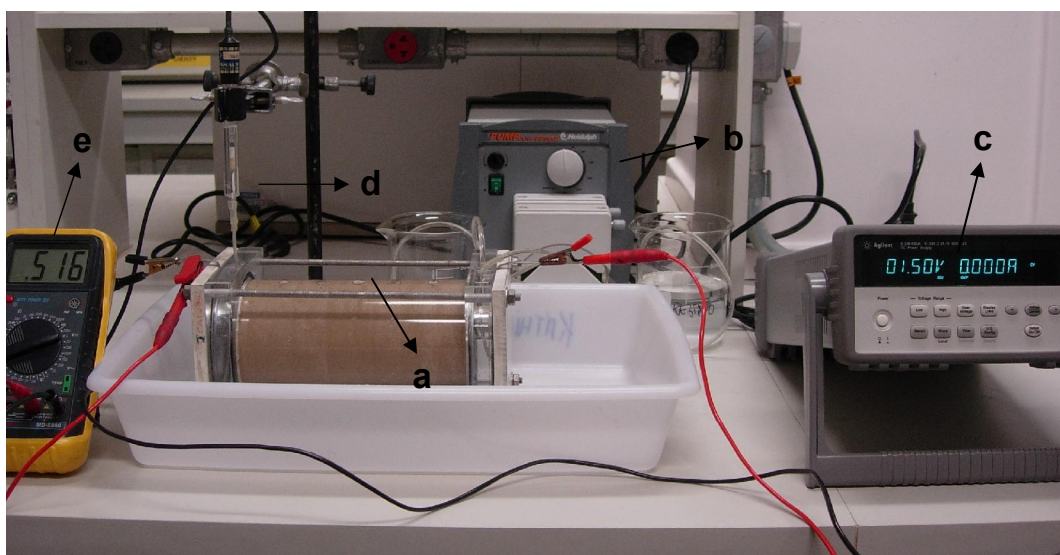


FIGURA 8 - FOTO DO SISTEMA (A) REATOR ELETROQUÍMICO, (B) BOMBA PERISTÁLTICA, (C) FONTE, (D) ELETRODO DE REFERÊNCIA, (E) MULTÍMETRO

Fonte: Próprio autor

4.1.1 Reator eletroquímico

O reator utilizado neste experimento, representado pela Figura 9, foi baseado no trabalho de Pedrazzoli (2004).

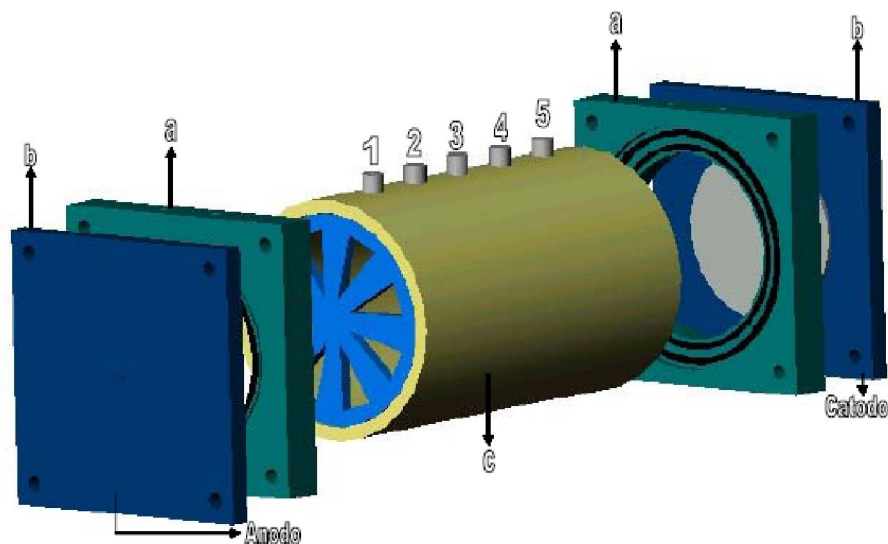


FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO DO REATOR ELETROCINÉTICO

Fonte: Pedrazzoli, 2004

O reator é constituído de um corpo (c) em acrílico de 19cm de comprimento e 9cm de diâmetro, na qual é acoplada câmaras de 2cm de largura em suas extremidades (b) também em acrílico. Entre eles há um suporte de sustentação em PVC para conter o solo existente dentro dele. Na parte externa, para o fechamento do reator, são adaptados eletrodos de aço inox (b) suportado por 4 hastes.

4.1.2 Bomba peristáltica

A bomba utilizada foi a PUMP DRIVE PD5002 da marca HELDOLPH na qual possui uma variação ampla de velocidade (máximo de 240rpm). A velocidade foi ajustada no mínimo, resultando em uma vazão de 90ml/h na qual foi injetada a solução contaminante de nitrato de chumbo na câmara anódica. A mesma vazão foi utilizada para a retirada da solução presente nesta mesma câmara.

4.1.3 Fonte

A fonte empregada foi a DC POWER SUPPLY E3645A com faixa de trabalho de 0 – 35V / 2,2A e 0 – 60V / 1,3A da marca Agilent. Os potenciais utilizados neste experimento foram de 1,5V e 3V.

4.1.4 Eletrodos de referência

O eletrodo de referência utilizado para a determinação do potencial na superfície do eletrodo foi o de calomelano saturado.

Para a obtenção da concentração utilizando a metodologia por potenciometria, foi utilizado um sistema referencial de Ag/ AgCl da Analion, modelo R-684 que é empregado tanto para medição de pH quanto para potencial Redox, íons seletivos e titulações potenciométricas.

4.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

4.2.1 Espectroscopia de emissão baseada em fonte de plasma indutivamente acoplado

A concentração de chumbo foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado – ICP OES. O equipamento utilizado é da marca Varian e seu modelo VISTA-PRO.

O ICP possui íons argônio e elétrons na qual são as principais espécies condutoras, mesmo que haja uma pequena quantidade de cátions presentes na amostra. Os íons argônio, uma vez formados em plasma, são capazes de absorver energia suficiente para manter a temperatura em um nível no qual ionizações adicionais sustentam o plasma. A ionização do argônio é iniciada por uma centelha proveniente de uma bobina, na qual os íons resultantes e seus elétrons associados interagem, então, com o campo magnético flutuante produzido pela bobina de indução. O aquecimento ôhmico é consequência da resistência a este movimento dos íons e elétrons. A radiação emitida pelo centro do plasma é então usada na análise.

Para a determinação da concentração, foi coletado 1ml de cada ponto do reator e adicionado 1ml de ácido nítrico PA para garantir que todo íon estivesse dissolvido na solução para sua quantificação e conservação da amostra.

4.2.2 Potenciometria – Eletrodo de íon seletivo

O eletrodo de íon seletivo apresenta em sua superfície uma porta isolante que funciona de forma similar a de um eletrodo de vidro, cuja parte sensível do eletrodo na qual os prótons são adsorvidos por sítios microscópios presentes em sua superfície é

constituída por uma membrana sólida. A variação na voltagem da porta que controla a condutividade do canal é regida pela variação da concentração dos íons de interesse. Quando a membrana está mergulhada em uma solução contendo chumbo na forma iônica, aparece um potencial elétrico cuja intensidade depende da concentração dos íons chumbo. Qualquer variação na concentração destes íons presentes na solução resulta em uma variação na concentração de prótons adsorvidos provocando conseqüentemente uma variação no potencial eletroquímico entre a porta e a fonte, que, por sua vez, muda a condutividade do canal. Esse potencial constitui a resposta do eletrodo.

O eletrodo utilizado neste experimento para obtenção dos resultados foi o eletrodo de chumbo Pb-642 da Analion.

Para obtenção de uma medida correta para determinação da concentração por potenciometria de qualquer solução, seja ela de calibração ou amostra desconhecida, deve-se manter a força iônica constante com um eletrólito indiferente ou seja, um ajustador de força iônica que nada mais é que um eletrólito indiferente adicionado a solução com excesso suficiente e uma concentração tal que o coeficiente da atividade do íon detectado depende somente dele.

Este eletrólito deve ser adequadamente escolhido para o elemento que se deseja quantificar. Neste experimento, o eletrólito utilizado foi uma solução de NaNO_3 5M na qual foi adicionado a quantia de 1ml em 50 ml de solução contendo 0,5 ml de amostra e 1ml de HCl 1M para a obtenção da concentração.

Para a obtenção da concentração correlacionado ao potencial obtido foi utilizado a equação de Nernst (Equação 1).

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \log C \quad \text{Equação 1}$$

Onde: R é a constante dos gases (8,314J/molK);

T é a temperatura da solução (temperatura ambiente: 298K);

n é a valência do cátion (chumbo: 2)

F o Faraday (96500C);

C a concentração dos cátions em solução;

E_0 é o potencial padrão do metal.

O potencial padrão do metal é o potencial quando a concentração deste em solução é igual a 1 molar. Considerando que a temperatura da solução seja a ambiente, o termo $2,3RT/F$ assume o valor de 0,059. Desta forma a equação de Nemst (GENTIL, 2007) pode ser simplificada para Equação 2

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log C \quad \text{Equação 2}$$

Substituindo o número de valência do íon chumbo na Equação 2 para a obtenção da concentração, obtém-se uma equação resumida conforme Equação 3:

$$E = E_0 + 0,0295 \cdot \log C$$

$$C = 10^{\frac{\Delta E}{0,0295}}$$

Equação 3

4.3 DETERMINAÇÃO DO KM

O coeficiente de transporte de massa foi determinado entre um ponto de coleta a outro subsequente. Estes pontos podem ser melhor compreendido através da Figura 10.

