

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CRISTIANE CECCHIN MONTE RASO

**ESTUDO DA REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA DE CROMO EM SOLO
CONTAMINADO POR PROCESSOS GALVÂNICOS**

CURITIBA

2017

CRISTIANE CECCHIN MONTE RASO

**ESTUDO DA REMEDIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CROMO EM SOLO
CONTAMINADO POR PROCESSOS GALVÂNICOS**

Tese apresentada como requisito parcial a obtenção do grau de Doutorado em Engenharia Mecânica, área de Concentração Engenharia de Superfície, no programa de Pós Graduação em Engenharia mecânica, setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araujo Ponte

CURITIBA

2017

R225e Raso, Cristiane Cecchin Monte

Estudo da remediação eletrocinética de cromo em solo contaminado por processos galvânicos / Cristiane Cecchin Monte Raso. – Curitiba, 2017.

106 f.: il. [algumas color.]; tabs.: color. : 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, setor de Tecnologia, no curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, área de Concentração Engenharia de Superfície.

Orientador: Prof Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Bibliografia: 93-102

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **CRISTIANE CECCHIN MONTE RASO** intitulada: **ESTUDO DA REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA DE CROMO EM SOLO CONTAMINADO POR PROCESSOS GALVÂNICOS**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.


Curitiba, 03 de Outubro de 2017.



HAROLDO DE ARAUJO PONTE
Presidente da Banca Examinadora



RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES
Avaliador Interno



MONICA BEATRIZ KOLICHINSKI
Avaliador Externo



VSEVOLOD MYMRINE
Avaliador Externo



NICE MIKA SAKAMOTO KAMINARI
Avaliador Externo

Dedico esta Tese a Deus, ao meu marido e as
minhas filhas pelo apoio, incentivo e
paciência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me concedido saúde e determinação para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu marido por estar sempre perto de mim nos momentos mais difíceis.

A minha tia Matilde Cecchin pelo apoio em todas as minhas conquistas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte pelo apoio, sugestões dedicação e confiança, sem os quais este trabalho não seria viável.

Aos colegas do GEA – Grupo Eletroquímica Aplicada - UFPR pela ajuda dedicada.

Ao Laboratório de Eletroquímica Aplicada (UFPR), onde foram realizadas todas as partes experimentais.

Ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR - UFPR) pelas análises realizadas.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PGMEC, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Agradeço a todos que não foram incluídos nesta lista, mas contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Valeu a pena? Tudo vale a pena
Se a alma não é pequena
Quem quer passar além do Bojador
Tem que passar além da dor.
Deus ao mar o perigo e o abismo deu,
Mas nele é que espelhou o céu.

(Fernando Pessoa)

RESUMO

O solo poluído torna-se uma ameaça ao meio ambiente por apresentar substâncias tóxicas, entre estas, destacam-se os metais pesados. É importante considerar que os metais, além de causarem danos ao meio ambiente, também oferecem sérios riscos à saúde humana. Como alternativa para solucionar esta ameaça, técnicas são desenvolvidas na tentativa de extrair estes contaminantes do solo, sendo uma delas a técnica da remediação eletrocinética, que tem sido considerada promissora porque apresenta um excelente potencial de recuperação de locais contaminados por metais pesados. Neste trabalho escolheu-se estudar a remediação eletrocinética em solo contaminado pelo metal Cromo (Cr III) derivado do processo de galvanoplastia de cromo duro. O objetivo principal foi otimizar os parâmetros de processo (tempo de remediação e campo elétrico aplicado), levando-se em consideração os aspectos relacionados ao controle das reações paralelas geradas nos eletrodos. Os resultados de eficiência de remoção de cromo foram significativos e o consumo energético foi considerado baixo.

Palavras-chave: Cromo. Remediação. Eletrólito. Solo. Metais pesados.

ABSTRACT

The polluted soil becomes a threat to the environment by presenting toxic substances, among them, the heavy metals stand out. It is important to consider that metals, in addition to causing damage to the environment, also pose serious risks to human health. As an alternative to solve this threat, techniques are developed in the attempt to extract these contaminants from the soil, one of which is the electrokinetic remediation technique, which has been considered promising because it presents an excellent recovery potential of sites contaminated by heavy metals. In this work we chose to study the electrokinetic remediation in soil contaminated by the chromium (Cr III) metal derived from the hard chromium electroplating process. The main objective was to optimize the process parameters (remediation time and applied electric field), taking into account the aspects related to the control of the parallel reactions generated in the electrodes. The results of the removal efficiency of chromium were significant and the energy consumption was considered low.

Keywords: Chrome. Remediation. Electrolyte. Soil. Heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PROCESSO DE CROMAÇÃO.....	20
FIGURA 2 - GRÁFICO DE POURBAIX Cr – H ₂ O – 25 ⁰ C	23
FIGURA 3 - CICLO AMBIENTAL DO CROMO.....	27
FIGURA 4 - EXEMPLO DA APLICAÇÃO DE TECNOLOGIAS BASEADAS EM ZONAS REATIVAS VISANDO A REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO.	30
FIGURA 5 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE PROCESSOS DISTINTOS DE TRATAMENTO BASEADOS NO USO DE BRP: ESQUERDA (SISTEMA PORTÃO AFUNILADO) E DIREITA (BARREIRA CONTÍNUA)	31
FIGURA 6 - REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA.....	38
FIGURA 7 - PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO FRENTE ÁCIDO/BASE	39
FIGURA 8 - FLUXO ELETRO-OSMÓTICO DEMOSTRANDO A ESTABILIDADE DOS RESERVATÓRIOS ANÓDICO/CATÓDICO DE ACORDO COM O SEU PH. FORMAÇÃO DE FRENTE “MAIS” ÁCIDA NA DIREÇÃO DO ÂNODO E FRENTE “MAIS” BÁSICA NO FLUXO CATÓDICO	43
FIGURA 9 - FORMAÇÃO DA FRENTE ÁCIDA NO SOLO.	44
FIGURA 10 - TAXA DE REMOÇÃO DE Pb ²⁺ NORMALIZADA PELA DISTÂNCIA ENTRE OS ELETRODOS.	44
FIGURA 11 - VARIAÇÃO DA DESCONTAMINAÇÃO COM O AUMENTO DA TEMPERATURA NA REMEDIAÇÃO DO SOLO CONTAMINADO COM ALUMÍNIO.	45
FIGURA 12 - NÍVEIS DE REMOÇÃO	46
FIGURA 13 - FORMAÇÃO DE FRENTES ÁCIDA E BÁSICA PRESENTE NOS EXPERIMENTOS DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA DE SOLOS.....	47
FIGURA 14 - EVOLUÇÃO DO PH NO RESERVATÓRIO ANÓDICO DURANTE A REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA, COM CORRENTE FIXA E VARIÂNCIA NA CONCENTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES	51
FIGURA 15 - CONCENTRAÇÃO DE CROMATOS EXTRAÍDOS DO MEIO CONTAMINADO, COM AUXÍLIO DE TANINO SUPOSTADO EM CELULOSE.	52

FIGURA 16 - TAXA DE REMOÇÃO DE CROMATOS DO SOLO CONTAMINADO	52
FIGURA 17 - COMPOSIÇÃO/REMOÇÃO DOS METAIS PESADOS EM CADA AMOSTRA DE LAMA INDUSTRIAL.....	53
FIGURA 18 - DENSIDADE DE CORRENTE	54
FIGURA 19 - VARIAÇÃO DENSIDADE DE CORRENTE	56
FIGURA 20 - ESQUEMA UNIDADE EXPERIMENTAL	57
FIGURA 21 - COMPONENTES DA UNIDADE EXPERIMENTAL	57
FIGURA 22 - UNIDADE EXPERIMENTAL.....	58
FIGURA 23 - REATOR ELETROKINÉTICO.....	58
FIGURA 24 - FATIAS DO SOLO	65
FIGURA 25 - SOLO DIVIDIDO EM FATIAS APÓS REMEDIAÇÃO.....	69

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - PROGRESSÃO FATIA 2 PARA 3 – CAMPO 0,45V/cm.....	70
GRÁFICO 2 - PROGRESSÃO FATIA 2 PARA 3 – CAMPO 0,91V/cm.....	70
GRÁFICO 3 - PROGRESSÃO FATIA 2 PARA 3 – CAMPO 1,36V/cm.....	71
GRÁFICO 4 - VALORES OBSERVADOS EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO %	74
GRÁFICO 5 - VALORES RESIDUAIS OBSERVADOS PELA EQUAÇÃO 12.....	75
GRÁFICO 6 - DIAGRAMA DE PARETO	76
GRÁFICO 7 - VARIAÇÃO REMEDIAÇÃO X TEMPO	77
GRÁFICO 8 - VARIAÇÃO TEMPO X CAMPO ELÉTRICO	78
GRÁFICO 9 - VARIAÇÃO pH – PRÓXIMO CATODO	79
GRÁFICO 10 - GRÁFICO SUPERFÍCIE DE RESPOSTA - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO ÍON CROMO EM FUNÇÃO DO TEMPO (H) E CAMPO ELÉTRICO (V/cm)	81
GRÁFICO 11 - GRÁFICO DE CONTORNO - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO ÍON CROMO EM FUNÇÃO DO TEMPO (H) E CAMPO ELÉTRICO (V/cm) 81	
GRÁFICO 12 - VARIAÇÃO DE TEMPO DE REMEDIAÇÃO X CAMPO ELÉTRICO DE 0,91V/CM.....	84
GRÁFICO 13 - VARIAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO X TEMPO DE REMEDIAÇÃO DE 48 HORAS	85
GRÁFICO 14 - VARIAÇÃO DO pH – EXPERIMENTOS 9 E 10	86
GRÁFICO 15 - VARIAÇÃO DO pH – EXPERIMENTOS 7 E 8	87

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO CROMO	24
QUADRO 2 - TOXIDADE DO CROMO PARA ORGANISMOS VIVOS.....	25
QUADRO 3 - CONTAMINANTES X ESPÉCIES DE MICROORGANISMOS UTILIZADAS PARA REMEDIAÇÃO	34

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA DESCONTAMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM SOLOS.....	45
TABELA 2 - TAXA DE REMOÇÃO DE CROMO III DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DO ELETRÓLITO DE SUPORTE NA DESCONTAMINAÇÃO DE SOLO ARGILOSO.	49
TABELA 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	55
TABELA 4 - RESULTADOS EXPERIMENTOS ELETROCINÉTICOS.....	56
TABELA 5 - QUANTIDADE DE CROMO - SOLO CONTAMINADO.....	60
TABELA 6 - COMPOSIÇÃO LODO GALVÂNICO.....	60
TABELA 7 - QUANTIDADE DE CROMO – BRANCO.....	60
TABELA 8 - VARIÁVEIS CODIFICADAS.....	63
TABELA 9 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO CODIFICADA.....	63
TABELA 10 - DISTRIBUIÇÃO DO CROMO NAS FATIAS.....	70
TABELA 11 - RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO PARA O ÍON CROMO.....	71
TABELA 12 - COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO.....	73
TABELA 13 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA EQUAÇÃO.....	73
TABELA 14 - VARIAÇÃO PH – PRÓXIMO CATODO.....	79
TABELA 15 - CONSUMO ENERGÉTICO.....	82
TABELA 16 - CUSTO ENERGÉTICO EM RELAÇÃO A REMEDIAÇÃO DO ION CROMO.....	82
TABELA 17 - EXPERIMENTOS COM CAMPO DE 0,91V/CM - VARIANDO O TEMPO.....	83
TABELA 18 - EXPERIMENTOS COM TEMPO DE 48 HORAS - VARIANDO O CAMPO ELÉTRICO.....	84
TABELA 19 - CONSUMO ENERGÉTICO DA REMEDIAÇÃO ÍON CROMO.....	85
TABELA 20 - CUSTO ENERGÉTICO DA REMEDIAÇÃO ÍON CROMO.....	85
TABELA 21 - VARIAÇÃO DO PH.....	86
TABELA 22 - EXPERIMENTOS COM TEMPO DE 48 HORAS - VARIANDO O CAMPO ELÉTRICO.....	86

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	MOTIVAÇÃO.....	16
1.2	OBJETIVOS.....	16
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
1.4	ESTRUTURA DA TESE.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	PROCESSOS GALVÂNICOS.....	18
2.1.1	Processos galvânicos de cromo duro.....	19
2.2	RESÍDUOS SÓLIDOS DE GALVANOPLASTIA.....	20
2.3	CROMO.....	21
2.3.1	Cromo Hexavalente.....	21
2.3.2	Cromo trivalente.....	22
2.3.3	Toxicidade do cromo.....	24
2.4	CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR CROMO.....	25
2.5	REMEDIÇÃO DE SOLO <i>EX SITU</i>	27
2.5.1	Aterro Industrial (classe I).....	27
2.6	REMEDIÇÃO <i>IN SITU</i>	29
2.6.1	Redução da toxicidade de ambientes contaminados.....	29
2.6.2	Tecnologias de Contenção de Poluentes.....	31
2.6.3	Remoção de contaminação.....	32
2.7	MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NA REMEDIÇÃO ELETROCINÉTICA.....	37
2.8	ESTUDOS REALIZADOS DE REMEDIÇÃO ELETROCINÉTICA PARA SOLOS CONTAMINADOS COM METAIS PESADOS.....	43
2.9	ESTUDOS REALIZADOS DE REMEDIÇÃO ELETROCINÉTICA PARA SOLOS CONTAMINADOS COM ION CROMO.....	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1	MATERIAIS.....	57
3.1.1	Reator.....	58
3.1.2	Eletrólito.....	58
3.1.3	Corrente Elétrica.....	59
3.1.4	Eletrodos.....	59

3.1.5	Material a ser remediado (solo galvânico).....	59
3.2	MÉTODOS	61
3.2.1	Planejamento experimental.....	61
3.2.2	Preparação e realização dos experimentos	63
3.2.3	Tratamento dos dados e análise dos resultados.....	65
4	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	69
4.1	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO ÍON CROMO	69
4.1.1	Resultados Obtidos	69
4.1.2	Ajuste da eficiência de remoção como função das variáveis.....	72
4.1.3	Análise da eficiência de remoção	76
4.1.4	Variação da remediação em função do tempo	77
4.1.5	Variação da remediação em função do campo elétrico	78
4.1.6	Variação do pH em função do tempo	79
4.2	ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	80
4.3	CÁLCULO DO CUSTO ENERGÉTICO	81
4.4	VALIDAÇÃO DA CORRELAÇÃO DIRETA ENTRE A COMBINAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO E TEMPO QUE RESULTA EM MAIOR EFICIÊNCIA NA REMEDIAÇÃO.....	83
5	CONCLUSÕES.....	89
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
	REFERÊNCIAS.....	91
	APÊNDICE 1 – RESULTADOS ANÁLISES	101
	APÊNDICE 2 - ELETRÓLITO – ÁCIDO ACÉTICO APÓS REMEDIAÇÃO	103
	APÊNDICE 3 – MEMÓRIA DE CÁLCULO QUANTIDADE DE ÍON CROMO III EM ÓXIDO DE CROMO Cr₂O₃.....	104
	ANEXO 1 - ESTATÍSTICA F (DISTRIBUIÇÃO F DE SNEDECOR) TABELA DA DISTRIBUIÇÃO DE F, PARA $\alpha = 10\%$.....	105

1 INTRODUÇÃO

Uma das maiores preocupações dos órgãos ambientais são os rejeitos decorrentes dos processos industriais. Os efluentes industriais são, nesse contexto, um problema particular, pois a natureza não os absorve, principalmente os contaminados por metais pesados. O manejo inseguro e não apropriado, sobretudo a disposição inadequada de certos resíduos que contêm substâncias químicas, potencialmente tóxicas, acarreta situações críticas de degradação ambiental e de sérios riscos à saúde. As atividades industriais figuram como importantes fontes de contaminação de áreas, principalmente os processos que empregam ou que produzem substâncias perigosas e, conseqüentemente, geram resíduos perigosos. Esses são considerados como classe I, segundo a NBR-10.004/04. Entre os resíduos sólidos industriais, os rejeitos galvânicos são potenciais poluidores, devido à natureza de seus constituintes. Os processos dessas indústrias consistem em revestir uma superfície metálica com alguns metais como o zinco, cobre, cromo, níquel, cádmio, dentre outros. As matérias primas utilizadas são basicamente substâncias químicas, muitas dessas, perigosas, que saem, em sua maior parte como resíduos no final do processo. Esses resíduos geralmente apresentam uma alta concentração de metais alcalinos e de transição. Várias técnicas de tratamento estão disponíveis na literatura para a remoção e recuperação de metais pesados em solo.

Essas técnicas podem ser *in situ*, isto é, sem remoção do solo e *ex situ*, onde o solo é removido.

Tratamentos *in situ* estão sendo mais comumente realizados devido a minimização do risco operacional para a saúde humana durante os processos convencionais de escavação e retirada dos resíduos.

Em USEPA (2010), foram apresentadas três classes de tecnologias utilizadas especificamente para metais pesados. Essas foram classificadas como contenção, solidificação/estabilização e separação/concentração.

Entre as tecnologias consideradas promissoras, destaca-se a remediação eletrocinética que mostra-se uma técnica inovadora, por ser bastante eficiente e limpa, podendo ser aplicada como alternativa atrativa para a remediação de solos contaminados por metais pesados. A técnica baseia-se nos fenômenos eletrocinéticos que ocorrem quando um campo elétrico é aplicado ao solo pela inserção de eletrodos e o fluido intersticial é usado como meio condutivo. O campo elétrico induz a mobilização deste fluido e de espécies químicas dissolvidas, podendo promover o transporte de contaminantes, íons, microrganismos e compostos químicos para os

eletrodos, visando sua remoção/extração e futuro tratamento ou armazenamento (SANTOS, 2015).