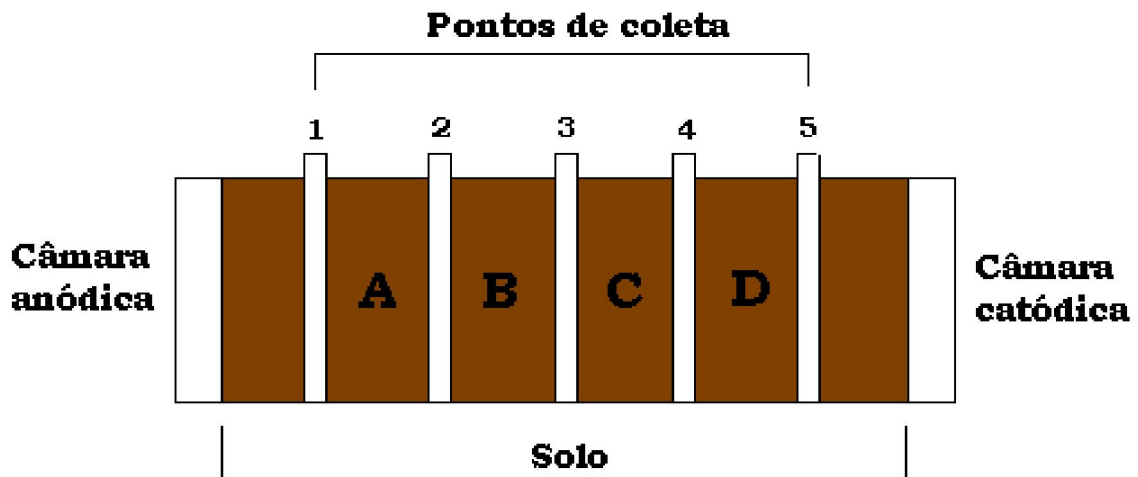


FIGURA 10 – ESPAÇAMENTO ENTRE OS PONTOS DE COLETA

Fonte: Próprio autor

A equação utilizada para a obtenção do valor de Km encontra-se na Equação 5, na qual foi baseada na Equação 4 que refere-se ao coeficiente de transporte de massa apresentada por Pedrazzoli, 2004. Levando-se em conta as considerações necessárias para este experimento, os seguintes passos foram seguidos.

$$C_y = C_{y-1} \exp\left(-\frac{Km.A}{Q}\right) \quad \text{Equação 4}$$

$$\frac{C_y}{C_{y-1}} = \exp\left(-\frac{Km.A}{Q}\right)$$

$$\ln \frac{C_y}{C_{y-1}} = - \left(\frac{Km.A}{Q} \right)$$

$$Km = - \left(\ln \frac{C_y}{C_{y-1}} \right) \left(\frac{Q}{A} \right)$$

$$Km = - \left(\ln \frac{C_y}{C_{y-1}} \right) \left(\frac{Al}{t.A} \right)$$

$$Km_x = \left| \ln \left(\frac{C_y}{C_{y-1}} \right) \cdot \frac{l}{t} \right|$$

Equação 5

Onde: x refere-se aos espaçamentos A, B, C e D;

y são os pontos de coleta;

l é a distância entre os pontos de coleta;

t o tempo em que a amostra foi coletada.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM

Para a determinação da composição do caulim foi utilizado um equipamento analítico de raios X B.V. da Philips de modelo PW1710, na qual foi utilizado ânodo de cobre e os seguintes parâmetros: 40kV e 40mA.

Segundo Skoog, Holler e Nieman (2002) a difração de raios X fornece um meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. Este método utilizando amostra policristalina, ou método em pó, é único, porque somente este método analítico é capaz de fornecer informação qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes em uma amostra sólida.

Os métodos de raios X de pó estão baseados no fato de que o padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina. Assim, se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, então a identidade química da amostra desconhecida pode ser atribuída.

Este instrumento oferece vantagem de alta precisão para medidas das intensidades, de tratamento automático dos dados e de geração de um relatório.

Para estudos analíticos por difração, a amostra cristalina é moída na forma de um pó fino e homogêneo. Dessa forma, um número enorme de pequenos cristais estão orientados em todas as direções possíveis.

A identificação de uma espécie a partir de seu difratograma de pó está baseada na posição das linhas (em termos de θ ou 2θ) e suas intensidades relativas. O ângulo de difração 2θ é função do espaçamento de um conjunto particular de planos, como pode ser observado na Figura 11.

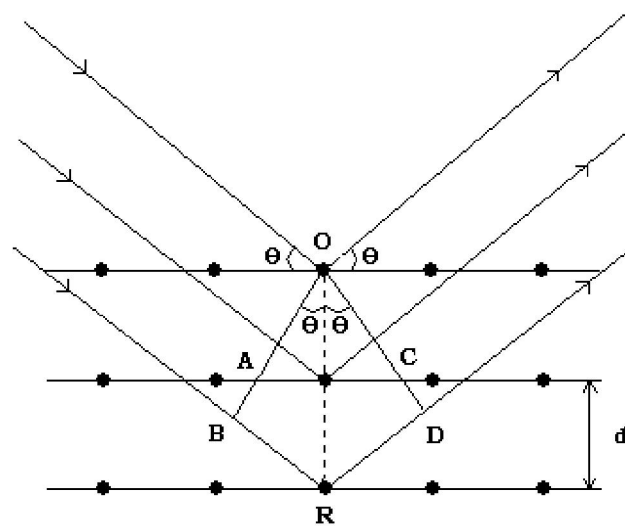


FIGURA 11 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR UM CRISTAL

Fonte: Skoog, Holler e Nieman, 2002

Com a ajuda da equação de Bragg essa distância é calculada usando o comprimento de onda da fonte e da medida do ângulo, como segue a Equação 6.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Equação 6

A intensidade das linhas depende do número e do tipo de átomos em cada conjunto de planos. Pela medida da intensidade das linhas de difração e sua comparação com os diagramas de padrões feitos com quantidades conhecidas, torna-se possível a análise quantitativa de misturas cristalinas.

4.5 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL A SER APLICADO

4.5.1 Voltametria

A voltametria compreende em um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais a informação sobre o analito é obtida através de medidas de corrente em função do potencial aplicado e em condições que estimulam a polarização de um eletrodo indicador ou de trabalho. Ela está baseada na medida de uma corrente que se desenvolve em uma célula eletroquímica sob condições de polarização completa por concentração, na qual ocorre um consumo mínimo do analito.

4.5.1.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica obtém a resposta da corrente de um eletrodo estacionário em uma solução sem agitação através da excitação de um potencial de onda triangular, na qual o potencial varia inicialmente de forma linear contra um eletrodo de referência e sua direção de varredura invertida fazendo com que o potencial volte ao seu valor original. O ciclo de excitação é repetido várias vezes e o intervalo de potenciais de inversão apresenta a oxidação ou a redução controlada pela difusão de um ou mais analito.

CAPÍTULO 5

- RESULTADOS E DISCUSSÕES -

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DO REATOR

Inicialmente, foi utilizado um potencial de 10V para polarização do reator. Porém, verificou-se visualmente a geração de grande quantidade de oxigênio na câmara anódica, como pode ser observado na Figura 12.

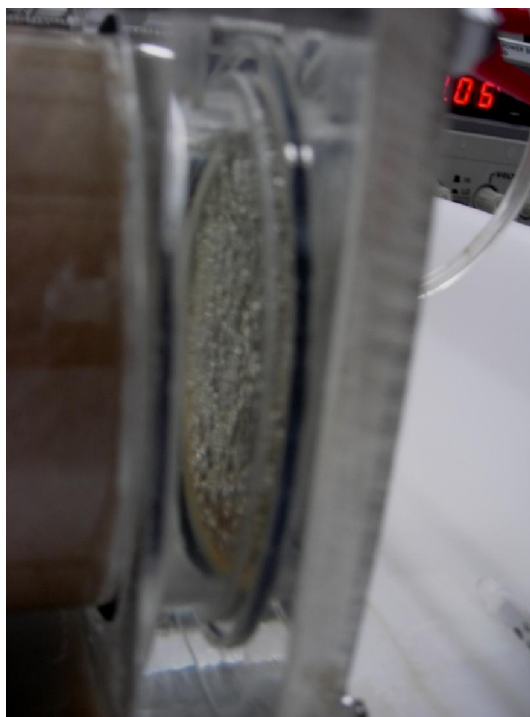
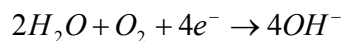


FIGURA 12 – INÍCIO DO EXPERIMENTO COM APLICAÇÃO DE 10V

Esta grande quantidade de oxigênio, gerado no anodo de chumbo é consequência do processo de polarização do eletrodo. Este fenômeno foi evidenciado através de medidas do potencial na câmara catódica com o auxílio de um eletrodo de referência (calomelano), que permaneceu constante para diferentes valores de potencial aplicado na fonte. Para sua confirmação, também foram obtidas as medidas de potencial da câmara anódica, na qual apresentou valores proporcionais aos dos potenciais aplicados

na fonte. Este fenômeno de polarização, pode ser melhor compreendido através da Figura 13.

A polarização do cátodo aumentou a taxa de reações paralelas proporcionando variações de pH na superfície. A reação paralela mais significativa no cátodo foi a “quebra” da água:



gerando hidroxila que elevam o pH.

Observa-se que houve formação de filme de óxido no cátodo durante o tempo em que o eletrodo permaneceu em solução. Este óxido não foi reduzido, causando grande polarização na superfície do cátodo.

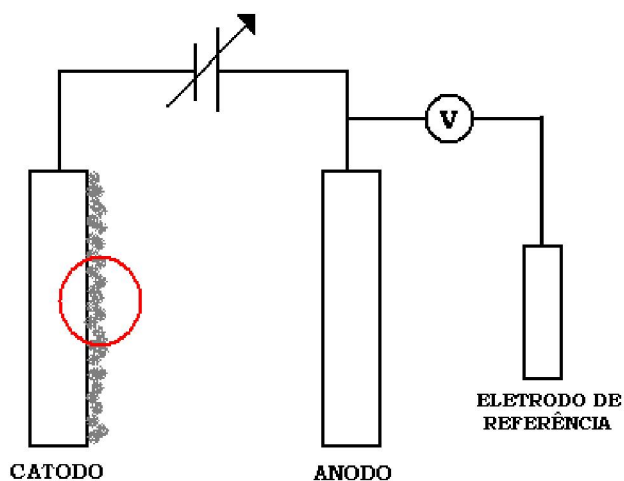


FIGURA 13 – POLARIZAÇÃO NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO

Como o potencial total aplicado se resume na soma dos potenciais no cátodo, solução e ânodo, conforme Equação 7

$$E = E_{\text{CATODO}} + E_{\text{SOLUÇÃO}} + E_{\text{ANODO}}$$

Equação 7

a verificação da polarização na superfície do cátodo faz com que a equação se reduza apenas para o potencial da solução e do ânodo. Porém, como a solução possui um potencial constante, o potencial total aplicado corresponde diretamente ao valor do potencial total aplicado.

Devido a este problema de oxidação no superfície do catodo, optou-se por substituir o eletrodo de chumbo por aço inox 304.

Também foi feito um procedimento para se determinar o potencial de polarização do sistema. Foi realizada uma voltametria cíclica em uma célula de eletrodo plano na solução de NaNO_3 0,5M e eletrodo de aço inox 304. O voltamograma gerado nessas condições pode ser observado na Figura 14.

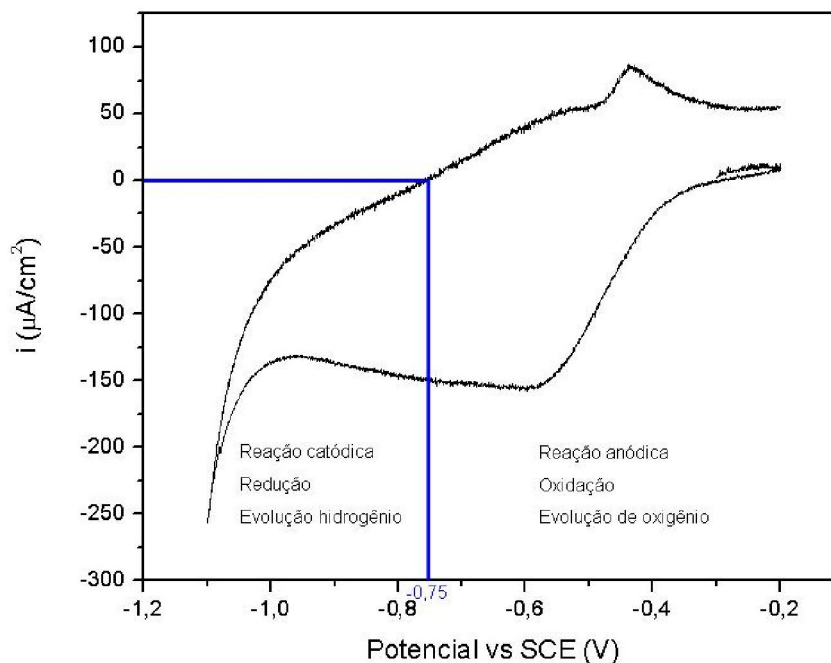


FIGURA 14 – VOLTAMETRIA UTILIZANDO CÉLULA DE ELETRODO PLANO UTILIZANDO SOLUÇÃO DE NaNO_3 0,5M E ELETRODO DE AÇO INOX 304

O potencial de equilíbrio obtido para o sistema é igual a $-0,75\text{V}$ com a utilização do eletrodo de calomelano saturado. Foi então escolhido um potencial deslocado em cerca de 500mV mais negativo para polarização de cátodo, correspondendo a um potencial de $-1,25\text{V}$ (SCE).

5.2 VARIAÇÃO DOS POTENCIAIS NOS ELETRODOS

Baseado em alguns artigos, como por exemplo de Alshawabkeh (1999), o campo elétrico normalmente utilizado varia em torno de 50V/m.

Neste trabalho optou-se por avaliar um valor de campo cujo potencial no eletrodo estivesse cerca de 500mV mais negativo que o potencial de equilíbrio do sistema, pois neste experimento não há injeção de ácido no sistema para despolarização do eletrodo.

Para tanto, foi feita a avaliação do comportamento do potencial do eletrodo com relação ao potencial aplicado pela fonte. O resultado, apresentado na Figura 15, indica um valor de potencial da fonte de 1,90V.

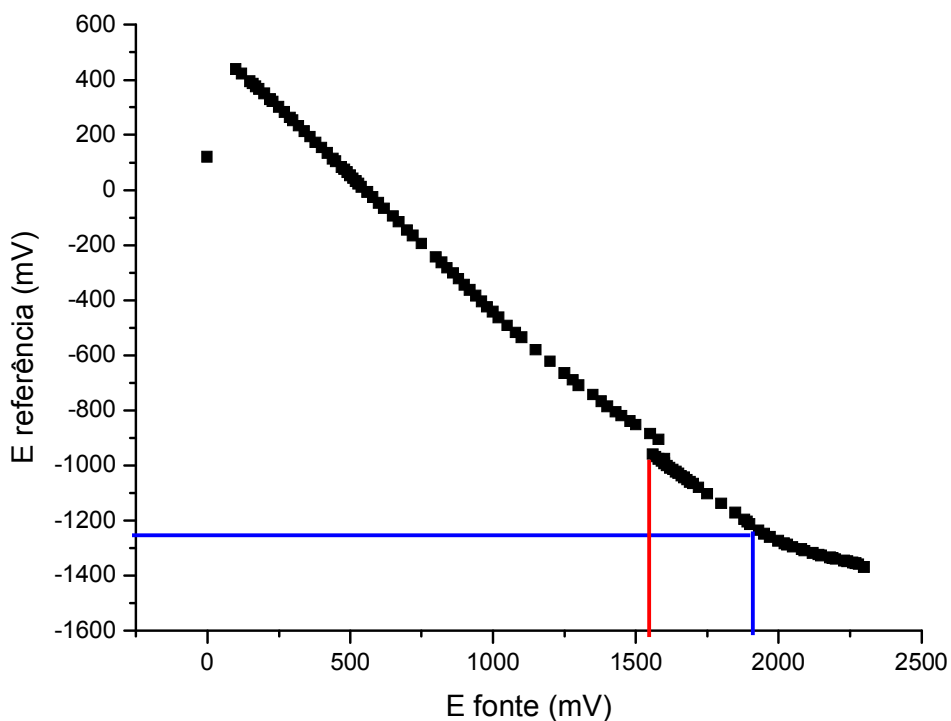


FIGURA 15 – RELAÇÃO ENTRE POTENCIAL DO ELETRODO DE REFERÊNCIA E DA FONTE – CÁTODO DE AÇO INOX 304

A fim de evitar reações paralelas, optou-se por utilizar um potencial de 1,5V, correspondendo a um potencial no eletrodo de cerca de -1,00V (SCE).

O campo elétrico aplicado, portanto, corresponde a 7,5V/m, sendo bastante inferior aos 50V/m indicado em trabalhos na literatura.

5.3 COMPOSIÇÃO DO CAULIM

Foi feita a caracterização do caulim utilizado. Os dados obtidos através da análise por raios X podem ser observados na Figura 16.

A abscissa para o instrumento dispersivo de comprimento de onda frequentemente é representada em gráfico em termos do ângulo 2θ , que pode ser rapidamente convertido em comprimento de onda, conhecendo-se o espaçamento interplanar do cristal monocromador. A identificação dos picos é então realizada tendo como referencial as tabelas de linhas de emissão dos elementos.

A informação qualitativa, pode ser convertida em dados semiquantitativos pela medida cuidadosa da altura dos picos.

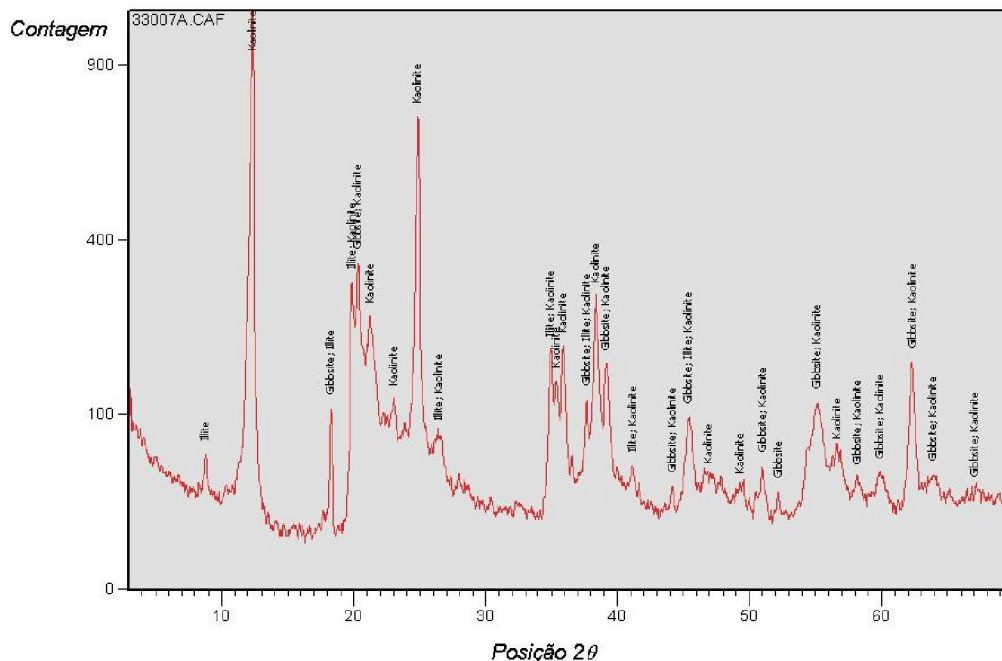


FIGURA 16 – DIFRATÔMETRO: COMPOSIÇÃO DO CAULIM

5.4 EXPERIMENTOS ELETROCINÉTICOS REALIZADOS

No processo eletrocinético, a aplicação de campo neste sistema é regido pelos fenômenos da difusão e da migração, já que neste caso o efeito da lavagem é desconsiderado por não haver fluxo pois a solução contaminante circula apenas na câmara anódica.

Para a realização do estudo do fenômeno da difusão independente da migração, foi realizado experimentos com solos sem nenhuma porcentagem de caulim. O solo sem nenhuma porcentagem de caulim é constituído apenas por areia, sendo utilizada para analisar apenas o comportamento do íon chumbo, sem influência de qualquer composto existente no solo.

Para a verificação da influência da caolinita, foi utilizado solo contendo 30% e 60% de caulim. Com a incorporação do caulim no solo foi possível verificar a interferência da caolinita, principal constituinte do caulim, na velocidade de transporte do íon da câmara anódica para a catódica.

Nos experimentos realizados apresentados na Tabela 5, a solução contaminante foi inserida e retirada da câmara anódica por meio de uma bomba peristáltica a uma vazão de 90ml/h. Desta forma, a concentração de íons chumbo na câmara anódica se manteve constante. As alíquotas foram retiradas nos pontos 1, 2, 3, 4, 5 presentes no solo em diferentes tempos dependendo do sistema utilizado.