Neste trabalho foi avaliada a técnica de remoção *in situ* de contaminante cromo com remediação eletrocinética, em solo preparado com lodo, gerado por uma indústria galvânica de cromo duro.

1.1 MOTIVAÇÃO

A evolução das áreas contaminadas no mundo, atraiu as universidades e centros de pesquisa, proporcionando o desenvolvimento de novas e mais adequadas tecnologias de investigação e de remediação. Entre as técnicas mais utilizadas para remediação de solos contaminados *in situ*, tem-se a redução de toxicidade, contenção de poluentes e remoção de contaminação.

Entre as tecnologias de remoção de contaminação, a remediação eletrocinética é uma metodologia que vem sendo aplicada com a finalidade de separar e extrair metais pesados de solos saturados de baixa permeabilidade e elevada condutividade iônica.

A técnica de remediação eletrocinética oferece grande atrativo devido à possibilidade de promover a descontaminação do local *in situ*.

Baseado no potencial de aplicação deste trabalho, pretende-se estudar a técnica de remediação eletrocinética para remoção do metal cromo trivalente em solo contaminado, oriundo de processo galvânico de cromo duro.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a eletromigração de íon cromo III de um solo contaminado por processos galvânicos de cromo duro, utilizando-se de um reator eletrocinético numa condição de controle de campo elétrico.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) otimização de parâmetros experimentais, como: intensidade de campo elétrico, tempo de remediação e, conseqüentemente, consumo de energia;
- b) avaliar o limite do sobrepotencial de reações paralelas, para o controle por campo elétrico sem taxa de reação.

- c) Evidenciar que a migração do íon cromo ocorre utilizando-se apenas a aplicação de campo elétrico e com densidade de corrente mais próxima de zero, evitando-se a formação das reações paralelas.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

O conteúdo deste trabalho é disposto em cinco capítulos. O presente capítulo engloba a introdução e os objetivos, além de expor a estrutura geral da tese. O capítulo 2 é dedicado aos processos galvânicos, íon cromo, técnicas de remediação de solo e estudos realizados na área. Já no capítulo 3, são expostos os materiais e métodos utilizados na condução deste trabalho. Neste capítulo detalha-se ainda o planejamento estatístico empregado para a realização das análises de dados e o modelo estatístico. Os resultados alcançados e a discussão desses resultados são abordados no capítulo 4. Finalmente, no capítulo 5, são relacionadas as conclusões e os comentários finais, juntamente com as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo serão abordados os processos galvânicos, especialmente o processo cromo duro; o íon cromo trivalente e hexavalente; tipos de remediação de solo *in situ* e *ex situ*, mecanismos de transporte de contaminantes e estudos realizados.

2.1 PROCESSOS GALVÂNICOS

Esses processos visam o revestimento de superfícies metálicas de algumas peças com outros metais através de “banhos”. O processo consiste, basicamente, na imersão da peça a ser revestida em uma solução por um determinado período de tempo. Durante o processo, ocorre a passagem de uma corrente elétrica contínua através da solução, contendo íons do metal que irão revestir a peça. Quanto mais energia é fornecida, maior é a camada depositada. Cada peça é mergulhada numa sequência pré-definida de banhos, que são soluções com concentração elevada de diferentes espécies (LOWENHEIM, 1978). Os banhos podem ser: cromo, zinco, cobre, estanho, anodização, fosfatização e oxidação preta. O objetivo desse recobrimento é proteger as peças contra corrosão, aumentar a resistência do material destinado a trabalhos mecânicos pesados, ou simplesmente como recurso decorativo (SOBRINHO, 1998). O setor de galvanoplastia é um dos principais geradores de resíduos e de potencial poluidor do meio ambiente, principalmente por metais pesados (AJMAL; SULAIMAN, 1993; GOLOMB, 1972). Esses processos geram os três tipos de descartes: líquido, sólido e gasoso. Os efluentes líquidos são provenientes dos descartes dos banhos galvânicos, água de lavagem e produtos auxiliares. Geralmente são coloridos, alguns com temperatura superior à ambiente, que emitem muitas vezes vapores e atingem valores extremos de pH (ácidos e alcalinos). Os resíduos sólidos surgem nas precipitações dos banhos quando do tratamento dos efluentes líquidos onde é gerado um resíduo conhecido como lodo galvânico. Esses lodos são de coloração variada: azul, verde, laranja, branco leitoso, marrom acinzentado, com valores de pH extremos quando não são tratados. Os lodos de cromo, contém 7-11% de cromo e 3-5% de ferro juntamente com outros metais, tais como níquel, cobalto, zinco, cádmio, molibidênio, cobre, etc. Em quantidades variáveis, dependendo do tipo de substrato usado para o tratamento superficial, o lodo gerado a partir da indústria de galvanoplastia é altamente complexo devido à presença de íons metálicos e outros produtos inorgânicos, que são de difícil eliminação. As emissões gasosas aparecem devido à formação de névoas que são desprendidas para o ambiente de trabalho em decorrência

das reações eletrolíticas, decapagem, desengraxe e corrosão. São coloridos ou incolores e geralmente irritantes para as mucosas (CHAKRABORTY et al., 2013).

2.1.1 Processos galvânicos de cromo duro

A eletrodeposição de camadas de cromo duro vem se desenvolvendo por várias décadas com o intuito de aumentar a vida útil dos componentes hidráulicos, peças de motor a explosão, peças da indústria alcooleira e todo tipo de material metálico que sofre abrasão em seu uso. Sua principal característica é o aumento da dureza superficial. As camadas de cromo duro são produzidas por eletrodeposição de cromo metálico a partir de soluções eletrolíticas especiais, sob condições controladas de temperatura, concentração e eletricidade. O resultado é uma camada com excelentes propriedades de dureza, adesão e resistência (NOGUEIRA, 2003).

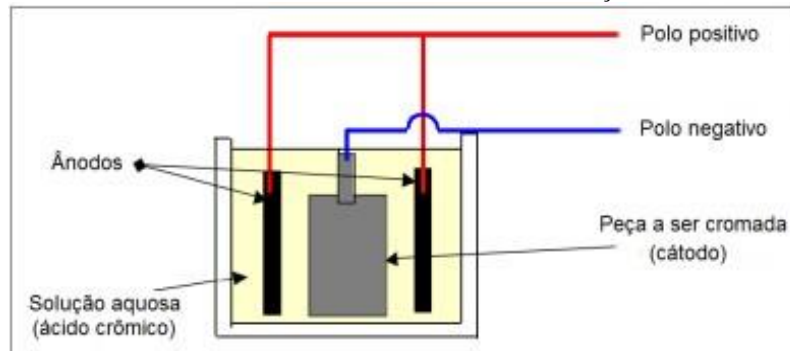
O cromo duro é utilizado para peças, normalmente aço, que necessitam ter grande resistência ao atrito. Emprega-se densidade de corrente de 25 a 75 A/dm² e banhos com concentração de 250 a 350 g/l de óxido cromo hexavalente em ácido sulfúrico, com teor de sulfato de 1 a 1,2% em relação ao óxido de cromo. A temperatura média do banho é de 55°C, utilizando-se diferença de potencial de 6,0 a 10,0 Volts. A espessura de cromo depositada varia de 1 micron até alguns milímetros, dependendo da densidade de corrente utilizada e do tempo de cromação (SILVA, 1998).

As peças submetidas a esse acabamento superficial nem sempre passam pelas etapas de cobreação e niquelação (SOUZA; COUTINHO, 2003).

A vantagem principal do acabamento por cromo duro, é o fato desta superfície tornar-se mais resistente que o cromo decorativo (SOUZA; COUTINHO, 2003).

Na Figura 1, é possível observar o esquema de processo de cromação.

FIGURA 1 - PROCESSO DE CROMAÇÃO



FONTE: SOUZA; COUTINHO (2003).

2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS DE GALVANOPLASTIA

Os resíduos gerados em processos industriais estão entre as mais importantes fontes de contaminação ambiental, principalmente os que usam ou produzem produtos químicos perigosos (SILVA et al., 2006).

Os resíduos sólidos são gerados na indústria, principalmente, como lodo das estações de tratamento de efluentes ou como subprodutos formados nos processos industriais (SIMAS, 2007).

A sua composição está relacionada ao processo de galvanoplastia utilizado (cromação, zincagem, niquelação, folheados, etc.). Como as etapas utilizadas nestes processos são descontínuas, a constituição do lodo pode variar de acordo com as condições reais de operação (MAGALHÃES et al., 2005).

O lodo gerado em processos de galvanoplastia é constituído por compostos químicos, tais como o hidróxido, óxidos e sais metálicos. Quando o sistema de tratamento de efluentes utiliza na etapa de neutralização o hidróxido de cálcio, são geralmente encontrados no lodo galvânico o carbonato, sulfatos e fosfatos de cálcio.

O lodo galvânico é classificado pela ABNT NBR 10.004/04 como resíduo classe I (Perigoso). Segundo Magalhães et al. (2005), o caráter perigoso deste material está relacionado com a elevada concentração de espécies lixiviáveis, tais como metais pesados e/ou de transição, como cromo e níquel.

2.3 CROMO

O elemento químico cromo, de símbolo Cr e número atômico 24 (24 prótons e 24 elétrons) podendo apresentar quatro isótopos estáveis, com números de massa iguais a 50 (4,31%), 52 (83,76%), 53 (9,55%) e 54 (2,38%), é um metal de transição, de coloração cinza semelhante ao aço, muito utilizado em processos industriais devido às suas propriedades mecânicas como dureza e resistência ao atrito, e às suas propriedades químicas, como resistência a corrosão e ao desgaste. Possui ponto de fusão igual a 1857°C e ponto de ebulição igual a 2672°C. Os estados de oxidação mais estáveis são as formas trivalente e hexavalente, além da forma elementar.

Duas formas principais de cromo podem ser encontradas no ambiente natural, Cromo III e Cromo VI, ambos com preocupações de toxicidade. O estado trivalente é insolúvel em água. O estado hexavalente, entretanto, é de grande preocupação porque é altamente solúvel e é considerado carcinogênico (SILVA,1998).

O cromo está presente na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos, sais básicos e na forma elementar, recobrando peças metálicas e plásticas. Dentre os principais compostos de cromo estão o ácido crômico (ou trióxido de cromo VI), que é um composto cristalino encontrado em flocos ou em pó, de cor vermelha escura e sem odor; o cromato de sódio, que é um sólido amarelo, sem cheiro; e o óxido de cromo (III), que aparece na forma de cristais hexagonais, de coloração verde claro a verde escuro (SILVA, 2001).

Na natureza, o cromo é encontrado principalmente no minério cromita, portanto, na forma trivalente, e a partir desse minério são obtidos os principais produtos do cromo (sais, óxidos, metal e suas ligas). Nos materiais biológicos encontra-se principalmente na forma trivalente (SILVA,1998).

2.3.1 Cromo Hexavalente

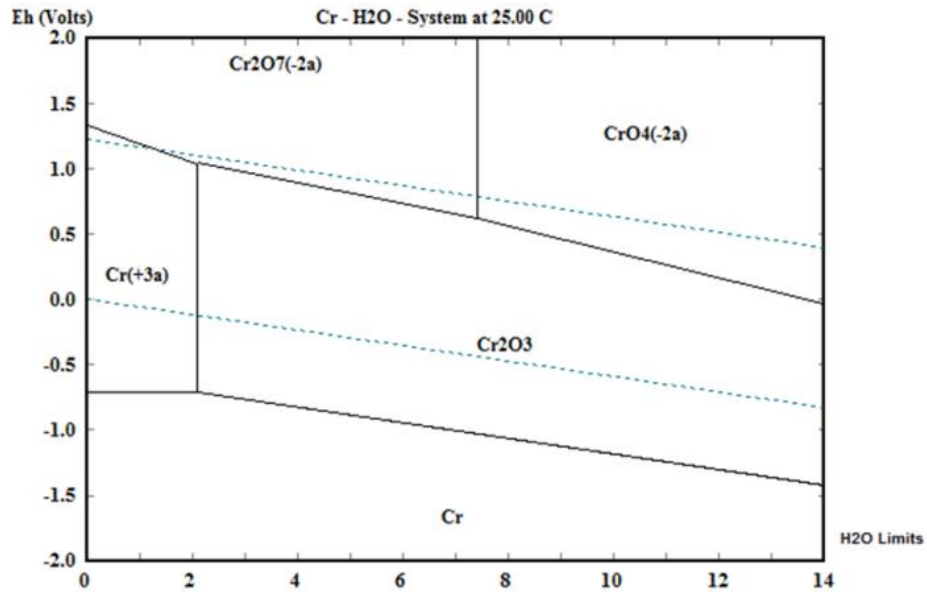
O cromo hexavalente é menos estável que o cromo trivalente. O seu óxido apresenta caráter ácido e dele deriva o ácido crômico (H_2CrO_4), conhecido apenas em solução. Por condensação com eliminação de água, o ácido crômico origina os ácidos policrômicos: ácidos dicrômico ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), ácido tricrômico ($\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$) e ácido tetracrômico ($\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$). Os sais correspondentes, especialmente os cromatos e dicromatos, são bastante estáveis. Os compostos de cromo ainda incluem halocromatos, derivados do íon cromilo, CrO_2 e peroxocompostos (GALMÉS, 1955). O óxido de cromo VI, CrO_3 , absorve umidade do ar, sendo também bastante

solúvel em água. A solução, que apresenta coloração amarela, contém ácido crômico e dicrômico, conhecido apenas em solução (HOWLAND; CALVIN, 1950).

2.3.2 Cromo trivalente

Representa o estado de valência mais estável. Os sais de cromo III se assemelham aos sais de alumínio. Seus sais se hidrolisam em solução aquosa, da mesma forma que os do alumínio. O íon Cromo tem raio atômico de 0,125nm, um pouco maior que o íon Alumínio 0,081nm. O óxido de cromo III hidratado ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é obtido como um precipitado verde por adição de íons OH^- a soluções de sais de cromo III. O precipitado, que tem um teor variável de água, é denominado de hidróxido de cromo III. Esse hidróxido é um pó verde muito pouco solúvel em água. É anfótero e dissolve-se em ácidos, produzindo sais de cromo III. Com álcalis diluídos, produz o íon cromito, CrO^{2-} . (ARAÚJO, 2006).

No Diagrama Pourbaix (Figura 2), pode ser verificado o pH baixo para o cromo trivalente. O diagrama de Pourbaix, também conhecido como diagrama potencial/pH ou diagrama Eh/pH, é uma representação gráfica da estabilidade relativa das diferentes espécies, iônicas ou não, passíveis de estarem presentes em certa solução aquosa. As linhas representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das várias espécies iônicas. O diagrama de Pourbaix pode ser interpretado como um diagrama de fase comum, contendo, entretanto outros tipos de eixos. Tal como os diagramas de fase, não representam taxas de reação ou efeitos cinéticos (POURBAIX, 1963). Estes diagramas são uma representação visual das capacidades de oxidação e redução dos principais compostos estáveis de um elemento e são utilizados frequentemente em geoquímica, ambiente e corrosão.

FIGURA 2 - GRÁFICO DE POURBAIX Cr – H₂O – 25°C

FONTE: POURBAIX (1963).

O cromo é um dos metais reconhecidamente tóxico e perigoso para a saúde humana e para o meio ambiente, porém, por outro lado, um dos mais importantes para as atividades industriais (TOREM et al. 2002). Entre elas: papel, petroquímica, indústria de cloro, eletrolítica, fertilizantes, refinaria de petróleo, usina siderúrgica, indústrias de metais não ferrosos, veículos automotores, vidro, cimento, cerâmica, indústria têxtil, indústria de couros, etc.

No QUADRO 1, encontra-se os principais produtos do cromo, suas utilizações e principais características (SILVA,1998).

QUADRO 1 - CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO CROMO

Nome do composto e fórmula	Valência do cromo	Solubilidade em água	Forma encontrada no ambiente de trabalho	Uso industrial – Processos produtivos
Ligas ferrosas ferro-cromo	Zero III e IV	Insolúvel	Sólida, fumos metálicos (Cr III e VI)	<ul style="list-style-type: none"> • aço inoxidável • construção civil
Ligas não-ferrosas Cr-Al	Zero	Insolúvel	Sólida	<ul style="list-style-type: none"> • construção civil
Eletrodos Cr e outros materiais	Zero	Insolúvel	Fumos metálicos – óxidos de Cr III e VI	<ul style="list-style-type: none"> • soldagem
Anidrido crômico ou "ácido crômico" (CrO ₃)	VI	67,8 g/100 ml a 100° C	Solução sulfúrica e névoas (pérolas ou escamas)	<ul style="list-style-type: none"> • banhos galvânicos • inibidor de corrosão
Óxido crômico (CrO ₃)	III	Insolúvel	Sólida – em pó	<ul style="list-style-type: none"> • pigmentos • cerâmica refratária • borracha
Dióxido de cromo (CrO ₂)	IV	Insolúvel	Sólida – em pó	<ul style="list-style-type: none"> • fitas magnéticas
Cromato de chumbo (PbCrO ₄)	VI	Insolúvel	Sólida – em pó	<ul style="list-style-type: none"> • pigmentos
Cromato de zinco (ZnCrO ₄)	VI	Pouco solúvel	Sólida – em pó	<ul style="list-style-type: none"> • tinta antioxidante
Dicromato de potássio (K ₂ Cr ₂ O ₇)	VI	Solúvel	Sólida – em pó	<ul style="list-style-type: none"> • preparação de outros compostos de cromo
Sulfato de cromo (Cr ₂ (SO ₄) ₃) em solução básica	III	Muito pouco solúvel	Sólida – precipitado e complexos	<ul style="list-style-type: none"> • curtume

FONTE: SILVA (1998).