TABELA 5 – CONDIÇÕES DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS

Sem aplicação de campo	Com aplicação de campo	Método utilizado
0% caulim	0% caulim – 1,5V	Potenciometria Íon seletivo
	30% caulim – 1,5V	
	60% caulim – 1,5V	
	0% caulim – 3,0V	

5.4.1 Solo inerte

A areia, considerada como solo inerte neste experimento passou pelo tratamento com ácido clorídrico e sulfúrico, ambos a 10%, para reduzir a influência de qualquer contaminante que pudesse estar presente nela.

5.4.1.1 Experimento sem aplicação de campo

Observa-se na Figura 17 que a concentração de íons chumbo no solo próximo a câmara anódica está em aproximadamente 500ppm nos primeiros 10 minutos. Com o passar do tempo a concentração do íon chumbo aumenta gradativamente atingindo cerca de 3000 ppm em 1 hora. Este aumento de concentração é verificado ao longo do reator de maneira praticamente constante indicando que o transporte de íons chumbo, praticamente, não sofre interferência de nenhum outro fator.

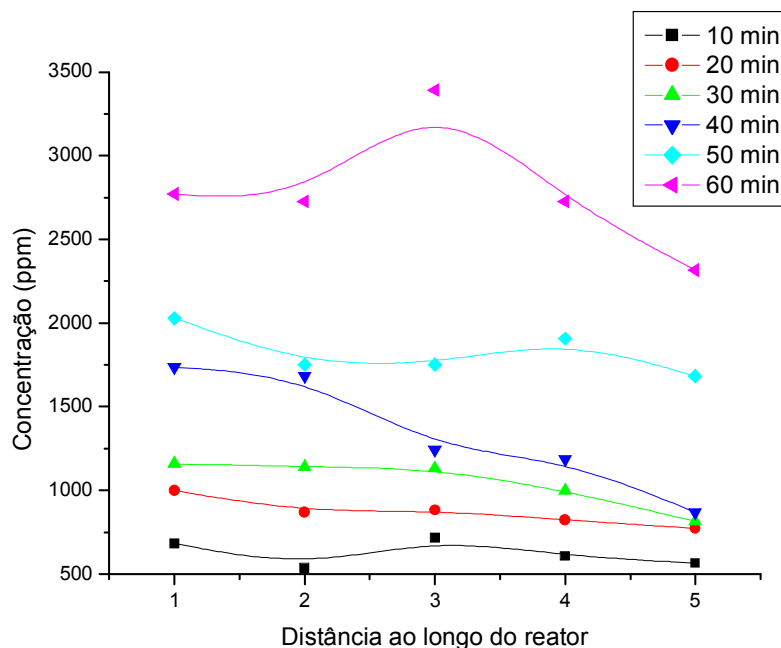


FIGURA 17 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E SEM APLICAÇÃO DE CAMPO

Baseado nos dados apresentados na Figura 17 foram obtidos os valores dos coeficientes de transferência de massa entre cada ponto de coleta existente no reator, como apresentado no item 4.3. Estes valores estão contidos na Tabela 6.

TABELA 6 – VALORES DE KM EM DIFERENTES TEMPOS PARA O SISTEMA DE SOLO INERTE SEM APLICAÇÃO DE CAMPO

Km [m/s]						
Distância	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
6 cm	1,21E-05	3,50E-06	2,59E-07	3,89E-07	1,48E-06	1,30E-07
9 cm	1,44E-05	3,89E-07	1,30E-07	3,79E-06	0,00E+00	1,82E-06
12 cm	8,17E-06	1,75E-06	2,07E-06	5,83E-07	8,56E-07	1,82E-06
15 cm	3,50E-06	1,56E-06	3,37E-06	3,89E-06	1,24E-06	1,36E-06

Observa-se que aos 10 minutos os valores de K_m possuem uma variação bastante significativa proveniente do gradiente de concentração, que diminui a medida que se distancia da câmara anódica onde é injetada a solução contaminante.

Com o aumento do tempo observa-se uma estabilização da variação de K_m , indicando um equilíbrio de concentração ao longo do reator.

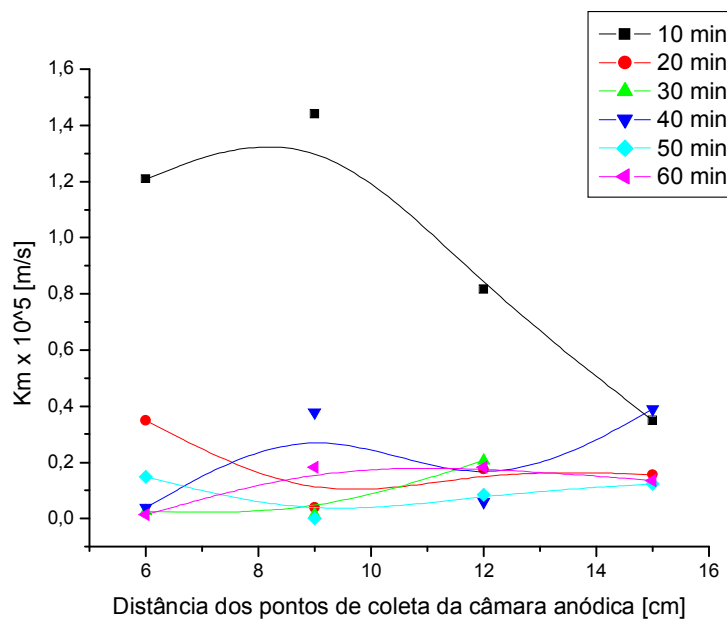


FIGURA 18 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA AO LONGO DO REATOR PARA SOLO INERTE SEM APLICAÇÃO DE CAMPO

O comportamento do pH correspondente aos dados apresentados na Figura 17 pode ser observado na Figura 19.

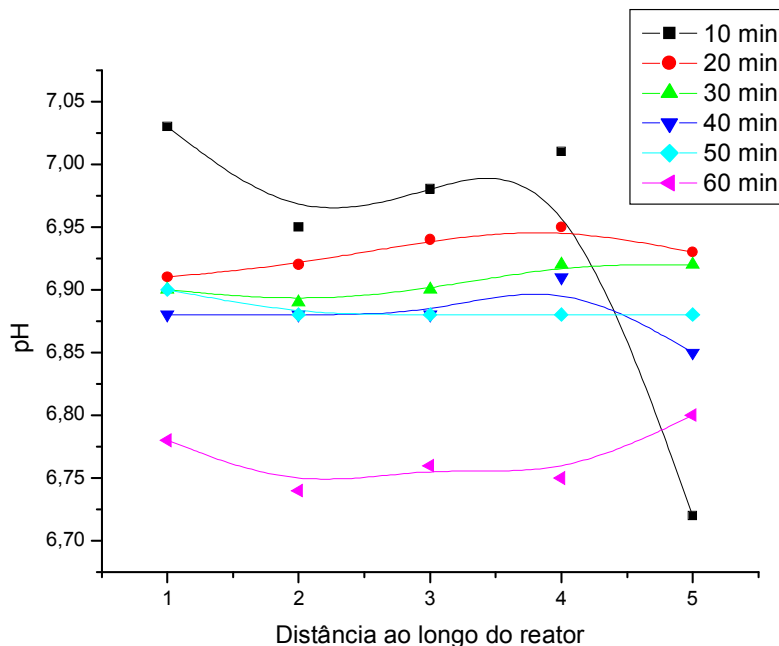


FIGURA 19 – COMPORTAMENTO DO pH AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E SEM APLICAÇÃO DE CAMPO

Verifica-se que o pH ao longo do reator diminui com o tempo se mantendo, entretanto, dentro de uma faixa de estabilidade dos íons de chumbo (II).

Esta variação de pH está associada a difusão da solução contendo íons chumbo que apresenta pH mais ácido que a solução de NaNO_3 0,5M inicialmente paliçada ao solo.

5.4.1.2 Experimento com aplicação de campo – 1,5V

Neste sistema, foi aplicado um campo elétrico de 1,5V pelo período de 30 minutos, no qual foram retiradas alíquotas a cada 10 min. As concentrações obtidas estão apresentadas na Figura 20.

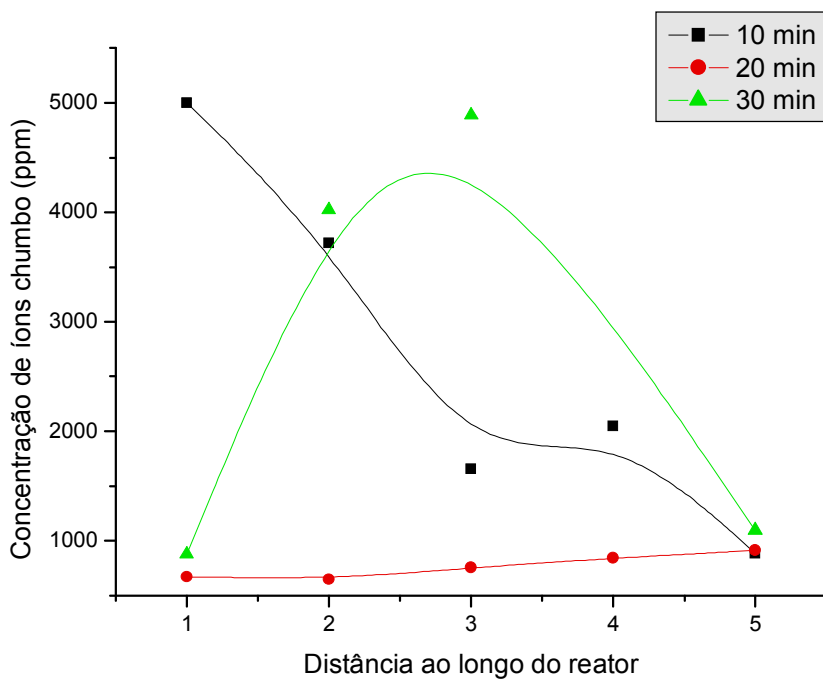


FIGURA 20 - COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

Aos 10 minutos a frente de íon possui o efeito da difusão juntamente com o da migração em direção a câmara anódica, próxima ao ponto 1, para a câmara catódica, próximo ao ponto 5.

Com o decorrer do tempo, a quantidade de íons solúveis na solução, na região próxima ao anodo, se estabiliza num valor em torno de 750 ppm. Após 30 minutos, atinge-se um perfil relativamente linear ao longo do reator.

Observa-se na Figura 21 que a variação de pH obtido no decorrer do experimento, para este sistema encontra-se na faixa na qual o chumbo se encontra na forma de íons Pb^{2+} .