O emprego do cromo faz-se principalmente na produção de aços inoxidáveis e outras ligas metálicas. Na forma do mineral cromita, é empregado na indústria de refratários para produção de tijolos de fornos metalúrgicos. Compostos de cromo produzidos pela indústria química são usados na indústria de tratamentos superficiais, por exemplo, a eletrodeposição de cromo, manufatura de pigmentos, curtume de couro, tratamento do beneficiamento da madeira, entre outros (SILVA, 2008).

2.3.3 Toxidade do cromo

Os estados de oxidação mais usuais do cromo, o Cromo (III) e Cromo (VI), se diferem significativamente quanto às propriedades geoquímicas, toxicológicas e biológicas. Enquanto que o Cromo (III), dentro de uma estreita faixa de concentração, é uma espécie essencial para os mamíferos, atuando nos mecanismos de manutenção da glicose, lipídeos e proteínas, o Cromo (VI) é conhecido por seus efeitos tóxicos nos seres humanos (MONTEIRO et al., 2002).

Segundo Anderson (1998), a deficiência de cromo na dieta alimentar humana está associada à elevada taxa de glicose no sangue, insulina, colesterol e triglicerídeos, além de uma diminuição do *High Density lipoproteins* (HDL). No entanto, suplementos de cromo, como o picolinato de Cromo (III), podem minimizar tais problemas.

Por outro lado, o Cromo (VI) é considerado tóxico e sua presença em ecossistemas de água doce ou marinhos afeta negativamente as formas de vida existentes nesses ambientes.

Apresenta alta toxicidade quando inalado, devido à suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas, além de ser uma substância acumulativa no organismo dos seres vivos (DERMOU et al., 2007). Dentre os diversos danos clínicos relacionados ao Cromo (VI), estão o câncer no pulmão, irritação e ulceração nasal, reações de hipersensibilidade e dermatite por contato (SHRISVASTAVA et al., 2002).

Os dados referentes a toxicidade do cromo para os organismos vivos estão resumidos no QUADRO 2.

QUADRO 2 - TOXIDADE DO CROMO PARA ORGANISMOS VIVOS

C o n c e n t r a ç ã o	Toxicidade indireta				Toxicidade direta (escala de Sax)
	Homem	Animais	Vegetais	Flora do lodo	
	Cr III < 0,005 mg/L	< 1 mg/L de Cr ₂ O ₃ para peixes	Cr III < 0,05 mg/L	Cr (III) < 40 mg/L (lodo ativado)	Cr (III): 3
	Cr (VI) é cancerígeno	LD ₅₀ Cr (VI) = 550 mg/kg para mamíferos	Cr (VI) é o mais tóxico	Cr (VI) < 1 mg/L (lodo ativado)	Cr (VI): 3

FONTE: FREITAS (2006).

Segundo Freitas (1998), a intoxicação por Cromo (VI), assim como por outros metais, baseia-se em dois mecanismos de ação fundamentais. O primeiro mecanismo se refere à formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais de muitas enzimas (formação de quelatos), bloqueando assim as partes da enzima responsáveis por determinados processos biológicos. O segundo mecanismo de ação envolve as membranas celulares. Muitos metais podem combinar-se com essas membranas alterando sua estrutura, afetando assim o transporte de íons como Na⁺, K⁺ e outros, bem como de substâncias orgânicas necessárias à manutenção dos processos vitais.

2.4 CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR CROMO

As indústrias químicas, de metais não ferrosos e de curtumes, a siderurgia e os processos de galvanoplastia, decapagem e pintura, estão entre os setores industriais com maior potencial de geração de resíduos classe I. Ressalta-se que toda atividade industrial tem potencial de gerar resíduos classificados como perigoso pela legislação ambiental vigente (VALLE, 1995).

Os resíduos contendo metais pesados são considerados perigosos ao meio ambiente e à saúde humana, pois quando descartados erroneamente no solo podem se infiltrar e atingir lençóis freáticos, se inserindo no ecossistema (SIMAS 2007).

A mobilidade e a retenção dos metais pesados no solo variam em função das suas propriedades, tais como pH, capacidade de troca catiônica, massa de matéria orgânica, quantidade e tipo da fração de argila e competição iônica (CETESB, 2001).

A elevada solubilidade dos metais pesados em ambientes aquáticos permite sua absorção por organismos vivos. Uma vez inseridos na cadeia alimentar, podem ocasionar a sua bioacumulação nos seres vivos. A ingestão de metais pelos seres humanos em concentrações superiores à permitida podem ocasionar sérios problemas de saúde (KURNIAWAN et al., 2006).

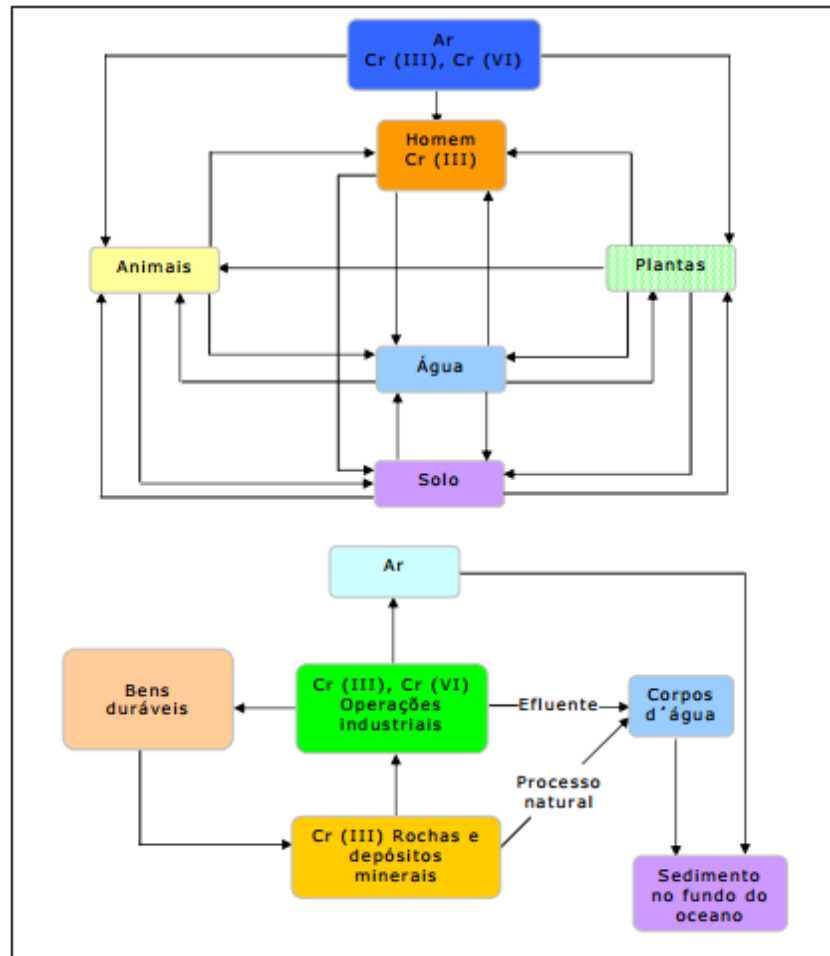
Utiliza-se expressão “metal pesado” para se designar metais classificados como poluentes do ar, água, solo e alimentos, envolvendo um grupo heterogêneo de metais, semi-metais e até mesmo não metais, como por exemplo, o selênio. Dos elementos denominados metais pesados, destacam-se o cobre, cromo, níquel, zinco, ferro, manganês, molibdênio, cobalto, alumínio, prata, cádmio, mercúrio e chumbo (CETESB, 2001).

A distribuição de compostos contendo cromo trivalente e hexavalente depende do potencial redox, do pH, da presença de agentes redutores ou oxidantes, da cinética das reações, complexos insolúveis de cromo insolúvel e da concentração total de cromo. No solo, a forma predominante é de cromo trivalente (WHO, 2003).

A exposição ao cromo pode ocorrer pela ingestão de alimentos e/ou água, ou inalação no local de trabalho. A ingestão de altos níveis de cromo VI pode resultar em anemia ou danos ao estômago ou intestinos. Respirar elevadas concentrações de cromo VI pode causar irritação na mucosa ou úlceras no nariz, corrimento nasal e dificuldades respiratórias, tais como asma, tosse, falta de ar. Comparativamente, necessita-se de concentrações maiores de cromo III para se obter o mesmo efeito à saúde da exposição ao cromo VI (ATSDR, 2008).

No solo, o cromo pode ser encontrado dependendo de sua especiação, na forma de complexos solúveis ou como partícula adsorvida em materiais argilosos, orgânicos ou óxidos de ferro. O Cromo VI apresenta maior mobilidade, pois seus ânions são facilmente transportados através do solo e em condições oxidantes podem estar presentes na forma de cromato (CrO_4) ou cromato ácido (HCrO_4), formas solúveis e tóxicas para os organismos vivos (ATSDR, 2012). Na FIGURA 3 é possível verificar o ciclo ambiental do cromo.

FIGURA 3 - CICLO AMBIENTAL DO CROMO



FONTE: WHO (1988).

2.5 REMEDIAÇÃO DE SOLO *EX SITU*

A remediação *ex situ* é a remoção e acúmulo do solo fora do local contaminado. Nesse caso, todo material é retirado do local e depositado em aterros sanitários. Este método é efetivo e definitivo no que diz respeito ao local contaminado, porém tem um custo bastante elevado e apresenta problemas com a disposição final e transporte do material, pois pode ocasionar contaminação de outros setores (TANG, 2004). Os aterros, onde se deve depositar o material contaminado precisa estar pronto a receber este material de forma a não contaminar outra região. Na maioria dos casos o problema de contaminação do solo só muda de lugar, não resolvendo totalmente o problema.

2.5.1 Aterro Industrial (classe I)

O aterro é uma forma de disposição final que, desde que elaborado em conformidade com os critérios de engenharia e normas específicas, permitem um confinamento seguro dos resíduos em termos de proteção à saúde da população e poluição ambiental (ROCCA, 1993).

Atualmente, a disposição em aterro industrial é a alternativa mais usada para os resíduos industriais perigosos, pois, embora represente elevados custos à empresa, ainda é a destinação menos onerosa (MATTOS, 2011; ROCCA, 1993).

Geralmente são destinados para aterros classe I resíduos como: baterias de celulares e equipamentos eletrônicos, materiais com amianto, lodo de sistema de tratamento de efluentes, pirotécnicos, EPI contaminado, solo contaminado, entre outros (SEBRAE-RJ, 2006).

Os aterros para resíduos sólidos industriais se baseiam na abertura de valas no solo, onde o resíduo é depositado, compactado e posteriormente recoberto com terra. Estes aterros possuem uma cobertura metálica para impedir a infiltração de águas pluviais e um sistema de dupla impermeabilização para proteger o solo e a água subterrânea do contato com o percolato gerado que, ao ser captado pelo sistema de drenagem, é encaminhado para tratamento de efluentes (SIMAS, 2007, SEBRAE-RJ, 2006).

O manual de gerenciamento de resíduos sólidos elaborado pelo SEBRAE-RJ (2006) informa que um aterro industrial deve conter as seguintes características:

- a) impermeabilização com camada de argila e material polimérico de alta densidade;
- b) sistema de coleta, transporte e tratamento do chorume gerado;
- c) sistema de tratamento dos gases emanados;
- d) monitoramento das águas subterrâneas.

As condições mínimas exigíveis para projeto e operação de aterros de resíduos perigosos são apresentadas na norma ABNT NBR 10.004/04, que tem por objetivo proteger adequadamente os corpos hídricos superficiais e subterrâneos, os operadores destas instalações e a população.

A utilização de aterros para disposição de resíduos industriais, na Europa e nos EUA, é vista com restrições por não ser caracterizado como forma de tratamento. Após acidente com resíduos químicos como o "Love Canal" (um bairro de Nova Iorque, que tornou-se conhecido mundialmente após ser revelado que o local foi utilizado para enterrar 21 mil tonéis de barris com lixo tóxico pela Hooker Chemical Company - hoje Occidental Petroleum Corporation), as resistências para este tipo de destinação se intensificaram. Os locais para aterros, além de serem encarados como passivo ambiental de alto risco, são de uso restrito para qualquer atividade futura (MATTOS, 2011; SIMAS 2007).

Os lodos gerados nos processos de tratamento de efluentes das galvanoplastias, geralmente, são destinados para aterros classe I ou condicionados ao solo. No entanto, esta forma de descarte não é a mais adequada, devido à limitação de área disponível para expansão ou abertura de novos aterros, além das restrições quanto a sua localização, as emissões de gases, composições de chorume, entre outros (MAGALHÃES, 2004).

2.6 REMEDIAÇÃO *IN SITU*

No tratamento *in situ* o material contaminado é tratado no local, sem se recorrer à sua mobilização e remoção. As tecnologias disponíveis para o tratamento *in situ* visando a remediação de solos contaminados com cromo podem ser basicamente divididas em três categorias: redução de toxicidade, contenção e remoção (MULLIGAN et al. 2001).

É importante ressaltar que nenhuma tecnologia disponível até o momento é capaz de propiciar a remoção do cromo presente em sítios contaminados com 100% de eficiência. Portanto, é necessário determinar os benefícios da remoção parcial mássica deste poluente e sua relação com a “redução de risco”. Muitos locais contaminados requererão diferentes intervenções tecnológicas para partes distintas do sítio de modo a resultar numa remediação satisfatória. Para isso, torna-se necessário um levantamento visando a análise das principais técnicas disponíveis para a obtenção da descontaminação, considerando a relação custo-benefício do processo global de tratamento (USEPA, 2000).

2.6.1 Redução da toxicidade de ambientes contaminados

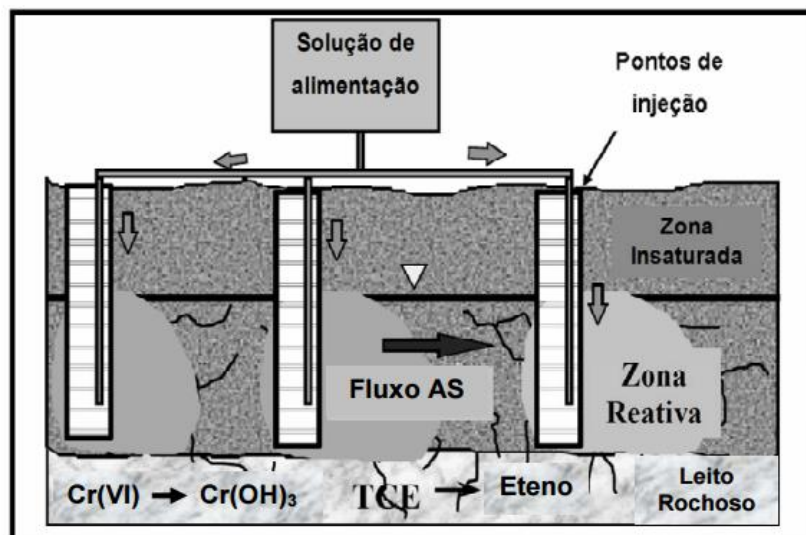
As estratégias de redução para o Cromo (VI) em solos são baseadas no conceito de que o Cromo (III) possui toxicidade e mobilidade mínima quando comparado ao Cromo (VI). Portanto, a redução do Cromo (VI) para o Cromo (III) é uma forma de eliminar o perigo associado com a contaminação do cromo sem a mudança de sua concentração total. Uma estratégia bem sucedida para este tipo de remediação deve satisfazer três critérios: a) o Cromo (III) recentemente reduzido deve estar na forma inerte para evitar sua re-oxidação, ou seja, precipitado ou fixado na matriz porosa; b) subprodutos indesejáveis da reação de redução do Cromo (VI) não devem ser liberados (nitrito, compostos parcialmente oxidados contendo enxofre, etc) e c) as condições redox e acidez do solo devem ser controlados de modo que o Cromo (III), outros metais, ou outros poluentes presentes no solo não sejam solubilizados. Além

disso, mudanças marcantes nestas condições inibiriam a desejável precipitação do Cromo (III) reduzido (JAMES et al., 1997).

2.6.1.1 Zonas reativas

A redução química do Cromo (VI) são zonas reativas de tratamento in situ que utilizam um determinado reagente capaz de acentuar ou modificar as propriedades do subsolo visando a fixação do metal [ex. Cromo (VI)] ou degradação do contaminante alvo (ex.compostos organoclorados, etc.), conforme FIGURA 4.

FIGURA 4 - EXEMPLO DA APLICAÇÃO DE TECNOLOGIAS BASEADAS EM ZONAS REATIVAS VISANDO A REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO.



FONTE: LENZO (2001).

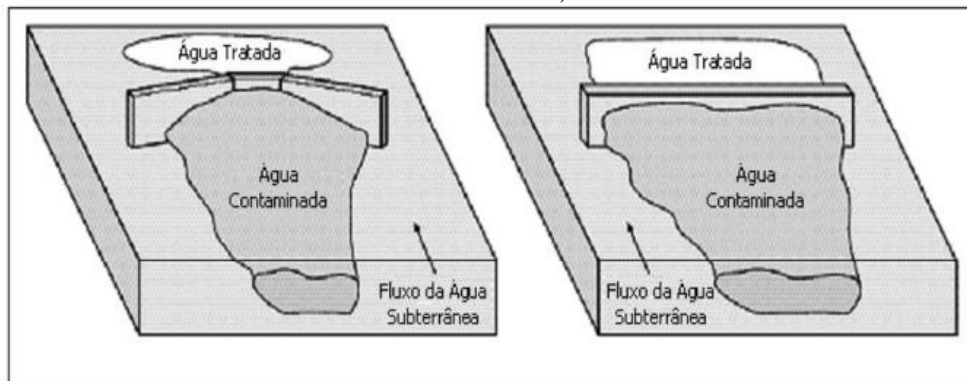
A redução química in situ é altamente dependente das condições físicas e químicas do sítio contaminado, incluindo-se: pH, permeabilidade, litologia, profundidade da água (zona saturada), concentração do metal na água e no solo e da alcalinidade do meio contaminado. Estes parâmetros podem ser usados para o planejamento e execução de uma série de testes em condição de semi-batelada realizados em laboratório, que precedem os ensaios pilotos realizados em pequenas áreas no sítio, para se verificar a viabilidade do processo de tratamento. Após sucessivos testes em escala piloto a viabilidade do processo de remediação na escala desejada poderá ser avaliada (LENZO, 2001; HAWLEY et al., 2005).