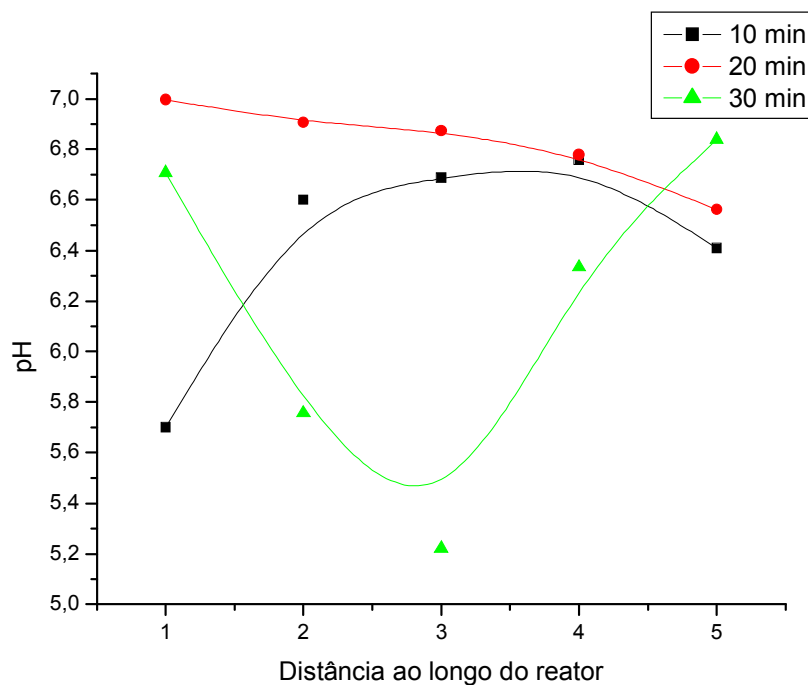


FIGURA 21 - COMPORTAMENTO DO PH AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

Os valores de coeficiente de transporte de massa referentes aos dados apresentados na Figura 20 estão presentes na Tabela 7.

TABELA 7 – VALORES DE KM EM DIFERENTES TEMPOS PARA O SISTEMA DE SOLO INERTE COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

Km [m/s]			
Distância	10 min	20 min	30 min
6 cm	3,58E-05	9,72E-07	2,54E-05
9 cm	4,05E-05	3,89E-06	3,24E-06
12 cm	1,05E-05	2,72E-06	8,04E-06
15 cm	4,20E-05	1,94E-06	3,29E-05

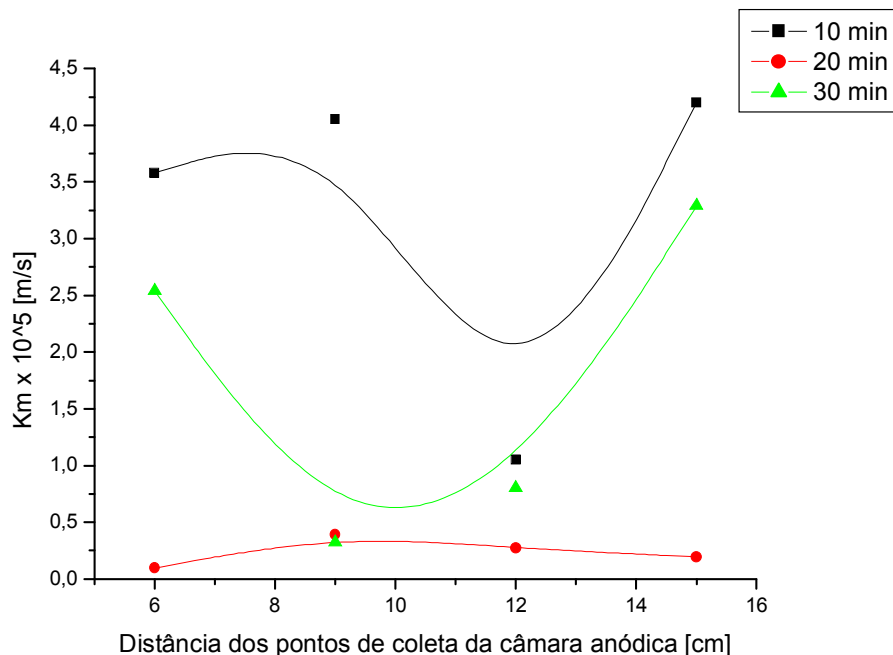


FIGURA 22 - VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA AO LONGO DO REATOR PARA SOLO INERTE COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

O comportamento dos valores de K_m apresentado neste sistema é o mesmo anteriormente visto na Figura 18, na qual possui um maior gradiente no início do experimento estabilizando-se com o passar do tempo, neste caso aos 20 minutos. Aos 30 minutos, observa-se a elevação do valor da taxa de variação do K_m . Este aumento do valor de K_m , que ocorre entre os pontos 1 e 2, bem como 4 e 5, correspondente a 6 cm e 15 cm de distância da câmara anódica, respectivamente, se deve, muito provavelmente, à influência do campo aplicado.

5.4.1.3 Experimento com aplicação de campo – 3,0V

O potencial aplicado no solo, para este sistema foi de 3,0V durante 30 minutos, na qual foram retiradas alíquotas a cada 10 minutos. As concentrações obtidas podem ser observadas na Figura 23.

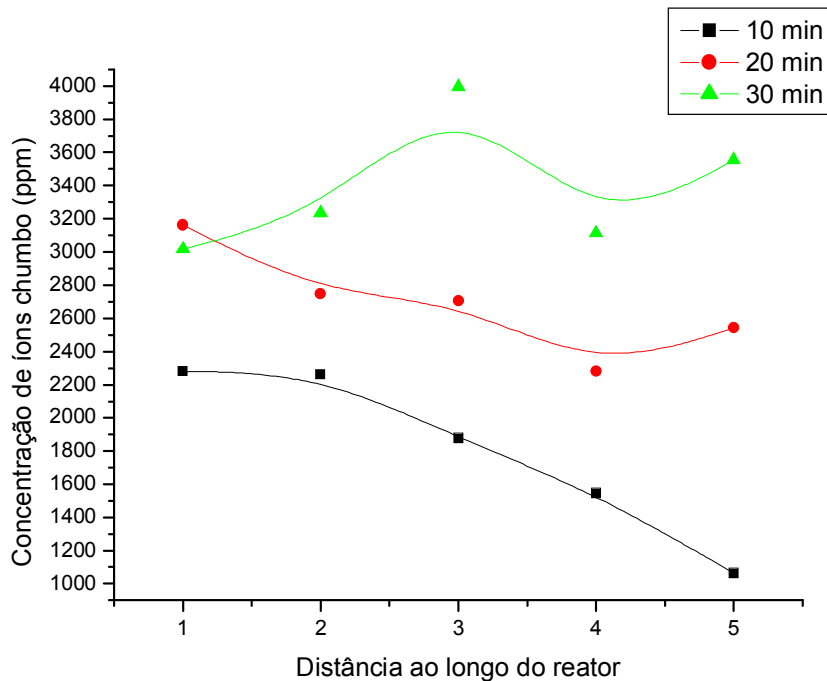


FIGURA 23 - COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 3,0V

A mesma tendência de queda no valor da taxa de variação de Km (Tabela 8), obtida na concentração sem aplicação de campo, ocorre no sistema com aplicação de campo de campo elétrico de 3,0V. Neste caso, porém, ocorre uma inversão entre os resultados de concentração com o tempo. Com o aumento do tempo, as concentrações aumentam para uma mesma posição no reator.

A concentração inicial, de aproximadamente 2300 ppm, também é bem superior aos 500 ppm apresentados na Figura 17, devido a mobilidade iônica influenciada pelo campo elétrico.

TABELA 8 - VALORES DE KM EM DIFERENTES TEMPOS PARA O SISTEMA DE SOLO INERTE COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 3,0V

Km [m/s]			
Distância	10 min	20 min	30 min
6 cm	3,89E-07	3,50E-06	1,17E-06
9 cm	9,33E-06	3,89E-07	3,50E-06
12 cm	-9,72E-06	4,28E-06	4,15E-06
15 cm	1,87E-05	2,72E-06	2,20E-06

A variação do coeficiente de transferência de massa aos 10 minutos possui um comportamento diferente dos anteriormente apresentados, na qual apresentavam um decaimento na direção da câmara anódica para a catódica. Isso se deve, provavelmente, a influência do campo elétrico aplicado que fez com que os íons migrassem mais rápido em direção à câmara catódica. Com isso, aos 10 minutos, para este sistema, os íons chumbo próximos à câmara anódica já haviam se deslocado em maior concentração ao longo do reator indicando um maior valor de Km próximo a câmara catódica.

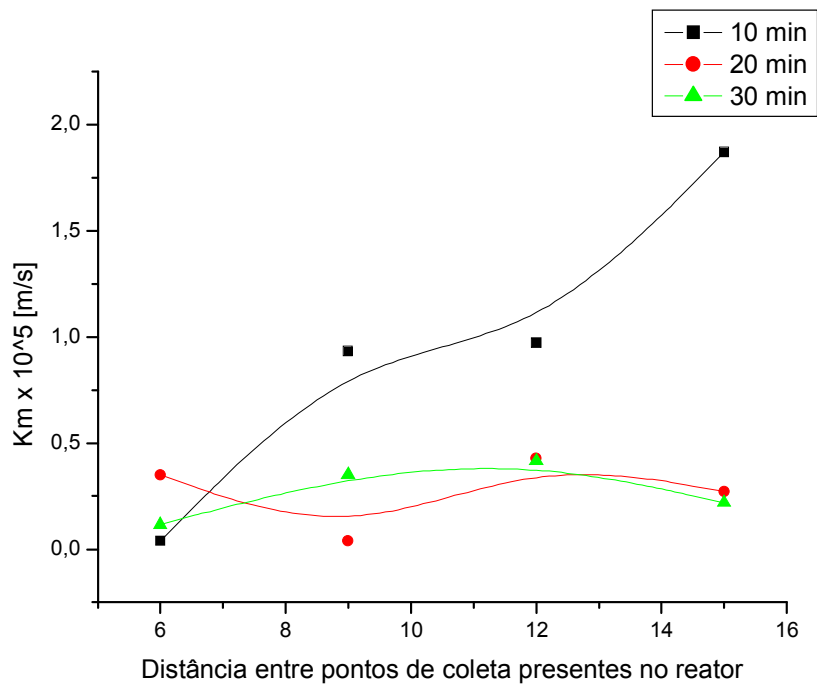


FIGURA 24 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA AO LONGO DO REATOR PARA SOLO INERTE COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 3,0V

A variação de pH referente aos pontos e tempos apresentados na Figura 23 pode ser observada na Figura 25. Os valores de pH diminuem no decorrer do tempo, resultando no mesmo comportamento do sistema sem aplicação de campo elétrico, porém numa faixa menor de pH que varia entre 6,6 a 6,9.