2.6.2 Tecnologias de Contenção de Poluentes

2.6.2.1 Barreira reativas permeáveis (BRP)

As BRP permitem o tratamento *in situ* da água subterrânea proveniente da zona de contaminação (VANICE, 1997) e são projetadas visando promover a condução preferencial do fluxo da água subterrânea contaminada (VIDIC; POHLAND, 1996; MELITAS et al., 2001). As BRP podem ser instaladas como permanente, semi-permanente ou na forma de unidades redistribuídas ao longo do fluxo natural da pluma de contaminação de forma a constituir uma interface de tratamento (JAMES et al., 1997; USEPA, 2000). Quando a água contaminada permeia a BRP, os contaminantes são reduzidos e imobilizados (WILKIN et al., 2005). No caso do Cromo (VI), o metal reduzido a Cromo (III) na BRP é imobilizado via precipitação no meio reativo e/ou na matriz sólida do aquífero. As BRP não são usadas para remediar diretamente a fonte de contaminação, sendo, portanto, utilizada somente para interceptação e tratamento da pluma de contaminação. A FIGURA 5 apresenta um esquema representativo de dois processos distintos de tratamento baseados no uso de BRP. Vários materiais têm sido investigados na construção das BRP, como por exemplo: zeolitas; hidroxiapatita e ferro zero-valente (VIDIC; POHLAND, 1996; MULLIGAN et al., 2001). Estudos revelam que o ferro zero-valente é um promissor reagente para a redução de Cromo (VI) e de compostos organoclorados (POWELL et al., 1995; BLOWES et al., 1997; MELITAS et al., 2001; MULLIGAN et al., 2001; WILKIN et al., 2005).

FIGURA 5 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE PROCESSOS DISTINTOS DE TRATAMENTO BASEADOS NO USO DE BRP: ESQUERDA (SISTEMA PORTÃO AFUNILADO) E DIREITA (BARREIRA CONTÍNUA)



FONTE: USEPA (2000).

Wilkin et al. (2005) avaliaram o desempenho de uma BRP instalada no ano de 1996 para o tratamento de água subterrânea localizada numa área industrial próxima à cidade de Elisabeth, NJ, nos EUA. Foi verificado após 8 anos de operação que a BRP permaneceu efetiva para a redução do Cromo VI, resultando na redução deste contaminante de um valor inicial médio de aproximadamente 1500 $\mu\text{g/l}$ para valores inferiores a 1 $\mu\text{g/l}$ (99% de redução). A caracterização espectroscópica do sítio revelou que o cromo se encontrava, após o tratamento, predominantemente na forma Cromo III. Além disso, foi verificado que parte do cromo se encontrava associada aos grãos de sulfeto de ferro oriundos da redução do sulfato por processos microbiológicos nas regiões circunvizinhas a BRP.

2.6.3 Remoção de contaminação

2.6.3.1 Lavagem do solo

A lavagem do solo *in situ* constitui a extração do cromo localizado na zona insaturada utilizando-se água ou agentes complexantes, surfactantes, etc. para promover a remoção do Cromo. A lavagem envolve a injeção ou infiltração desses reagentes através da zona insaturada, a qual se encontra acima do nível de água da área contaminada, seguida pelo tratamento e reinjeção da água. A eficiência da extração depende majoritariamente da condutividade hidráulica do solo. Solos apresentando uma alta condutividade hidráulica, fornecem melhores resultados. A solubilidade do contaminante na fase extratora também é importante neste tipo de tratamento. É importante salientar que o conhecimento da química do solo e das interações solo-contaminante, juntamente com a hidrogeologia do sítio, são fatores muito importantes neste tipo de tratamento (USEPA, 1987). Visto que a solubilidade em água é o mecanismo que controla a remoção do contaminante, aditivos são utilizados para acentuar a eficiência de remoção, como é o caso dos surfactantes. Em estudos realizados *in situ*, foi determinado que 400 anos seriam necessários para tratar um sítio somente com água. No entanto, verificou-se que na presença de um acentuador químico este tempo poderia ser reduzido para quatro anos (AAEE, 1993). Duas características que os surfactantes devem apresentar neste caso são: elevada capacidade de extração do Cr_2O_3 da água para o surfactante e alta resistência ao processo de perda superficial devido à sorção e precipitação. Nivas et al., (1996) testaram diferentes surfactantes visando acentuar o tratamento via bombeamento, verificando que a eficiência de extração aumenta com a concentração do surfactante abaixo da concentração micelar crítica. Com a adição do agente complexante difenilcarbazida verificou-se que a

eficiência de remoção do cromo aumentou de 9.3 a 12 vezes em relação à água deionizada. O surfactante testado mais efetivo neste estudo foi o Dowfax 8390 (NIVAS et al., 1996).

A Lavagem do solo para remediação de solos contaminados por cromo, mostrou-se como uma técnica limitada em solos contendo menos de 25% de partículas finas e com argilas de carga variável como a caulinita (RULKENS et al., 1998).

2.6.3.2 Biorremediação

A biorremediação faz uso de organismos vivos (normalmente bactérias ou fungos) para promover a degradação de poluentes. Uma variante da biorremediação é a fitoremediação, que faz uso de plantas no processo.

A biorremediação permite a despoluição *in situ*, ou seja, no próprio local, minimizando custos de remoção e posterior tratamento do solo contaminado. Por outro lado, o tempo necessário para se atingir uma determinada degradação dos poluentes é normalmente superior à que seria alcançada em um reator próprio, onde o inóculo (os microrganismos que se pretende fazer reproduzir) está sujeito às condições ideais para o seu crescimento. O objetivo da biorremediação é mineralizar os poluentes, libertando apenas substâncias inertes como o dióxido de carbono (ainda que seja um gás de estufa, mas a contribuição da biorremediação é insignificante para este efeito) e a água (QUENTAL, 2002).

Para cada tipo de contaminante são indicadas diferentes espécies de microrganismos para o processo de biorremediação. Alguns exemplos estão dispostos na QUADRO 3 abaixo.

QUADRO 3 - CONTAMINANTES X ESPÉCIES DE MICROORGANISMOS UTILIZADAS PARA REMEDIAÇÃO

Contaminante	Espécie utilizada
Anéis aromáticos (combustíveis, resíduos industriais)	Pseudomonas, Achromobacter, Bacillus, Arthrobacter, Penicillium, Aspergillus, Fusarium, Phanerocheate
Cádmio (Cd)	Staphylococcus, Bacillus, Pseudomonas, Citrobacter, Klebsiella, Rhodococcus, Aspergillus, Saccharomyces cerevisiae
Chumbo (Pb)	Bacillus
Cobre (Cu)	Escherichia, Pseudomonas, Bacillus
Cromo (Cr)	Alcaligenes, Pseudomonas
Enxofre (S)	Thiobacillus
Derivados do Petróleo	Pseudomonas, Proteus, Bacillus, Penicillium, Cunninghamella
Zinco (Zn)	Rhodococcus, Bacillus

FONTE: QUENTAL (2002)

Para a remediação de ambientes contaminados com cromo hexavalente, tem sido proposta a utilização de microrganismos (CERVANTES et al., 2001). Destaca-se entre os produtos a adição de enzimas redutoras de cromato, produzidas a partir de microrganismos nativos do solo ou melhorados geneticamente (DICK; TABATABAI, 1992). Alguns mecanismos de resistência têm sido propostos para microrganismos, como a sorção, o acúmulo, a precipitação, o fluxo e a redução de cromo hexavalente em cromo trivalente através de enzimas que transferem elétrons e reduzem o metal. Entre estes mecanismos, a redução parece ter grande potencial biotecnológico para a biorremediação (KEYHAN et al., 2003).

2.6.3.3 Fitorremediação

A fitorremediação é uma técnica de remediação de solos que consiste no uso de plantas e da microbiota, associada ou não a adições de amenizantes de solo, e a práticas agrícolas que têm como objetivo a extração, o seqüestro ou a diminuição da toxicidade de contaminantes (SALT et al., 1998). Esse tipo de remediação tem sido descrita como efetiva, não destrutiva, econômica e é socialmente aceita (SANTOS; RODELLA, 2007). Portanto, representa uma alternativa ecológica aos métodos mais convencionais de remediação de solos, tais como a escavação e remoção da camada de solo contaminado e a posterior disposição em aterros e a lavagem do solo (SANTOS; RODELLA, 2007).

Esta técnica biológica procura entender os mecanismos de defesa e tolerância das plantas, seja por exclusão do metal, para evitar ou diminuir sua entrada no vegetal, seja pela produção de proteínas – denominadas fitoquelatinas – que eliminam os metais, seja pela transformação do resíduo tóxico em vertentes menos intoxicantes. Pesquisadores do Laboratório Nacional de Pesquisa em Fitorremediação, da Coréia do Sul, transferiram um gene da levedura *Saccharomyces cerevisiae* para o DNA da *Arabidopsis thaliana*, planta modelo em pesquisas genéticas. O gene deu a essa espécie vegetal a capacidade de tolerar metais pesados, como o chumbo e o cádmio. O resultado é uma planta transgênica capaz de absorver esses poluentes da terra e de prevenir a contaminação de humanos, principalmente em regiões industriais (TUTIDA; FOGAÇA, 2012).

A fitorremediação de solos contaminados com metais parte de dois principais processos: fitoestabilização, que consiste na imobilização de metais no solo ou nas raízes, reduzindo assim a sua mobilidade e biodisponibilidade e fitoextração, que identifica a captação de contaminantes do solo e sua translocação das raízes para a parte aérea da planta (PIVETZ, 2001).

Algumas plantas possuem potencial para extrair vários metais do solo, outras são mais específicas. A *Brassica juncea* possui potencial para remediar solos com altos teores de Pb, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, Sr, B e Se; *Thlaspi caerulescens* para fitorremediar Cd, Ni e Zn; *Helianthus annuus*, *Nicotiana tabacum* e *Alyssum wulfenianum* para extrair Ni (USEPA, 2000).

Para contaminação de cromo em solo, a fitoremediação de solos com mostarda da Índia se mostrou pior na remoção de cromo (37%), enquanto o capim braquiária removeu melhor o cromo (62%). Ambas espécies revelaram ser boas opções de remediação. (MARTINEZ et al., 2013).

2.6.3.4 Remediação eletrocinética

Os primeiros estudos sobre a técnica de remediação eletrocinética de solos foram desenvolvidos devido à necessidade de melhorias na capacidade de suporte de terrenos, estabilização de depósitos de solos finos, aplicado na construção civil em túneis, cavas de fundação e taludes, identificação de alterações químicas em solo argiloso e redução de atrito negativo em estacas metálicas para fundação (POMÈS; ROUX, 2002; GLENDINNING et al., 2005). Porém, todas essas pesquisas não levaram em consideração os efeitos do gradiente elétrico aplicado no solo e as mudanças físico-química sofrida no meio descontaminado devido à aplicação da corrente (LEE et al., 2007; HUANG; KEH, 2012). Somente a partir da década de

70 começaram as investigações sobre o ponto de vista eletroquímico, quando verificou-se a existência de fenômenos eletrocinéticos como a Eletroforese, a Eletrólise, a Eletromigração e a Eletro-osmose. (GLENDINNING et al., 2005). A eletrorremediação ou remediação eletrocinética surgiu como alternativa para tratamento *in situ* de solos contaminados com espécies iônicas que pudessem ser mobilizadas através da condução elétrica. A técnica consiste na aplicação de um potencial elétrico da ordem de alguns volts por centímetro entre dois eletrodos e o material a ser tratado entre eles. Esse processo envolve a dessorção, transporte, captura e remoção de contaminantes de amostras finamente particuladas e requer um profundo conhecimento das interações químicas sobre os efeitos da corrente elétrica (ACAR et al., 1995).

Trata-se de uma tecnologia que se destina a separar e extrair metais pesados, radionuclídeos e contaminantes orgânicos de solos saturados ou insaturados, lamas, sedimentos e águas subterrâneas. O objetivo da remediação electrocinética é efetuar a migração de contaminantes subsuperficiais, através de um campo eléctrico aplicado. Esta técnica pode ser conhecida como remediação eletrocinética, electroremediação, descontaminação eletroquímica, electrorestauração, eletromigração ou o processamento do solo por eletroquímica (CHERIFI et al., 2009).

A eletroremediação é aplicada em solos de baixa permeabilidade e envolve a instalação de eletrodos no local de descontaminação. Um anodo que é carregado eletricamente com cargas positivas e um catodo que é carregado eletricamente com cargas negativas (CHERIFI et al., 2009).

A remediação eletrocinética pode ser estudada em um reator cilíndrico, segundo modelo inicial proposto por Yeung et al. (1997) e já usado nos laboratórios do Grupo de Eletroquímica Aplicada da Universidade Federal do Paraná desde 2004 para tratamento de solos e de catalisadores. O reator, conforme proposta de Yeung et al. (1997), é preenchido com o material a ser tratado e é imerso em um eletrólito. Nas extremidades do reator são posicionados eletrodos para permitir a aplicação de potencial.

O eletrólito é usualmente um condutor iônico, como uma solução aquosa de um sal, ácido ou base.

As vantagens do processo de remediação eletrocinética em solos, levaram a muitos estudos que foram executados a fim de melhorar a eficiência do processo de remediação de vários contaminantes (por exemplo, Cr, Pb, Cd, Cu, Mn e Ni) (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; REDDY; CHINTHAMREDDY, 2001; REDDY; CHINTHAMREDDY, 1999; SAH; CHEN, 1998). O aprimoramento envolve integração de eletrocinética com outros métodos de remediação de meio ambiente subterrâneo como barreiras reativas permeáveis (PRBs). Este

conceito foi primeiramente estudado na Universidade de *Waterloo*, com a primeira escala piloto PRB instalado em Ontário, em 1991 (BRONSTEIN, 2005).

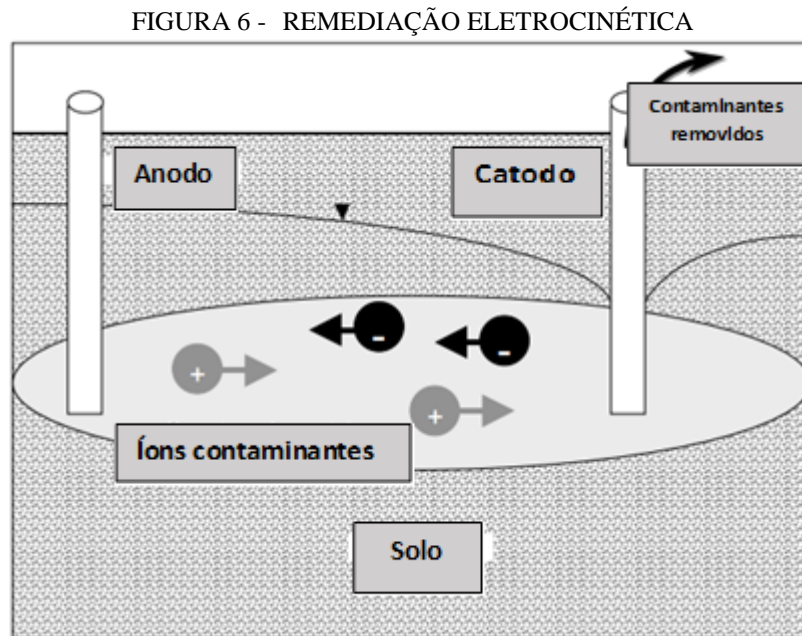
O Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da UFPR tem desenvolvido trabalhos na área de remediação eletrocinética de materiais contaminados; inicialmente no tratamento de solos, das quais podem ser citados os trabalhos de Pedrazzoli (2004) que estudou a remoção de chumbo; Guaracho (2005) que trabalhou com chumbo e níquel e Iryoda (2008) que avaliou a influência da caulinita na remoção do chumbo. Esses estudos proporcionaram um entendimento dos princípios básicos da remediação, como a variação do pH ao longo do reator e a tendência de acidificação na região anódica, de alcalinização na região catódica, tempo de eletrólise, e contribuição do eletrólito utilizado. Também verificou-se que a aplicação de campo elétrico favorece o transporte dos contaminantes de interesse.