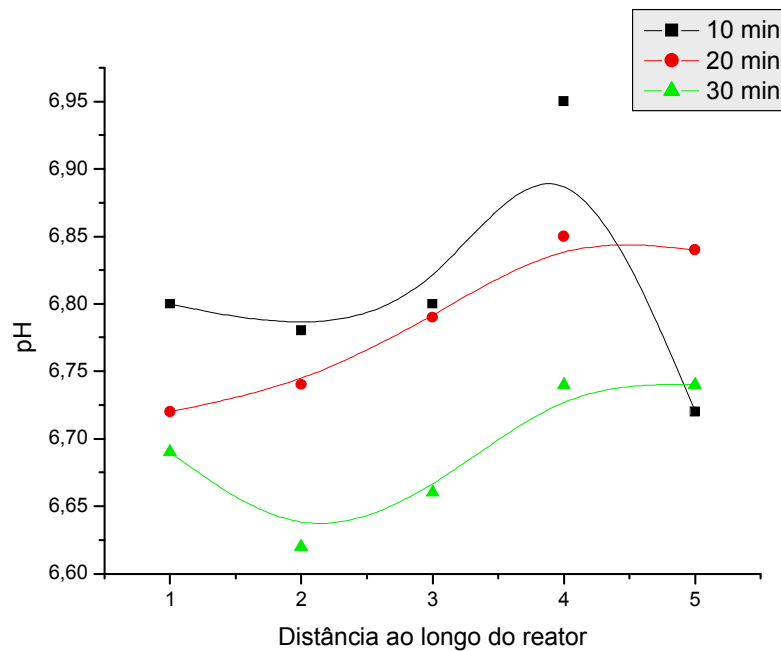


FIGURA 25 - COMPORTAMENTO DO PH AO LONGO DO REATOR PARA SOLO SEM CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO DE 3,0V

Analisando comparativamente apenas o comportamento da variação de Km do sistema para 30 minutos de processo de eletroremediação, verifica-se que com a aplicação de campo elétrico tem-se um aumento significativo da taxa de transporte dos íons Pb^{2+} , como pode ser observado na Figura 26.

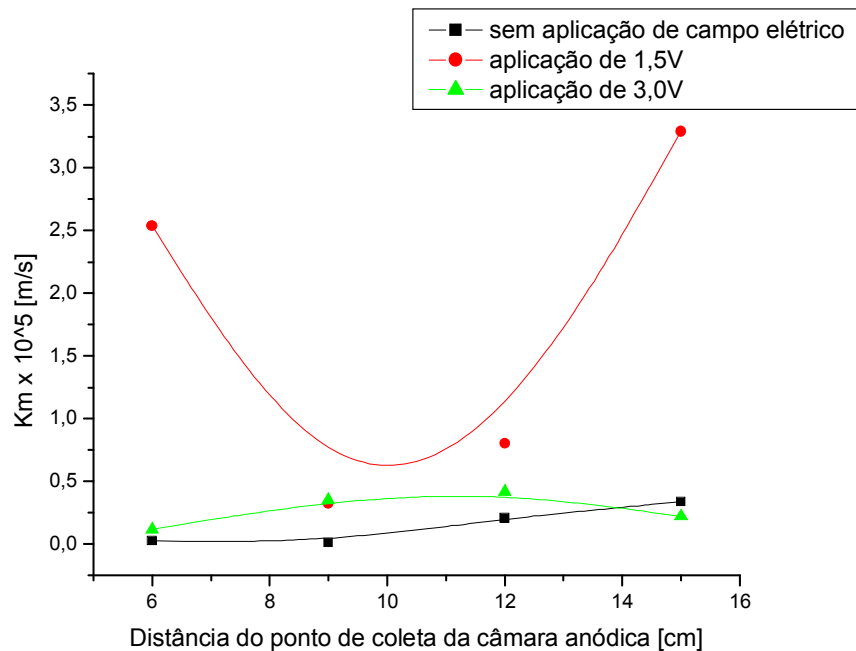


FIGURA 26 – VARIAÇÃO DE KM EM 30 MINUTOS DE PROCESSO PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE CAMPO ELÉTRICO

Quando se considera um Km médio, para 30 minutos de processo de eletroremediação, tem-se:

TABELA 9 – VALORES DE KM MÉDIO SEM APLICAÇÃO DE CAMPO E COM APLICAÇÃO DE CAMPO (1,5 E 3,0V)

Condição	Km médio (m/s)
Sem Campo	$0,14 \times 10^{-5}$
1,5 Volt	$1,74 \times 10^{-5}$
3,0 Volt	$0,27 \times 10^{-5}$

Neste caso, verifica-se um aumento de cerca de 1240% na taxa de transporte de íons com a aplicação de campo de 1,5 V. Entretanto, a influência no aumento da taxa de transporte de íons para campo de 3,0 V cai para 190%.

Esta diminuição da influência de maiores campos, no transporte dos íons, pode estar associada à perda na eficiência do processo devido a ocorrência de reações paralelas, observadas na superfície dos eletrodos na forma de bolhas.

5.4.2 Solo contendo caulim

A porcentagem de material inerte presente neste solo possuiu o mesmo tratamento que o citado no item 5.4.1. A porcentagem da quantidade determinada de caulim é expressa em w/w. Para tanto, o solo inerte e o caulim foram expostos durante 24h (mínimo) em banho de areia para a retirada de umidade.

5.4.2.1 Experimento contendo 30% de caulim e com aplicação de campo – 1,5V

Com a incorporação do caulim no sistema observa-se na Figura 27 que, para um mesmo tempo de processo, a concentração de íons solúvel em solução é menor que para o solo sem porcentagem alguma de caulim (Figura 20), conforme previsto pela sua propriedade (da caolinita) adsortiva de íons com carga positiva.

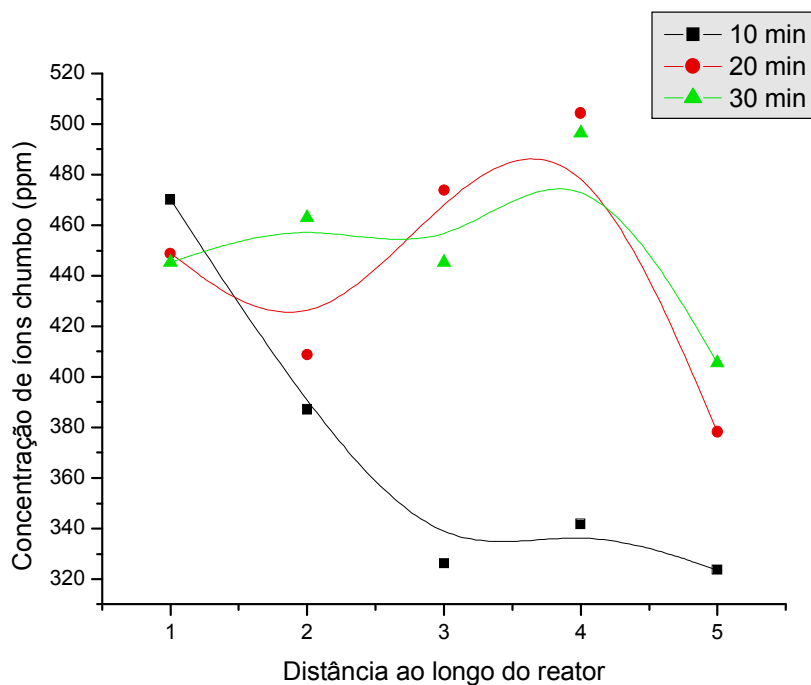


FIGURA 27 - COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 30% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

Nos primeiros 10 minutos a concentração é maior próxima a câmara anódica, onde é injetada a solução contaminante. Com o passar do tempo a concentração tende a estabilizar ao longo do reator.

Este comportamento pode estar associado à saturação da caolinita com cargas adsorvidas dos íons Pb^{2+} . Entretanto, no início do processo, observa-se uma redução significativa do teor de Pb^{2+} solubilizado com a aproximação do catodo.

Os valores de Km correspondentes a essas concentrações estão apresentados na Tabela 10.

TABELA 10 - VALORES DE EM DIFERENTES TEMPOS PARA O SISTEMA DE SOLO CONTENDO 30% DE CAULIM COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

Km [m/s]			
Distância	10 min	20 min	30 min
6 cm	9,72E-06	2,33E-06	6,48E-07
9 cm	8,56E-06	3,70E-06	6,48E-07
12 cm	2,33E-06	1,56E-06	1,82E-06
15 cm	2,72E-06	7,20E-06	3,37E-06

Verifica-se na Figura 28 uma maior variação no valor de Km nos primeiros minutos, observando um maior gradiente de concentração como no sistema sem caolinita e sem aplicação de campo.

O aumento no valor de Km próximo a câmara catódica (15cm) aos 20 minutos se deve à provável dessorção dos íons da estrutura da caolinita ou à saturação da caolinita permitindo que os íons passem sem sofrer influência da mesma.

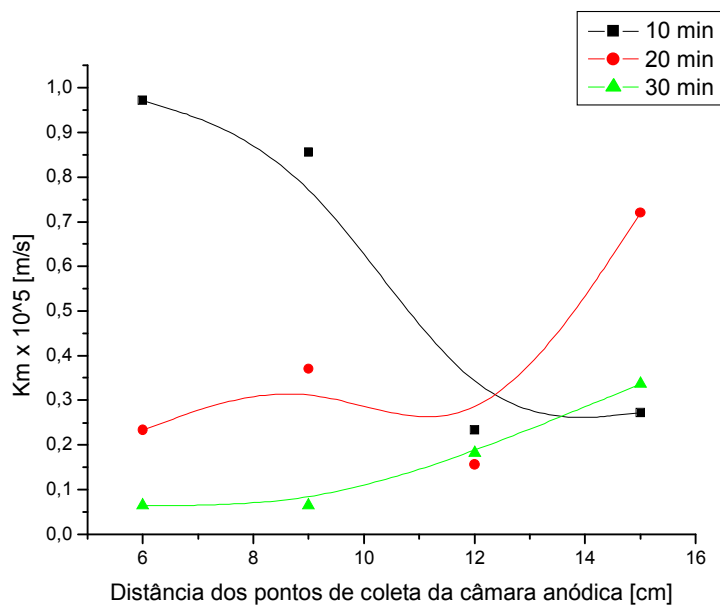


FIGURA 28 - VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 30% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

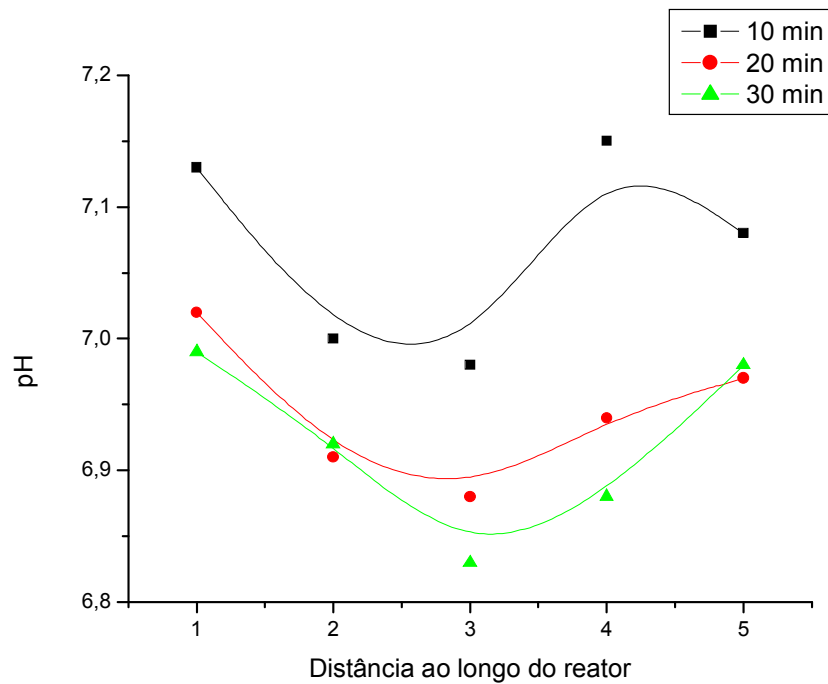


FIGURA 29 - COMPORTAMENTO DO PH AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 30% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

O pH mantém o mesmo comportamento apresentado pelos sistemas anteriores, na qual o pH é reduzido com o passar do tempo. Após os 10 minutos o pH praticamente se estabiliza.

5.4.2.2 Experimento contendo 60% de caulim e com aplicação de campo – 1,5V

Comparativamente ao obtido para o solo com 30% de caulinita, para o caso de 60% de caulinita os valores de concentração de íons Pb^{2+} solubilizados são menores. Evidencia-se claramente que a adsorção dos íons Pb^{2+} pela caulinita dificulta o transporte de cargas para o catodo.

A influência do campo elétrico aplicado pode ser verificada no aumento da concentração de íons Pb^{2+} na região mais próxima ao catodo.

Após 30 minutos de processo de eletroremediação há um aumento generalizado do teor de Pb^{2+} em solução. Este comportamento indica uma saturação do processo de adsorção dos íons Pb^{2+} pela caolinita.

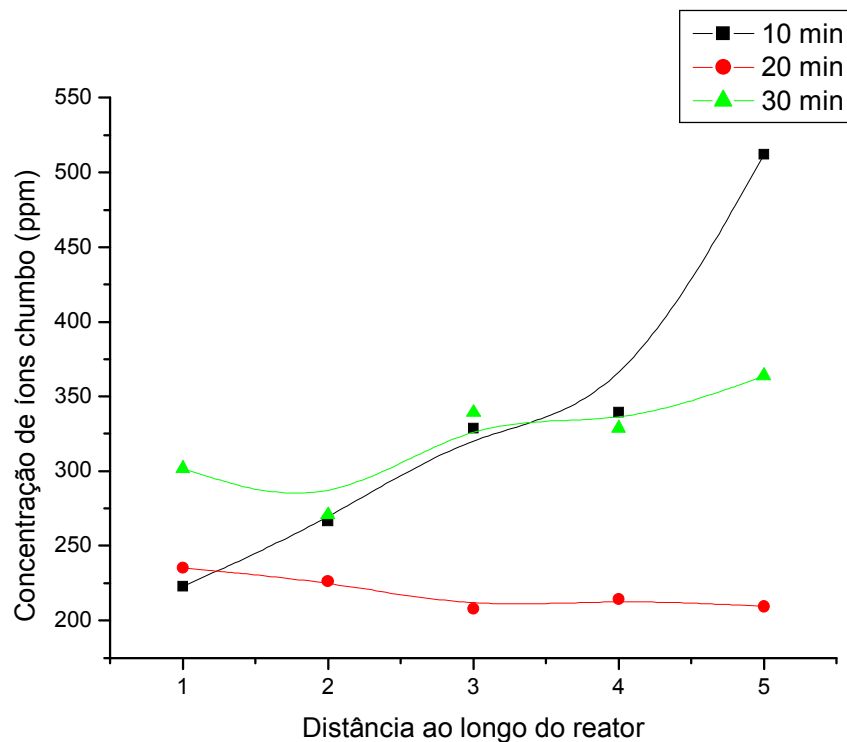


FIGURA 30 – COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 60% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

Os valores de K_m referentes aos dados da Figura 30 estão apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 - VALORES DE KM EM DIFERENTES TEMPOS PARA O SISTEMA DE SOLO CONTENDO 60% DE CAULIM COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

Km [m/s]			
Distância	10 min	20 min	30 min
6 cm	8,95E-06	9,72E-07	1,82E-06
9 cm	1,05E-05	2,14E-06	3,76E-06
12 cm	1,56E-06	7,78E-07	5,19E-07
15 cm	2,06E-05	5,83E-07	1,69E-06

A variação de Km no tempo de 10 minutos inicia na mesma faixa que o sistema contendo 30% de caulim, no entanto há uma aumento próxima a câmara catódica influenciado pelo campo elétrico associado ao gradiente de concentração de íons Pb^{2+} .

Nos tempos seguintes de coleta, 20 e 30 minutos, o sistema já permanecia praticamente constante.

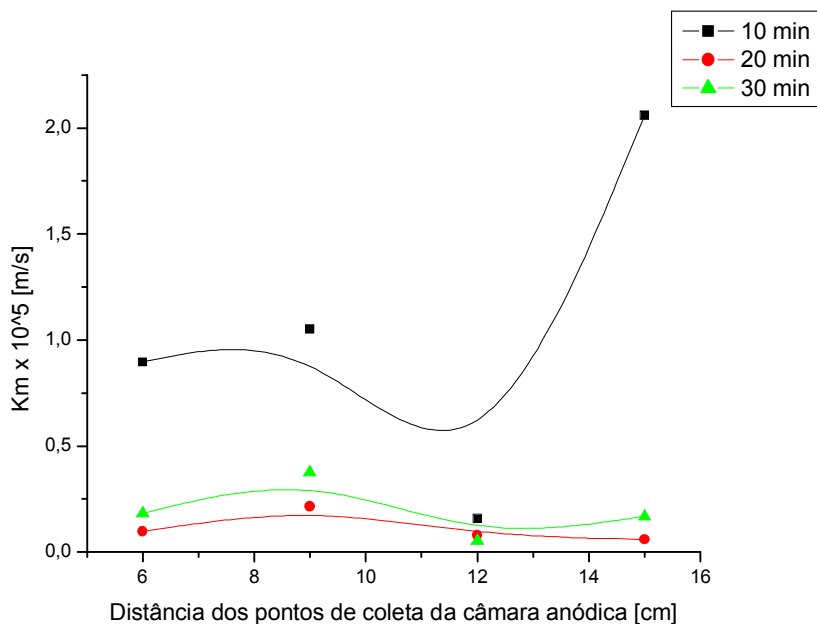


FIGURA 31 - VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 60% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

Os valores de K_m para a condição de 60% de caulinita é menor que para o caso de 30% de caulinita. Como o K_m está relacionado à taxa de variação da concentração de Pb^{2+} ao longo do reator, pode-se concluir que com o aumento do teor de caulinita no solo há uma perda na taxa de remoção dos íons. Esta perda, entretanto, não está associada a perda de eficiência uma vez que não há indícios de reações paralelas significativas nos eletrodos para condição de 1,5 V, como pôde ser evidenciado pela observação visual de não ocorrência de bolhas nos eletrodos.

O comportamento do pH apesar de se manter decrescente com o passar do tempo permanece na faixa em que o elemento contaminante encontra-se na forma iônica (II).