2.7 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NA REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA

A metodologia da remediação eletrocinética envolve a aplicação de um campo elétrico gerado por corrente contínua em um meio contaminado (solo ou água). Este campo caracterizará um vetor, surgindo uma direção preferencial, sendo essa a direção principal de transporte dos contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no meio. Esse fenômeno somente é possível através do surgimento dos fenômenos: eletromigração, eletro-osmose e eletroforese, os quais estão vinculados à intensidade do campo elétrico (DONG et al., 2013). Os contaminantes, por sua vez, migrarão de acordo com sua carga. Em caso de uma carga induzida negativa pela indução de campo, estes contaminantes serão direcionados para o compartimento anódico no qual ocorrerá a sua mineralização ou oxidação (primária ou secundária) dependendo diretamente dos potenciais atingidos pelo eletrodo. No entanto, os que adquirirem carga positiva migrarão para o compartimento catódico, sofrendo uma possível redução (COMNINELLIS, 2001; MARTINEZ et al., 2004;)

O circuito de cargas elétricas em uma célula eletroquímica pode ser convenientemente dividido em duas partes. No circuito elétrico externo, a corrente flui em uma direção, do ânodo para o cátodo, como um fluxo de elétrons. Dentro da célula, a corrente flui eletronicamente dentro da estrutura dos eletrodos e ionicamente no eletrólito, entre os eletrodos. No eletrólito, a corrente flui por migração de íons, em que os ânions movem-se em direção ao ânodo e os cátions movem-se em direção ao catodo (SCHULTZ, 2007). É importante visualizar que em uma célula eletroquímica existe um balanço de carga de tal modo que a quantidade de carga

envolvida no processo de redução no cátodo tem que ser a mesma que a envolvida no processo de oxidação no ânodo (PONTE, 1999). Na FIGURA 6, segue o esquema para ilustração do conceito de remediação eletrocinética.



FONTE: SUMA (2015)

A velocidade de migração depende da mobilidade iônica efetiva das espécies no meio. Essa mobilidade é reduzida pela tortuosidade do caminho e pelas interações entre as partículas. Quanto maior a área superficial, maior o número de sítios ativos e maior a interação (YEUNG et al., 1997).

Relativamente aos processos de operação da célula, eles podem ser do tipo galvanostático ou potenciostático. No primeiro, a corrente elétrica aplicada é mantida constante, enquanto no segundo, mantém-se constante o potencial aplicado. Operando-se galvanostaticamente, o processo torna-se mais rápido, mas a medida que a concentração do íon vai diminuindo, a eficiência de corrente também diminui e o consumo energético aumenta devido a ocorrência de reações paralelas como a liberação de hidrogênio. Operando-se potenciostaticamente, a eficiência de corrente é constante e a seletividade da reação é garantida, mas o tempo de processo torna-se muito demorado (STANKOVIC; WRAGG, 1995).

A eletrólise nos eletrodos induz a dois tipos de reações, na região próxima ao ânodo ocorrem reações de oxidação gerando uma frente ácida e produção de gás oxigênio (equação 1), enquanto nos eletrólitos posicionados no cátodo há reações de redução produzindo uma

frente básica e produção de gás hidrogênio (equação 2). A FIGURA 7 ilustra esquematicamente o processo de desenvolvimento das frentes ácido/base.

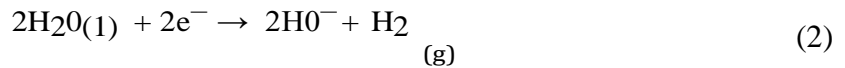
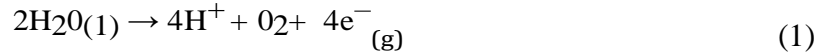
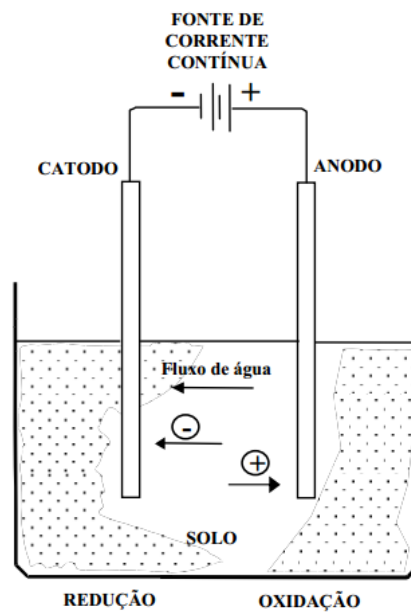


FIGURA 7 - PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO FRENTE ÁCIDO/BASE



FONTE: SILVEIRA (2009)

Segundo Roulier (2000), o volume de hidrogênio produzido no catodo é duas vezes maior do que o de oxigênio no anodo. Reações paralelas podem ocorrer simultaneamente durante o processo, dependendo da concentração das espécies químicas presentes no meio. Com o decorrer do processo, a frente ácida irá avançar em direção ao catodo carregando os íons H^+ e contaminantes catiônicos (ALSHAWABKEH, 1994).

Essas reações paralelas de geração de H^+ e OH^- irão dificultar o processo de descontaminação. Relativamente a geração de H^+ , embora a migração do ácido gerado no anodo auxilie na dessorção das espécies, quando este processo é considerado em conjunto com a migração destas, o aumento da concentração do íon hidrogênio e o aumento do número de transferência do íon hidrogênio impede o transporte de outras espécies (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; ACAR et al., 1997). Se a geração do íon hidrogênio e o fornecimento

ao anodo não forem controlados, a maioria da energia pode ser consumida pela geração e migração dos prótons através da célula em vez do transporte das espécies de interesse. Se o objetivo é proporcionar o transporte de espécies de fluido no solo, pode ser necessário para despolarizar a reação no anodo passar a controlar a produção e a introdução de ácido no solo. (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; ACAR et al., 1997). Em relação a geração do íon OH^- , a reação no catodo deve ser despolarizada para evitar a geração de hidróxido e o seu transporte na amostra. Tal despolarização pode ser realizada por meio da injeção de ácido acético ($\text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$), que ajuda na diminuição do diferença do potencial elétrico através dos eletrodos reduzindo o consumo energético (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; ACAR et al., 1997).

A corrente elétrica aplicada ao sistema é restringida a uma faixa denominada limite (quando atinge-se um patamar no qual a reação ocorre sob controle de transferência de massa), ao atingir-se esta região é que se obtém as maiores taxas de reação, com eficiência de corrente de 100% para um sistema específico. Quando se aplicam correntes superiores, começam a surgir reações paralelas que são favorecidas pela existência de potenciais muito negativos ou muito positivos. O caso ideal de operação de uma célula eletroquímica seria fazê-la funcionar apenas em corrente limite. Entretanto, esta última sofre influência de diversas variáveis de processo, tais como velocidade de escoamento, concentração, temperatura e condutividade do eletrólito (BARD; FAULKNER, 1980).

O campo elétrico fornece o fluxo de massa (por migração) das espécies iônicas livres no fluido do solo, dado através da Equação 3:

$$J_i^{\circ} = - \mu^{i^{\circ}} \cdot c_i \cdot \nabla(\phi) \quad (3)$$

Onde:

J_i° = fluxo de migração mássica das espécies ($\text{gmol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

$\mu^{i^{\circ}}$ = mobilidade iônica ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)

c_i = concentração molar da espécie química ($\text{gmol} \cdot \text{m}^{-3}$)

$\nabla(\phi)$ = potencial do campo elétrico (V)

A condutividade elétrica, também chamada de condutância específica, é a capacidade de uma solução de conduzir a corrente elétrica. O mecanismo da condução de corrente elétrica em soluções eletrolíticas difere da dos metais. Nos metais a corrente é composta unicamente de

‘elétrons livres’, já nos líquidos a condução é feita pelo movimento de íons solvatados atraídos por um campo elétrico (ATKINS, 2012).

Entretanto, as soluções de eletrólitos obedecem à lei de Ohm da mesma forma que os condutores metálicos. Assim, a corrente I (Ampere) é proporcional à diferença de potencial aplicada (Volts). A condutividade molar varia com a concentração do eletrólito. Entre as principais razões para este efeito estão a variação no número ou na mobilidade dos íons presentes. O primeiro caso acontece em eletrólitos fracos, onde a dissociação dos íons em solução não é completa. O segundo caso ocorre com eletrólitos fortes, cuja dissociação da molécula em seus íons em solução é total, ocasionando uma interação muito forte entre os íons de carga oposta, que pode reduzir sua mobilidade em solução (ATKINS, 2012).

Os eletrólitos fortes são substâncias que se encontram quase que totalmente ionizadas em solução. Em uma solução concentrada de um eletrólito forte, os íons estão suficientemente próximos uns dos outros, de forma que o movimento dos mesmos é influenciado não apenas pelo campo elétrico imposto pelos eletrodos, mas também pelo campo da vizinhança iônica. As velocidades iônicas dependem, portanto, das duas forças. Os eletrólitos fracos, como o ácido acético, não se dissocia completamente em solução. Quando o eletrólito é fraco, observa-se um aumento na condutividade molar com a diluição (DANIELS, 1962).

O fluxo de migração mássica das espécies depende diretamente da mobilidade iônica, da concentração molar da espécie química e do potencial do campo elétrico. Embora o potencial do campo elétrico contribua com a transferência de massa, a corrente elétrica é restringida a um limite, que ao ser ultrapassada prejudica o processo de remoção dos íons de interesse em razão da geração das reações paralelas, o que pode ser potencializado pela condutividade do eletrólito. Dessa forma, em tese, há uma corrente ótima que gera um campo elétrico que maximiza a eficiência do processo de migração (BARD; FAULKNER, 1980).

Outro aspecto relevante que influencia o processo de migração é o potencial eletroquímico (μ). O estado da energia de um íon em um local qualquer depende claramente do ambiente químico, que se manifesta através de curtos intervalos de forças que são predominantemente elétricas na natureza. Em adição, existe a energia necessária simplesmente para construir a mudança de carga, desprezando-se os efeitos químicos, para o local em questão. A segunda energia é claramente proporcional ao potencial elétrico no local; conseqüentemente isto depende das propriedades elétricas de um ambiente muito maior que o próprio íon. Embora não se possa experimentalmente separar esses dois componentes para uma espécie simples, as diferenças nas escalas dos dois ambientes podem ser feitas matematicamente (BARD; FAULKNER, 1980). O potencial eletroquímico é definido como:

$$\overline{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F\varphi^\alpha \quad (4)$$

onde:

μ_i^α Potencial químico

z_i Carga elétrica do componente i

$F\varphi^\alpha$ Potencial elétrico

- Para espécies eletricamente neutras: $\overline{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha$

- Para uma fase pura com atividade unitária (metal, sal insolúvel, gás com $\overline{f} = 1$): $\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha}$

- Para elétrons num metal ($z=1$), os efeitos da atividade podem ser negligenciados

*O potencial eletroquímico é energia eletrônica do nível ocupado mais elevado.

$$* \overline{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha - F\varphi^\alpha$$

- Quando a espécie i está em equilíbrio entre duas fases $\overline{\mu}_i^\alpha = \overline{\mu}_i^\beta$

- Nas reações homogêneas (ocorrem na mesma fase), φ é constante e não causa influência no potencial químico total

- Nas reações heterogêneas sem transferência de carga (dissolução), os termos $\pm F\varphi$ se cancelam, e o equilíbrio não é afetado pela diferença de potencial na interface.

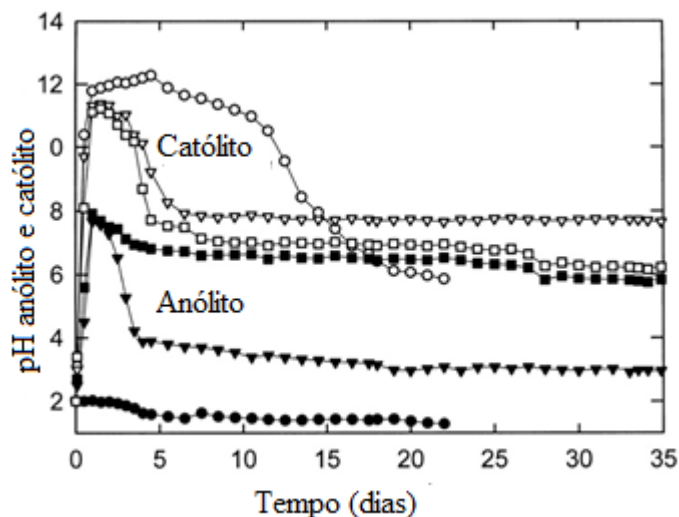
O potencial químico (μ_i^α) de um elemento, também conhecida como a energia livre parcial molar, é uma forma de energia potencial que pode ser absorvida ou libertada durante uma reação química. Também pode ser importante durante uma transição de fase. O potencial químico de uma espécie numa mistura pode ser definido como a inclinação da energia livre do sistema no que diz respeito a uma alteração no número de moles daquela espécie. Assim, é uma derivada parcial da energia livre no que diz respeito à quantidade da espécie, todas as outras concentrações de espécies presentes na mistura mantendo-se constantes, e a uma temperatura constante. Quando a pressão é constante, o potencial químico é a energia livre de Gibbs molar. Em condições de equilíbrio químico ou em fase de equilíbrio, a soma total dos potenciais químicos é zero, assim como a energia livre está no mínimo. O potencial químico pode ser considerado a força motriz para a difusão de átomos, num sentido amplo da palavra (BARD; FAULKNER, 1980).

2.8 ESTUDOS REALIZADOS DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA PARA SOLOS CONTAMINADOS COM METAIS PESADOS

Moreno (2000) utilizou em seu experimento amostra de arenito Botucatu saturado com solução aquosa de cloreto de sódio a uma concentração de 30.000 ppm. Três sistemas físicos foram sujeitos a combinações de gradientes externos de potencial elétrico (0 V/cm, 0,1 V/cm e 0,2 V/cm), de pressão (0,01 atm/m, 0,05 atm/m e 0,1 atm/m) e de concentração de cloreto de sódio (5,12 mol/m³ de injeção e 512 mol/m³ de saturação). Os resultados das simulações indicaram uma influência relativa do campo elétrico no deslocamento da fase aquosa, especialmente devido à eletroosmose, restringindo-se aos sistemas de permeabilidade mais baixa. Em um dos estudos contendo 2.000 mg/kg de chumbo agregado à caulinita obteve-se uma eficiência em sua remoção de 90 a 95%.

Lee e Yang (2000) propuseram um estudo de remediação eletrocinética de solo, modelando os gradientes hidráulico, elétrico e químico. Durante o período de 35 dias de análise, Lee e Yang, avaliaram o gradiente de potencial, o fluxo eletro-osmótico, pH do eletrólito, pH do solo e a distribuição da remediação do íon chumbo II presente no solo. Como resultados, observou-se o surgimento da frente ácida/básica devido migração do chumbo II (FIGURA 8).

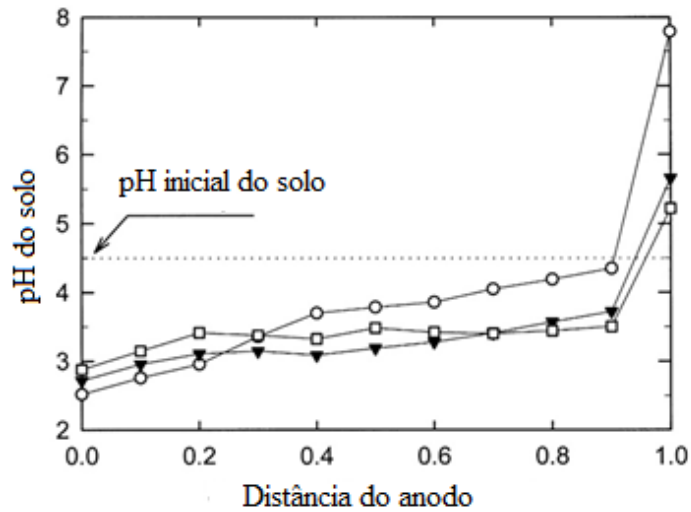
FIGURA 8 - FLUXO ELETRO-OSMÓTICO DEMOSTRANDO A ESTABILIDADE DOS RESERVATÓRIOS ANÓDICO/CATÓDICO DE ACORDO COM O SEU PH. FORMAÇÃO DE FRENTE “MAIS” ÁCIDA NA DIREÇÃO DO ÂNODO E FRENTE “MAIS” BÁSICA NO FLUXO CATÓDICO



FONTE: LEE; YANG (2000, p. 234).

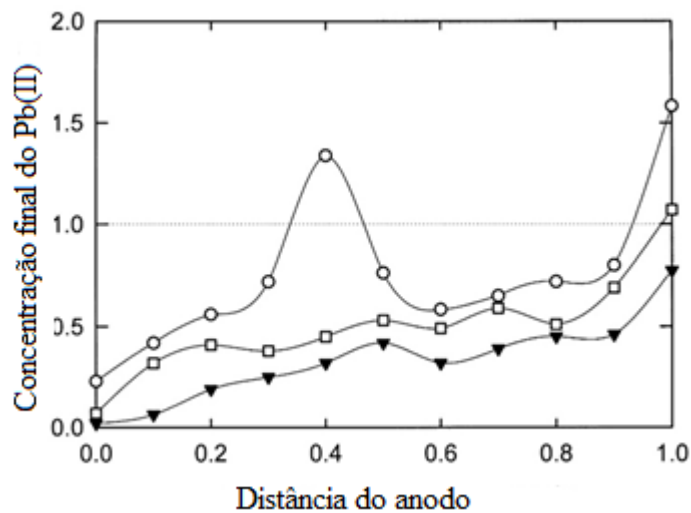
A formação das frentes ácidas também podem ser observadas diretamente no solo (FIGURA 9).

FIGURA 9 - FORMAÇÃO DA FRENTE ÁCIDA NO SOLO.



FONTE: LEE; YANG (2000, p. 234).

Nos experimentos ficou evidenciado o aumento no pH nas regiões próxima ao cátodo. Os testes buscaram uma maior compreensão da remoção do contaminante metálico (chumbo), com a utilização de um campo elétrico, e as características de formação das frentes ácida/básica tanto no solo quanto nos reservatórios (FIGURA 10)

FIGURA 10 - TAXA DE REMOÇÃO DE Pb^{2+} NORMALIZADA PELA DISTÂNCIA ENTRE OS ELETRODOS.