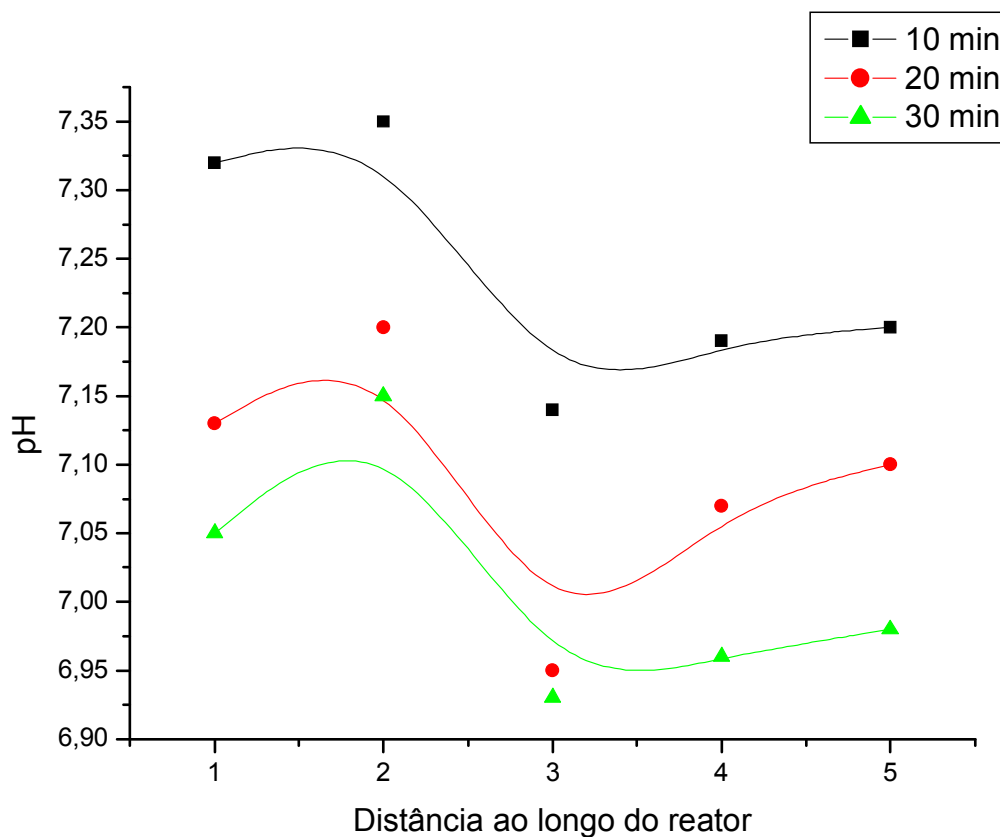


FIGURA 32 - COMPORTAMENTO DO PH AO LONGO DO REATOR PARA SOLO CONTENDO 60% DE CAULIM E COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO DE 1,5V

Analisando comparativamente apenas o comportamento da variação de Km do sistema para 30 minutos de processo de eletroremediação, verifica-se que o aumento do teor de caulinita diminui da taxa de transporte dos íons Pb^{2+} .

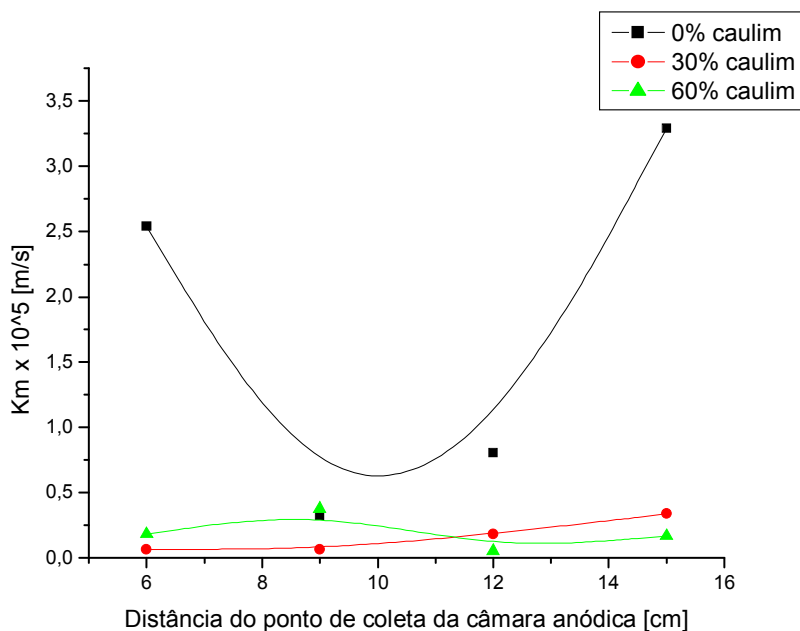


FIGURA 33 – VARIAÇÃO DE KM EM 30 MINUTOS DE PROCESSO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CAULIM

Quando se considera um Km médio, para 30 minutos de processo, tem-se:

TABELA 12 – KM MÉDIO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CAOLINITA

Condição	Km médio (m/s)
0%	$1,74 \times 10^{-5}$
30%	$0,16 \times 10^{-5}$
60%	$0,19 \times 10^{-5}$

Neste caso, verifica-se uma redução média de cerca de 90% na taxa de transporte de íons com a adição de caulinita.

CAPÍTULO 6

- CONCLUSÕES -

6. CONCLUSÕES

A aplicação de campo elétrico efetivamente aumenta a taxa de transporte de íons no processo de eletroremediação de solos. Para o caso de solos inertes, sem caulinita, o aumento pode atingir cerca de 1200%, para um campo elétrico de 1,5 V em que não se tem reações paralelas.

A caulinita apresenta efeito de redução em até 90% da taxa de transporte de íons no processo de eletroremediação de solos.

A análise da variação dos valores de Km se apresenta como uma forma eficiente de se avaliar a influência da aplicação de campos elétricos bem como da adsorção de cargas por partículas carregadas num processo de eletroremediação de solos contaminados.

CAPÍTULO 7

- SUGESTÕES -

7. SUGESTÕES

- Desenvolver um sistema diferenciado do apresentado neste trabalho na qual seja possível analisar o teor de Pb^{2+} *in situ*.
- A partir do novo sistema proposto, realizar os testes para diferentes concentrações de caolinita para observar a sua influência na retenção do íon.
- Para as determinadas concentrações, verificar o tempo em que a adsorção do íon pela caolinita se torna constante.
- Aplicar diferentes potenciais e concentrações de caolinita para verificar a influência na velocidade com que o íon se move a câmara catódica.

- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of Electrokinetic Remediation. **Environmental Science & Technology**, Iowa, Lousiana, v.27, n.13, p.2638-2647, Dec. 1993.

ACAR Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N.; PARKER, R. A. **Theoretical and Experimental Modeling of Multi-Species Transport in Soils Under Electric Fields**. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, Aug. 1997.

ALBERGARIA, T. **Tecnologias Físicas e químicas de Remediação**. In: SEMINÁRIO REMEDIAÇÃO DE SOLOS – TÉCNICAS E APLICAÇÕES PRÁTICAS, Porto, março 2007.

ALSHAWABKEH, A. N.; YEUNG, A. T.; BRICKA, M. R. Pratical Aspects In-Situ Electrokinetic Extraction. **Journal of Environmental Engineering**, Reston, Virginia, v.125, n. 1, p. 27-35, Jan.1999.

ALSHAWABKEH, A. **Basic and applications of Electrokinetic Remediation**. In: MINI CURSO EM GEOTECNIA AMBIENTAL NO PEC/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001. p.95.

BAPTISTA, A. **Avaliação do Potencial de Recuperação de Metais de Catalisadores Equilibrados através da Técnica de Remediação Eletrocínética**. 2005. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

CALIENTO, C. R. Intoxicação por chumbo em trabalhadores de empresas que comercializam baterias. **Revista CIPA**, ano XIII, v.13, n.148, 1992.

CETESB. **Resíduos sólidos industriais**. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental, São Paulo, SP, 1992.

COSTA, Antonio Carlos et al. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações seqüenciais. **Química nova**, São Paulo, v.25, n.4, p.548-552, jul./ago. 2002.

DEOTTI, L. A. G. **Controle de pH na técnica de biorremediação eletrocínética**. 2005. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

DARMAWAN; WADA, S. I. Effect of clay mineralogy on the feasibility of electrokinetic soil decontamination technology. **Applied Clay Science**, Furuoka, Japan, v.20, n.6, p. 283-293, Feb. 2002.

EPA Office of Solid Waste and Emergency Response. **Recent Developments for in Situ Treatment of Metal Contaminated Soil**. Technology Innovation Office, 1997.

FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M.; GITAHY, L. C. **Exposição humana à contaminação por chumbo e arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR)**. In: II ENCONTRO DA ANPPAS, Indaiatuba, São Paulo, maio 2004.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 368 p.

GRIM, R. E. Atlas of Electron Microscopy of Clay Minerals and their Admixtures. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v.4, n.2, p.A109-A110, June 1968.

IPCS. **Environmental Health Criteria 165 for Inorganic Lead**. International Programme on Chemical Safety, 1995.

KUNO, R.; HUMAYTA, M. H. R.; OLIVEIRA FILHA, M. T. O. **Níveis de plumbemia de um grupo populacional e animais de propriedades vizinhas à indústria Tonolli S/A**. CETESB, São Paulo, 1995.

KWA - Sound advice for better business processes. **Soil Remediation**. Disponível em <<http://www.kwa.nl>>. Acesso em: 07 outubro 2008.

LARINI, Lourival. **Toxicologia**. 2. ed. São Paulo: Manole, 1993.

LI, S, X.; PENGRA D. P.; WONG, P. Onsager's reciprocal relation and the hydraulic permeability of porous media. **Physical Review E**, Ridge, New York, v.51, n.6, p.5748-5751, June 1995.

MENDONÇA, R. M. G.; BARBOSA, M. C.; CASTRO, F. J. C. O. Phosphate ion transport and Retention in a Tropical Compacted Clay. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUCTION, SWELLING PERMEABILITY AND STRUCTURE OF CLAYS, Shizuoka, Japan. **Clay Science for Engineering**, Rotterdam, Balkema, p.393-400, 2001.

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

MOELLER, Therald. **Qualitive Analysis: An Introduction to Equilibrium and Solution Chemistry**. 1 ed. New York: McGraw-Hill, 1958. 550 p.

MORENO, R. B. Z. L. **Efeitos eletrocinéticos no Escoamento de Fluidos em Meio Poroso**. 2000. 244 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

NRIAGU, J. O. Lead orthophosphates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Washington, v.38, n.6, p.887-898. June 1974.

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

PADULA et al. **Caderno de saúde pública**, 2006.

PENG, J., SONG Y., YUAN, P., CUI, X., QIU, G. The remediation of heavy metals contaminated sediment. **Journal of Hazardous Materials**, Netherlands, v.161, n.2-3, p. 633-640, April 2008.

SHACKELFORD, C. D. **Remediation of Contaminated Land: An Overview**. In:11th PANAMERICAN CONFERENCE ON SOIL MECHANICS AND GEOTECHNICAL ENGINEERING. Foz do Iguaçu, Brazil, Aug. 8-12, 1999.

SKOOG D, A., HOLLER, J., NIEMAN, T, A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

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

VIEIRA, Lúcio. **Manual da Ciência do Solo: Com Ênfase em Solos Tropicais**. 2 ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1988.

WIECZOREC S.; WIEGANG H.; MARB C. Applying Electrokinetic Phenomena to the Remediation of Inorganic Contaminants in the Unsaturated Zone: From Lab – to Pilot Scale Experiments. **Bavarian Environmental Protection Agency**, Jozef-Vogl-Technology-Centre, Ausburg, Germany, 2004.