FONTE: LEE; YANG (2000, p. 234).

Saedi et al. (2009) estudaram a aplicação de carvão ativado em um processo eletrocinético para remover Níquel de caulinita contaminada. Eles observaram uma eficiência de migração de 50% em solo de caulinita de alto pH.

Embora o método seja aplicado principalmente para remediação de contaminação de águas subterrâneas, alguns estudos têm sido relatados na aplicação simultânea de PRBs

(barreiras reativas) e remediação eletrocinética para melhorar eficiências de remediação do solo. Chung e Lee (2007) relataram resultados satisfatórios de remediação eletrocinética e barreira reativa para remediar solo argiloso contaminados baseado em experimentos de bancada. Eles observaram a eficiência de remoção de 90%.

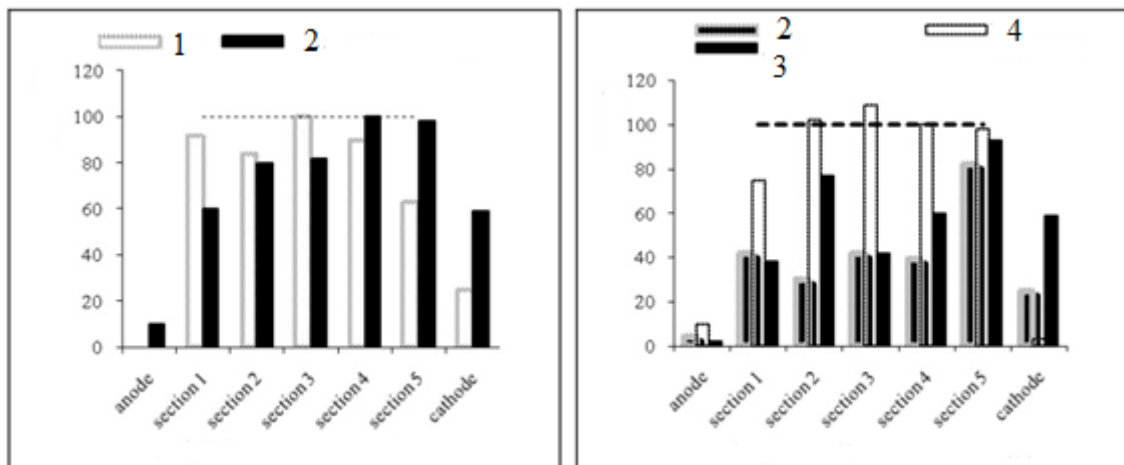
Cherifi et al., (2009) estudaram o efeito da remediação eletrocinética de solo contaminado com alumínio. Foi levado em consideração também, o aumento/redução da temperatura do meio contaminado e conseqüentemente a evolução da remediação do solo com alumínio (TABELA 1). Foram realizados quatro experimentos laboratoriais utilizando água como eletrólito de suporte. Nos testes foram observados o efeito da variação da quantidade inicial de água potável à temperatura ambiente, bem como o efeito do aquecimento e resfriamento da água na remediação eletrocinética (FIGURA 11).

TABELA 1 - EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA DESCONTAMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM SOLOS

Experimento	Saturação	Temperatura (°C)
1	75g de solo/75ml de água potável	20
2	75g de solo/100ml de água potável	20
3	75g de solo/100ml de água potável	10
4	75g de solo/100ml de água potável	35

FONTE: CHERIFI et al. (2009,p.1025).

FIGURA 11 - VARIAÇÃO DA DESCONTAMINAÇÃO COM O AUMENTO DA TEMPERATURA NA REMEDIAÇÃO DO SOLO CONTAMINADO COM ALUMÍNIO.



FONTE: CHERIFI et al. (2009, p. 1026).

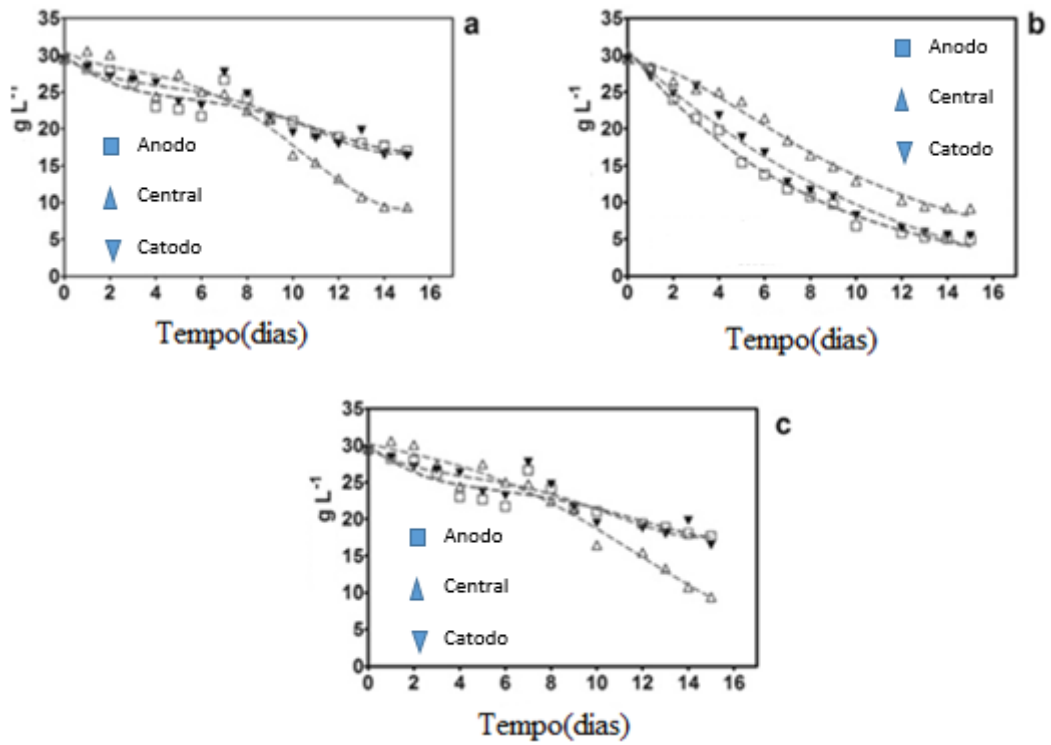
Com os resultados experimentais, foi possível concluir que à medida que a frente ácida é gerada por eletrólise da água no reservatório anódico, o contaminante tem uma leve tendência a migrar em direção ao reservatório catódico, complexando em forma de hidróxidos de alumínio. A aplicação de um potencial de 0,45V/cm durante 10 dias com o mesmo teor de água inicial

(75g de solo/100ml de água potável) a uma temperatura de 20°C favoreceu a mobilidade do íon alumínio no solo. A remoção do alumínio deveu-se à evolução da frente ácida gerada no ânodo e no cátodo. A complexação do alumínio por adsorção/complexação, precipitou o íon no reservatório catódico. Esse fenômeno foi evidenciado devido ao fluxo eletro-osmótico presente no experimento (CHERIFI et al., 2009).

O estudo aplicado por Lei et al. (2012) em solo contaminado, após 16h de remediação eletrocinética, obteve como melhores resultados redução de 33,3% de Zinco, 43,52% de Níquel e 30,29% de Cobre no solo original. Nos experimentos foram aplicados campos de 1V/cm, 2V/cm e 5V/cm no solo. O maior gradiente de potencial (5V/cm) aumentou a velocidade de migração e obtiveram o melhor resultado de remoção. Durante o processo, o solo foi mantido úmido bombeando-se continuamente água deionizada e extraindo-se o católito numa recirculação do tanque de solução por meio de uma bomba peristáltica. O pH do católito foi mantido entre 2,21 a 2,86 por adição de solução 1,0 M HNO₃ continuamente.

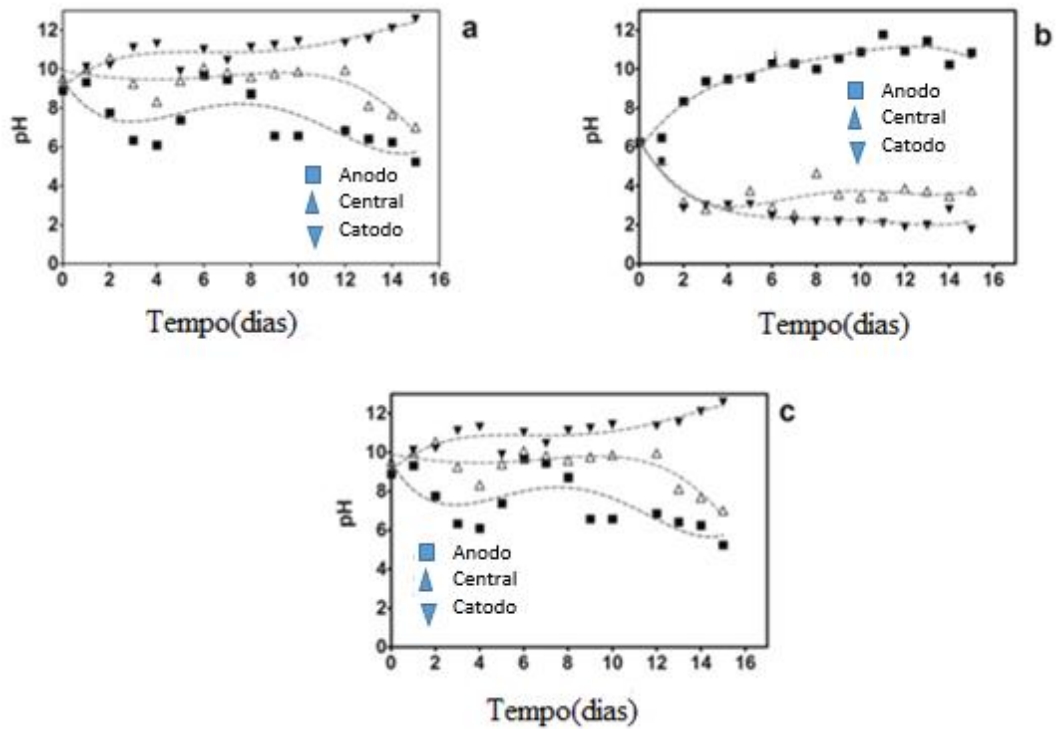
No estudo realizado por Santos et al. (2014), o material a ser remediado foi o Diesel. O anodo e o catodo utilizado foi o Titânio revestido de Irídio e Rutênio e a densidade de corrente aplicada foi de 2A/cm². A FIGURA 12, mostra os níveis de remoção nos reservatórios anódico, central e catódico para os diferentes eletrólitos. No gráfico “a” utilizou-se hidróxido de sódio como eletrólito suporte. Os níveis de remoção atingidos com esta configuração foram, respectivamente, 48,11%; 48,51% e 73,14%. No Gráfico “b” tem-se como eletrólito de suporte o sulfato de sódio, demonstrando uma remoção de 83,35%, 71,49% e 80,83%. No Gráfico “c” o eletrólito utilizado foi o ácido cítrico, apresentando percentuais de descontaminação de 43,35%, 73,49% e 42,83%. O tempo de processo foi de 15 dias contínuos e observou-se a variação constante de pH (FIGURA 13), determinando a formação de frentes ácidas e básicas no solo durante o processo.

FIGURA 12 - Níveis de Remoção



FONTE: SANTOS et al. (2014, p. 157–162)

FIGURA 13 - FORMAÇÃO DE FRENTES ÁCIDA E BÁSICA PRESENTE NOS EXPERIMENTOS DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA DE SOLOS



FONTE: SANTOS et al. (2014, p. 157–162).

NG (2016), aplicou o processo de remediação eletrocinética para remediação de chumbo, que consistiu em uma lavagem inicial do solo e em seguida o processo de remediação eletrocinética. Neste estudo, foi avaliado o efeito da diferença de potencial elétrico sobre o processo. Os parâmetros de densidade de corrente e campo elétrico utilizados foram 1.6 A/cm^2 e 1 V/cm , respectivamente. A solução de lavagem utilizada teve como base o ácido cítrico e foram examinados três aspectos principais: eficiência de remoção, efluente gerado, e o consumo de energia. Os resultados revelaram que a eficiência de remoção e as interações destes parâmetros foram significativamente positivas. No entanto, o fato indesejável foi a alta geração de efluentes e consumo de energia. A eficiência de remoção foi de 84,14%, de chumbo removido e com a concentração de ácido cítrico de 0,1 M.

2.9 ESTUDOS REALIZADOS DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA PARA SOLOS CONTAMINADOS COM ION CROMO

Alshawabkeh et al. (1999), estudaram alguns aspectos práticos sobre a técnica de remediação eletrocinética. O eletrólito ácido acético possui várias vantagens na utilização por despolarizar os íons OH^- gerados pela reação catódica: (1) A maior parte dos acetatos de metais são altamente solúveis; (2) a concentração dos íons gerados por dissociação do ácido é muito baixa devido ao elevado valor pK_a do ácido acético, e assim, a condutividade elétrica do solo não aumenta drasticamente; (3) é ambientalmente segura e biodegradável; e (4) íons acetato irão impedir a formação de outro sal insolúvel na vizinhança do cátodo, evitando assim o desenvolvimento de uma zona de baixa condutividade elétrica e dissipação de energia excessiva no solo perto do cátodo. Um campo elétrico na ordem de $0,5 \text{ V/cm}$ pode ser usada como uma estimativa inicial para o processo. A intensidade do campo elétrico deve ser selecionada com base nas propriedades do solo, no espaçamento dos eletrodos e nos requisitos de tempo do processo. Os anodos devem ser de materiais quimicamente inertes e eletricamente condutores, tais como: grafite, titânio revestido ou platina, para evitar a dissolução do eletrodo e geração de produtos de corrosão indesejáveis em um ambiente ácido. Qualquer material condutor que não corrói em um ambiente básico pode ser usado como cátodo.

Weng e Yuan (2001) utilizaram diferentes eletrólitos no tratamento do solo contaminado artificialmente com Cromo (III), com intuito de estudar o efeito da variação do eletrólito na descontaminação do íon cromo presente no solo argiloso, observando assim a presença dos fenômenos eletrocinéticos. Nos experimentos foi aplicado um gradiente elétrico constante de

2.5 V/cm durante 7 dias. Os eletrodos utilizados foram de material grafite. Observaram que após 50 horas de processo a densidade da corrente decresceu gradualmente de 0,65 A/cm² para um valor constante de 0,1 A/cm², refletindo um incremento da resistência elétrica. Esse aumento da resistência é reflexo da formação de hidroxidos metálicos na região catódica que, conseqüentemente, fecham os poros no solo argiloso, diminuindo a permeabilidade eletrosmótica e assim contribuindo no retardo do transporte de Cromo (III).

As análises de pH demonstraram variações drásticas no cátodo e no anodo. Com 04 horas de processo e partindo de um pH neutro, observaram que na região anódica o pH decresceu para 1,5 a 2,5 e na catódica o pH elevou-se para 11,5 a 12,5. Esse comportamento foi atribuído as reações de eletrólise da água, com a geração de íons H⁺ no anodo e OH⁻ no cátodo.

Verificaram que o melhor rendimento no processo de descontaminação ocorreu com a utilização de ácido cítrico. Atingiu-se níveis de 257 mg/L de extração (44,2%). Porém o consumo de energia para o processo com esses níveis de descontaminação foi alto.

TABELA 2 - TAXA DE REMOÇÃO DE CROMO III DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DO ELETRÓLITO DE SUPORTE NA DESCONTAMINAÇÃO DE SOLO ARGILOSO.

Teste Nº	Eletrólito	(cm ² V · s ⁻¹)	Cr(III) coletado nos reservatórios (mg)			Total Cr (%)
			Ânodo	Central	Cátodo	
1	0,02 M EDTA	5,2	1,17	176,1	177,3	30,2
2	0,02 M Ácido Cítrico	4,3	1,18	256,3	257,5	44,2
3	M SDS	2,7	1,78	169,7	171,5	29,6
4	Água potável	1,1	5,26	82,4	87,4	15,8

FONTE: WENG; YUAN (2001, p. 282).

Reddy e Chinthamreddy (2003) estudaram a remediação eletrocinética em argilas contaminadas. Para a sua realização as amostras foram contaminadas de três formas diferentes: uma com o íon cromo III, outra com o íon cromo VI e uma terceira com uma combinação dos dois íons cromo III e VI. Em todos os casos foram acrescentados uma quantidade de 250 mg/Kg de íon níquel II e cádmio II, utilizados para simular o resíduo. Aproximadamente 1100 g de solo seco foram utilizados para cada teste. O cloreto de cromo, cromato de potássio, cloreto de níquel e cloreto de cádmio foram utilizados como fontes de Cr (III), Cr (VI), Ni (II) e Cd (II), respectivamente.

Utilizou-se de duas argilas diferentes para observar o fenômeno, uma das argilas foi a caulinita, que possui uma baixa permeabilidade e a outra foi o argilo-mineral argilitico, argilo-

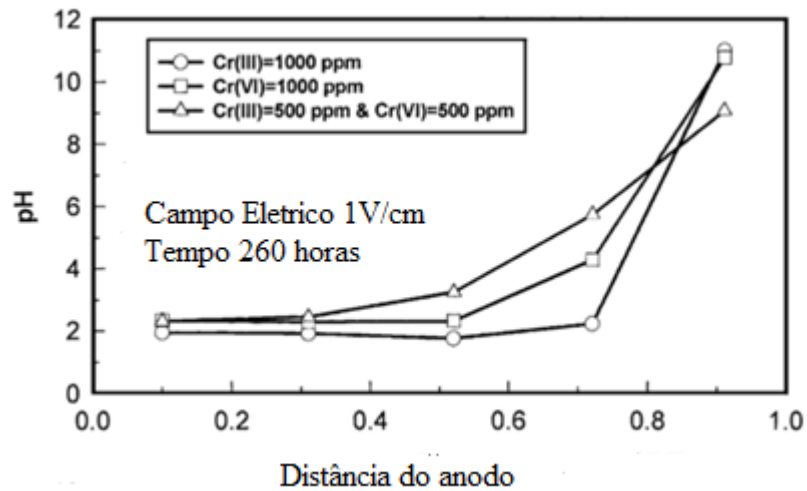
mineral de comum acesso que possui alta permeabilidade. Em ambos os experimentos foi aplicado um gradiente de tensão constante de 1,0V/cm, o eletrólito utilizado foi água potável e o eletrodo de material grafite (REDDY; CHINTHAMREDDY, 2003).

A corrente elétrica em todos os testes inicialmente aumentou de forma abrupta, atingindo um pico e posteriormente decresceu gradualmente até atingir uma estabilidade após 100 horas de processo (estabilizou-se em 0,02 após pico de 0,26 A/cm²). Durante os processos a condutividade elétrica decresceu possivelmente como resultado da diminuição das espécies dissolvidas devido a precipitação. A precipitação foi resultado do alto pH na região próxima ao cátodo. Observou-se que a aplicação de potencial elétrico gerou as reações de eletrólise da água, gerando íons H⁺ no anodo e OH⁻ no cátodo, que, conseqüentemente, ocasionou variações de pH. Nas regiões próximas ao anodo houve redução para valores entre 2,5 a 3,0 e nas regiões próximas ao cátodo ocorreu aumento para valores entre 10 a 12. As variações no pH durante o processo eletrocinético tem profundo efeito na química redox, adsorção-desorção, e precipitação-dissolução; e conseqüentemente, afeta a migração do contaminante (REDDY; CHINTHAMREDDY, 2003).

Os resultados mostraram que a migração do cromo foi mais elevada (86%) quando na presença da caulinita, e sob a forma de Cromo III. Isso deveu-se às características da caulinita que é mais ácida quando comparada a argila mineral, assim, aumentando a solubilidade do Cromo (III) e propiciando condições favoráveis à migração. Na argila típica, o Cromo VI migrou com mais facilidade e não ocorreu a migração do Cromo (III) que, devido às condições mais alcalinas do solo fixou-se em forma de precipitado. O Cromo (VI) aparece na forma de hidrocromato, dicromato e cromato, dependendo do pH e das condições redox. Estes compostos são solúveis e permanecem em solução. Durante a remediação eletrocinética, estes migram em direção ao ânodo. O cromo III sofreu maior interferência catódica, migrando com maior facilidade para o reservatório catódico na forma de complexos hidróxido catiônico de Cromo III, resultando em precipitações no reservatório catódico devido às elevações no pH nessa região (Figura 14).

Devido ao comportamento diferente de migração de Cromo (VI) ou Cromo (III), é essencial conhecer tanto a concentração total de cromo e sua distribuição no Forma de Cromo (VI) e Cromo (III) em solos contaminados, bem como das características do solo, em especial no que se refere a acidez/alcalinidade, antes de começar a remediação eletrocinética.

FIGURA 14 - EVOLUÇÃO DO PH NO RESERVATÓRIO ANÓDICO DURANTE A REMEDIAÇÃO ELETOTRICINÉTICA, COM CORRENTE FIXA E VARIÂNCIA NA CONCENTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES



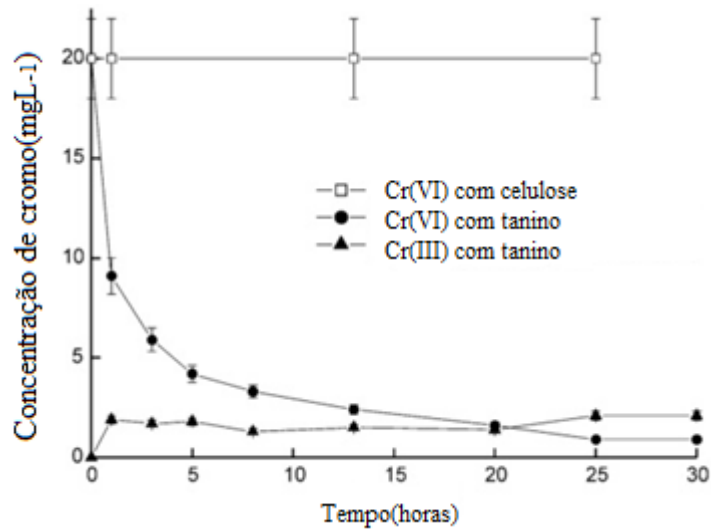
FONTE: REDDY; CHINTHAMREDDY (2003, p. 360).

Sawada et al. (2004), descrevem a remediação eletrocinética de solos como um novo processo de descontaminação através da eletromigração e de espécies químicas aniônicas. O trabalho realizado pelos pesquisadores estuda a remoção de cromo hexavalente em solo para o reservatório anódico com ajuda da força eletromotriz da eletromigração destes ânions. No processo eletrocinético, o adsorvente (tanino) foi usado suportado quimicamente sobre a celulose para ajudar na remoção do contaminante. Como eletrodo foi utilizado uma malha de Pb-Ti e como eletrólito de suporte foi utilizada uma solução tampão ($\text{NaH}_2\text{P}_4/\text{NaOH}$, 0,1M e pH 6). Em todos os ensaios foi aplicado gradiente elétrico constante de 2.0 V/cm durante 14 horas.

O pH do reservatório anódico apresentou características ácidas devido a eletrólise da água. Porém, para mantê-lo constante, foram adicionadas alíquotas de solução alcalina durante o processo. A vantagem do controle do pH é promover a redução do cromo hexavalente para cromo trivalente, ainda adsorvido no solo contaminado (SAWADA et al., 2004).

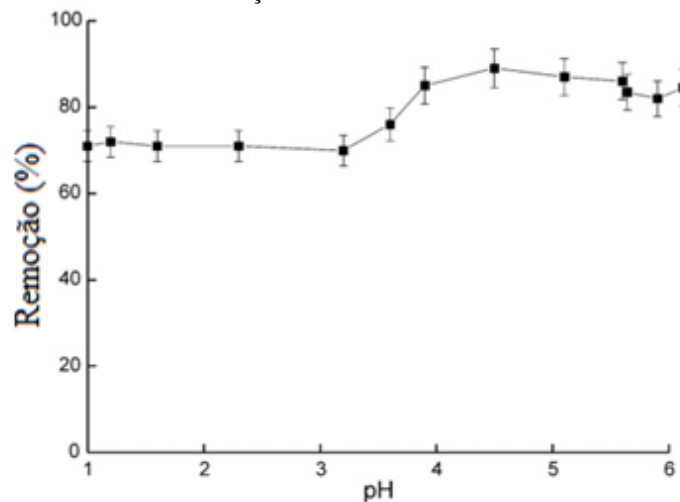
No desenvolvimento da remediação, avaliou-se o processo de remoção dos íons cromo do solo com o auxílio do tanino suportado em celulose. Para esta avaliação foi monitorado o pH e realizou-se análises de concentração de cromo (Cromo III e Cromo VI) adsorvido pelo tanino (FIGURA 15) e da taxa de remoção do cromo no solo contaminado (FIGURA 16).

FIGURA 15 - CONCENTRAÇÃO DE CROMATOS EXTRAÍDOS DO MEIO CONTAMINADO, COM AUXÍLIO DE TANINO SUPORTADO EM CELULOSE.



FONTE: SAWADA et al. (2004, p. 486).

FIGURA 16 - TAXA DE REMOÇÃO DE CROMATOS DO SOLO CONTAMINADO



FONTE: SAWADA et al. (2004, p. 486).

Yuan e Weng (2006) utilizaram amostras da lama residual industrial, derivada de rejeito mineral para submissão a processo eletrocinético. O procedimento visou a remoção de metais pesados presentes nesse tipo de resíduo, principalmente na remoção de cromo, cobre, ferro, chumbo, níquel e zinco. O processo foi realizado sobre um gradiente constante de 1.25 V/cm, alternando-se o eletrólito de suporte para avaliar a eficiência da remoção. Os eletrólitos utilizados foram água potável (TW) o qual foi descrito como EK-TW, dodecilssulfato de sódio (SDS) descrito como EK-SDS (na concentração de 0,024M) e ácido cítrico (CA) definido como

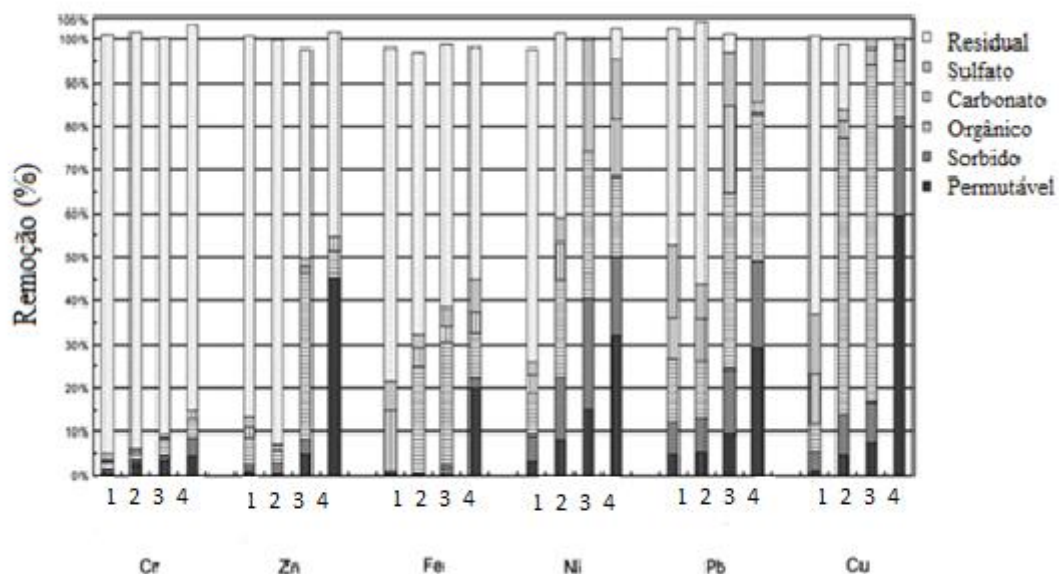
EK-CA (com concentração de 0,4M). Como eletrodos foram utilizados hastes de grafite. A duração dos experimentos foram fixados em 5 dias. (YUAN; WENG, 2006).

Observou-se que nos experimentos com água potável e SDS, o pH na região catódica elevou-se para valores entre 9,8 – 12, enquanto que para o ácido cítrico o pH situou-se na faixa de 2,0 – 2,5. As variações ocorridas com os eletrólitos água e SDS, deveram-se às reações de eletrólise da água. Já a manutenção de pH baixo no sistema com ácido cítrico, ocorreu devido a força acidificante do eletrólito, o que inibe a precipitação dos metais e as reações de dissolução tornam-se dominantes (YUAN; WENG, 2006).

Relativamente a densidade da corrente em função do tempo, observou-se decréscimo em todos os experimentos. No experimento EK-TW a densidade caiu de uma posição inicial de 1,4 A/cm² para 0,32 A/cm². Para os experimentos EK-SDS e EK-CA, as densidades caíram de 1,5 e 1,8 A/cm², respectivamente, para 0,36 A/cm². Possivelmente, estes decréscimos ocorreram devido ao entupimento dos poros em razão da precipitação de óxidos metálicos (YUAN; WENG, 2006).

Os níveis de remoção considerando os diferentes eletrólitos EK-TW(2), EK-SDS(3) E EK-CA (4) foram, respectivamente, 11,2 – 60%, 37,2 – 76,5% e 43,4 – 78%. Os resultados das análises de extração sequencial revelaram as formas de ligação dos metais pesados com a lama, e demonstraram que o processo de extração é diretamente dependente do eletrólito utilizado no processo (FIGURA 17).

FIGURA 17 - COMPOSIÇÃO/REMOÇÃO DOS METAIS PESADOS EM CADA AMOSTRA DE LAMA INDUSTRIAL.

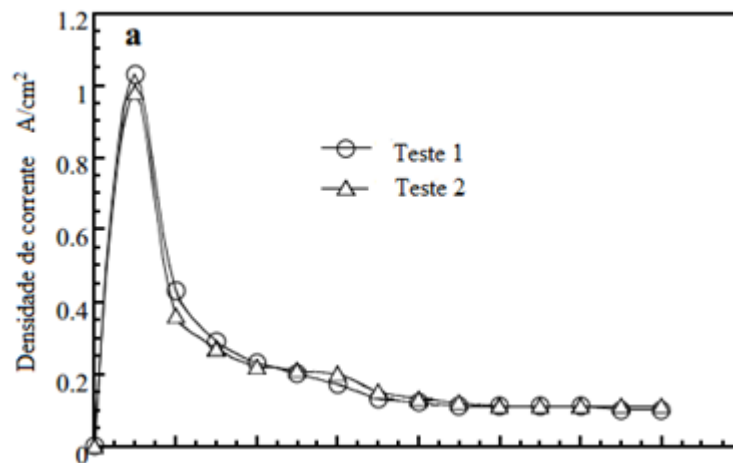


Fonte: YUAN; WENG (2006, p. 94).

Weng et al. (2009) realizaram testes em escala piloto para avaliar a eficácia para remediar uma caulinita contaminada com Cromo (VI). Os parâmetros de processo utilizados foram gradiente elétrico constante de 1V/cm, eletrodos de grafite, eletrólito água potável e 14 dias de remediação. Foram obtidos 75% de eficiência total de remoção de Cromo (VI).

Observou-se nos experimentos que a densidade da corrente elétrica sofreu um abrupto acréscimo no primeiro dia de processo, apresentando gradual decréscimo nos sete dias posteriores, estabilizando-se após o 8º dia. A razão para o elevado acréscimo no 1º dia é atribuído principalmente a alta concentração de íons presentes no fluido dos poros do solo. Inicialmente, a eletrólise da água que ocorre na região anódica (geração dos íons H^+) baixa o pH. Quando esta frente ácida avança na direção do cátodo, mais espécies iônicas são dissolvidas no solo, inclusive as presentes nos fluidos dos poros. Esta alta concentração iônica resultante aumenta a corrente que passa através do solo. A diminuição acentuada da corrente com o passar do tempo, reflete a resistência elétrica total resultante da formação de precipitados na região catódica, conforme pode ser verificado na FIGURA 18.

FIGURA 18 - DENSIDADE DE CORRENTE



FONTE: WENG et al. (2009).

Saeedi e Moradi (2012), estudaram a eficácia da utilização de EDTA e soluções de ácido acético como eletrólitos alternativos na remediação eletrocinética de argila contaminada com Cromo (VI). Em três experimentos foi utilizado uma barreira reativa adjacente ao ânodo.

Foram utilizadas soluções de EDTA 0,1 M e ácido acético 1 M para investigar o efeito de ambos sobre o sistema eletrocinético. O solo foi contaminado a 300 ppm de Cromo (VI). Aplicou-se 1 V / cm de campo durante 72 h. Foram utilizados como eletrodos aço inoxidável perfurado. Nos estudos realizados, verificou-se que uma barreira reativa permeável poderia melhorar a eficiência de remediação de Cromo(VI) e reduzir o consumo de energia elétrica. Resultados mostraram que o ácido acético como eletrólito contribuiu com a redução de Cromo

(VI) para Cromo (III), enquanto a aplicação de EDTA como eletrólito, levou mais remoção de cromo. Com a instalação da barreira reativa, a redução do cromo apresentou aumento significativo (TABELA 3).

TABELA 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Teste	Redução (%)	Qtde horas	Católito	Anólito	Barreira reativa	Campo elétrico (V/cm)
1	48,75	72	água destilada	água destilada	não	1
2	58,09	72	ácido acético 1M	água destilada	não	1
3	45,97	72	EDTA 0,1M	água destilada	não	1
4	58,86	72	água destilada	água destilada	sim	1
5	72,75	72	ácido acético 1M	água destilada	sim	1
6	63,75	72	EDTA 0,1M	água destilada	sim	1

FONTE: SAEEDI; MORADI (2012, p.39-50)

Verificou-se em todos os testes que houve variação na corrente elétrica, esta variação foi maior nas primeiras 30 horas, estabilizando-se posteriormente. A redução da corrente elétrica através do solo deveu-se ao incremento da resistência em razão da precipitação de íons como produtos insolúveis, particularmente em regiões próximas aos eletrodos. Os resultados dos testes 2, 3, 5 e 6 confirmam que ambos, EDTA e ácido acético melhoram as condições para passagem de corrente através do solo, com impactos positivos na migração dos contaminantes.

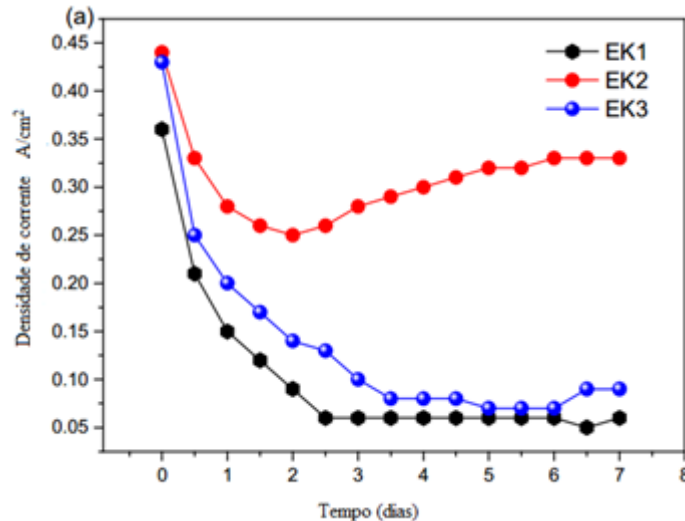
Saeedi e Morad (2012), demonstraram que o ácido acético 1M aumentou a eficiência de remoção de cromo e tamponamento de solos. O ácido acético neste caso, ajuda formar complexos com o íon hidroxila e, portanto, a manter o pH na região catódica baixo, possibilitando assim condições para mobilização dos ions Cromo (III) em direção ao catodo. O decréscimo do pH no solo é dependente da quantidade de ácido gerado no anodo e de sua capacidade tampão. A capacidade tampão de um solo será de grande influência no processo, pois mesmo que o solo se equilibre quimicamente (troca catiônica e hidrólise) o pH se manterá constante.

Suzuki et al. (2014), estudaram a remediação eletrocinética, utilizando a magnetita (Fe_3O_4) como barreira reativa permeável para remoção de Cromo (VI) de caulinita contaminada. O pH não foi controlado e ao final do processo a medição registrou um pH de 11. O campo elétrico utilizado foi de 1V/cm e 120 horas de tempo de remediação. A eficiência de remoção do cromo VI foi de 50%.

FU et al., (2017) realizaram estudo de remediação eletrocinética de solo industrial contaminado por cromo (III) e (VI). Avaliaram a utilização de três eletrólitos: água (EK1) ácido

cítrico 0,1M (EK2) e ácido poliaspártico diluído a 1%(EK3). Todos os experimentos foram conduzidos em um reator com campo elétrico constante de 2V/ cm, durante 7 dias. Foram utilizados eletrodos de aço inoxidável. Observou-se decréscimo na densidade de corrente elétrica nos três experimentos, entretanto, no eletrólito com ácido cítrico o decréscimo foi bem menor, conforme FIGURA 19.

FIGURA 19 - VARIAÇÃO DENSIDADE DE CORRENTE



FONTE: FU et al. (2017)

As diferenças de magnitude de corrente elétrica dos três grupos e as alterações ocorridas, são atribuídas principalmente a variações na capacidade de condutividade e na habilidade de extração dos íons metálicos. A corrente elétrica é altamente relacionada a concentração de íons móveis no solo, o decréscimo da corrente com o decorrer do tempo pode ter sido causado pela diminuição dos íons metálicos, que pode também indicar a migração e remoção dos metais.

Os resultados experimentais mostraram que a energia elétrica foi desperdiçada devido ao efeito de aquecimento do solo e das reações de eletrólise da água durante o processo de remediação. Abaixo, na TABELA 4, são apresentados os resultados de eficiência de remoção:

TABELA 4 - RESULTADOS EXPERIMENTOS ELETROKINÉTICOS

Experimento	Eletrólito	Eficiência de remoção (%)
EK1	sem eletrólito	37,45
EK2	ácido cítrico	94,27
EK3	ácido poliaspártico	93,28

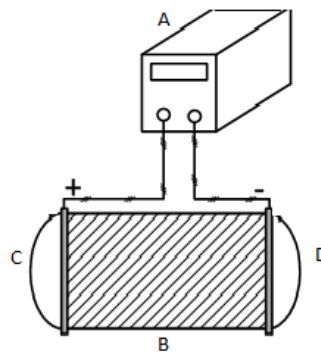
FONTE: FU et al. (2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

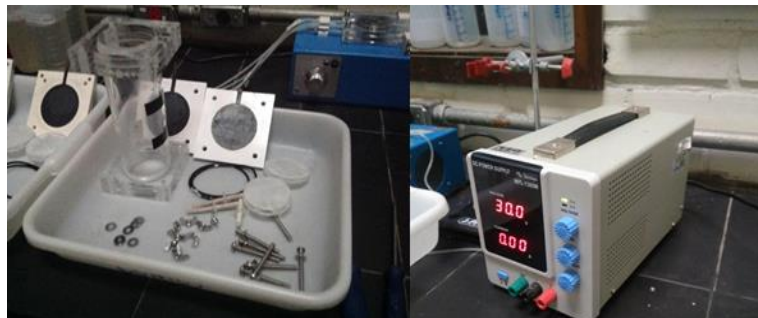
A remediação eletrocinética pode ser estudada em um reator cilíndrico, segundo modelo inicial proposto por Yeung et al. (1997) e já usado nos laboratórios do GEA desde 2004 para tratamento de solos e de catalisadores. A Figura 20 apresenta uma vista esquemática da unidade experimental usada no estudo, a qual é composta por: câmara circular (reator) construída em acrílico transparente, possuindo 9,5 cm de diâmetro interno e 22 cm de comprimento (B), na qual é colocado o solo contaminado com cromo. Esta câmara possui aberturas nas extremidades para encaixe das bases que contém os eletrodos (C e D). O reator é preenchido com o material a ser tratado e é imerso em um eletrólito. Nas extremidades do reator são posicionados eletrodos para permitir a aplicação de potencial. Os eletrodos possuem uma haste que será conectada ao retificador de corrente e potencial. Na FIGURA 21 é possível visualizar os componentes da unidade experimental e na FIGURA 22 a unidade experimental montada.

FIGURA 20 - ESQUEMA UNIDADE EXPERIMENTAL



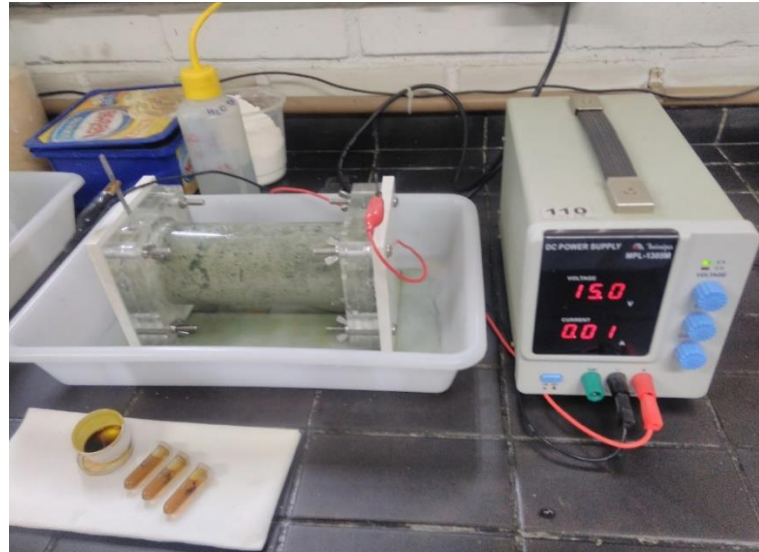
Fonte: Adaptado VALT (2012)

FIGURA 21 - COMPONENTES DA UNIDADE EXPERIMENTAL



FONTE: A Autora (2014)

FIGURA 22 - UNIDADE EXPERIMENTAL

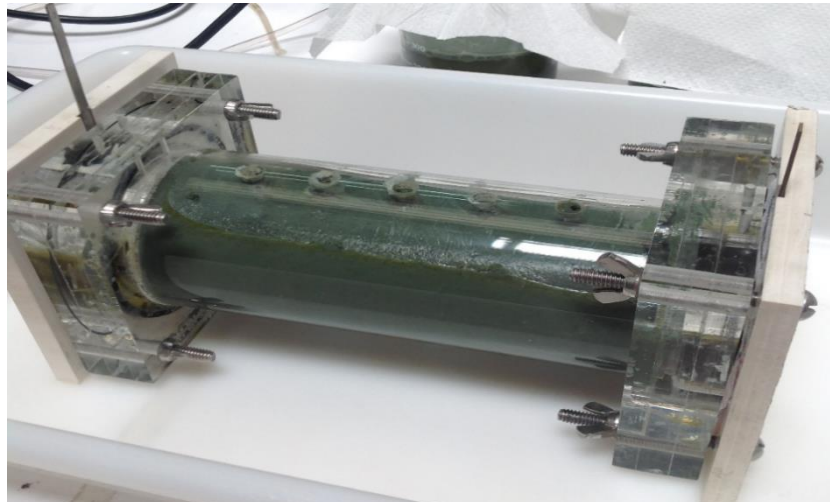


FONTE: A Autora (2014)

3.1.1 Reator

O reator eletrocinético (Figura 23), utilizado neste trabalho é baseado no modelo proposto por Yeung et al. (1997), tendo sido utilizado nos trabalhos de Baptista (2005), Crepilive (2008), Valt (2012), Leonel (2016) e Godoi (2016).

FIGURA 23 - REATOR ELETROCINÉTICO



FONTE: A Autora (2014)

3.1.2 Eletrólito

Neste trabalho optou-se pelo eletrólito ácido acético 0,1M. Este eletrólito tem-se mostrado relevante, conforme comentado por Alshwabkeh et al. (1999). Este valor de

concentração de ácido acético é dez vezes menor que o utilizado no trabalho de Saeedi et al. (2012). Tal concentração foi utilizada a fim de manter a densidade da corrente elétrica mais próxima de zero, com o intuito de se evitar as reações de eletrólise da água nas regiões próximas aos eletrodos. O pH da solução preparada é de 2,6. O solo contaminado inicialmente apresentou um pH de 3,0.

3.1.3 Corrente Elétrica

A corrente elétrica inicialmente aplicada foi de 0,01 A/ cm², com a finalidade de realizar o processo de remediação eletrocinética somente com a ação de campo elétrico, evitando-se assim a ocorrência das reações de eletrólise da água.

3.1.4 Eletrodos

No reator eletrocinético são necessários dois eletrodos, um catodo e um anodo. Como catodo foi utilizado um eletrodo de inox 304 e como anodo foi utilizado eletrodo de Titânio/Rutênio-Irídio produzido pela DENORA, Titânio de 2 mm, recoberto com Iridio e Rutenio, conhecido pelo nome comercial DSA (Anodo dimensionalmente estável). Estes eletrodos foram selecionados para minimizar perdas causadas por distribuições não homogêneas de corrente, queda de potencial e reações paralelas, de modo que grande parte da energia fornecida ao sistema seja realmente utilizada nas reações de interesse, conforme estudos realizados pelo Grupo de Eletroquímica Aplicada UFPR (VALT, 2010; GODOI, 2015; DENIZ, 2015)

3.1.5 Material a ser remediado (solo galvânico)

Para o desenvolvimento do trabalho foi preparada a amostra do solo contaminado com lodo galvânico para simular as condições de um solo contaminado por processo de cromo duro. O material a ser remediado foi preparado com uma mistura de areia, lodo galvânico e caulinita na seguinte proporção: 1372 g de areia, 392 g de caulinita e 196 g de lodo, totalizando 1960g que é a capacidade do compartimento do reator em estudo. (Esta mistura busca simular um solo contaminado de campo). Abaixo na tabela 5 é apresentado a quantidade de óxido de cromo III e cromo III.

TABELA 5 - QUANTIDADE DE CROMO - SOLO CONTAMINADO

Material	Quantidade
Cr (III)	129,16g
Cr ₂ O ₃	9,89%

FONTE: LAMIR (2014)

3.1.5.1 Lodo Galvânico

O lodo galvânico é um material sólido, porém muitas vezes encontra-se no estado pastoso. Geralmente contém 60 a 70% de água após passar pelo filtro prensa. Sua coloração é variável de acordo com o efluente tratado. Em sua composição estão presentes compostos químicos em diferentes formas: hidróxidos, óxidos hidratados e sais dos metais. Conforme tabela 8, segue a quantidade de cromo do lodo galvânico, oriundo de um processo de cromo duro. O íon cromo encontrado no lodo, conforme análise realizada no laboratório Lamir, está na forma de Cr₂O₃. Na TABELA 6 segue a quantidade de cromo.

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO LODO GALVÂNICO

Composição lodo	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO
%	89,075	0,082	9,405	0,215	0,024	0,009	0,024	0,022	0,024

FONTE: LAMIR (2014)

3.1.5.2 Branco

Considera-se como branco o material preparado para o estudo, solo contaminado, deixado em repouso no reator imerso em eletrólito – ácido acético 0,1M - por 24 horas, sem aplicação de potencial. Na tabela 7 segue o resultado da quantidade de cromo do material.

TABELA 7 - QUANTIDADE DE CROMO – BRANCO

Material	Quantidade
Cr (III)	111,79g
Cr ₂ O ₃	8,56%

FONTE: LAMIR (2014)

3.2 MÉTODOS

Os métodos necessários à execução do estudo de remediação de cromo em solos contaminados por processo de cromo duro, foram empregados de acordo com as etapas a seguir:

- a) planejamento experimental;
- b) preparação e realização dos experimentos;
- c) tratamento dos dados e análise dos resultados.

3.2.1 Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta essencial no desenvolvimento de novos processos e no aprimoramento de processos em utilização. Um planejamento adequado possibilita, além do aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados, a redução de tempos de análise e dos custos envolvidos (MONTGOMERY, 2009).

Devido a inexistência de modelos matemáticos que se adaptem ao sistema e de sua complexidade, optou-se pela utilização de técnicas estatísticas para a obtenção das respostas desejadas como funções empíricas das variáveis escolhidas. A técnica utilizada foi o planejamento estatístico fatorial.

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, em que as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo. Esses delineamentos permitem a avaliação em separado dos efeitos individuais e dos efeitos de interação dos fatores num experimento (MONTGOMERY, 2009).

3.2.1.1 Planejamento fatorial com pontos centrais

Em um planejamento experimental para ajustar um modelo de segunda ordem, quando se está interessado em detectar curvatura na função resposta, utiliza-se de um planejamento em 3 níveis. Sendo que, o modelo de regressão é dado pela equação (5) (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (5)$$

Sendo, $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{12}, \beta_{11}, \beta_{22}$ representam os coeficientes do polinômio; x_1 e x_2 são os fatores experimentais; e ε é o erro experimental.

O planejamento 2^k com pontos centrais consiste em adicionar um ponto de experimentação no nível x_0 (0,0) intermediário aos níveis (-1, +1), para os fatores x_j ($i = 1, 2, k$). Nesse caso, assume-se que os k fatores sejam quantitativos. Segundo Montgomery (1991), os pontos centrais são utilizados para conservar a linearidade dos efeitos provocados pelos fatores no experimento, assim como, para se estimar os erros experimentais, sem influenciar os efeitos produzidos pelos fatores nas respostas.

A mesma equação pode ser escrita na forma matricial como:

$$\underline{Y} = X \cdot \underline{\beta} + \underline{\varepsilon} \quad (6)$$

Sendo,

Y o vetor das respostas;

β o vetor dos coeficientes;

X a matriz das variáveis; e ε o vetor do erro aleatório.

Para a obtenção da matriz dos coeficientes será utilizado o método dos mínimos quadrados, a significância dos coeficientes será avaliada mediante os testes t e F da ANOVA (técnica estatística de análise de variância) e a significância do ajuste pelo coeficiente de correlação múltipla (R^2).

3.2.1.2 Variáveis

Para este trabalho foram selecionados dois fatores (variáveis) para avaliar a influência na remoção do cromo. Esses fatores foram:

- a) Tempo de remediação (h);
- b) Campo elétrico aplicado (V/cm).

Todas as variáveis devem estar codificadas de acordo com a técnica do planejamento fatorial 2^k com pontos centrais. Os valores referentes aos níveis -1, 0 e 1 estão codificados na TABELA 8.

Geralmente, recomenda-se utilizar de dois a cinco pontos centrais (CALADO; MONTGOMERY, 2003) ao planejamento. Neste trabalho utilizou-se dois pontos centrais.

TABELA 8 - VARIÁVEIS CODIFICADAS

Variável	-1	0	1
Tempo(h)	24	48	72
Campo Elétrico(V/cm)	0,45	0,91	1,36

FONTE: A Autora (2017).

A matriz de planejamento, descrita na TABELA 9, foi obtida com a utilização do software *Statistica* 13.

TABELA 9 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO CODIFICADA

Corrida experimental	Tempo	Campo
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0

FONTE: A Autora (2017).

Cada linha da matriz de planejamento corresponde a uma corrida experimental que deve ser realizada para obtenção da matriz resposta (Y).

3.2.2 Preparação e realização dos experimentos

Para a realização de cada corrida experimental foram feitas as seguintes etapas:

- Foram introduzidos 1960 g de solo contaminado no reator. Os compartimentos anódicos e catódicos (câmaras laterais) foram cheios com eletrólito de ácido acético 0,1M (500ml).
- Os elétrodos foram posicionados nas câmaras laterais, o polo positivo da fonte ao eletrodo de Titânio / Rutênio e Irídio (ânodo) e o polo negativo da fonte ao eletrodo de inox 304 (cátodo). Ambos conectados a uma fonte de energia através de pinças.
- Durante o processo, uma diferença de potencial foi aplicada nos eletrodos para dar início ao processo de descontaminação do solo, gerando um campo elétrico e permitindo a ocorrência dos fenômenos eletrocinéticos no reator. O campo elétrico, em simetria cilíndrica ou axial, é utilizada a Lei de Gauss que é válida para qualquer situação, com campo uniforme, ou não, e para qualquer tipo de superfície fechada, também denominada superfície Gaussiana. Por argumentos de

simetria, é fácil chegar à conclusão de que o campo de uma carga puntiforme deve ter simetria esférica, isto é, o valor do campo é o mesmo para qualquer ponto sobre uma esfera. Mais do que isso, o campo deve ser normal a esta esfera. Portanto, a melhor Gaussiana para calcular o campo a uma distância A de uma carga puntiforme é uma esfera de raio r (FEYNMAN, 2008).

No sistema internacional de unidades, o campo elétrico pode ser expresso newton por coulomb (N/C) ou volt por metro (V/m). A unidade recomendada é o volt por metro (ou cm), isto é 1 V/m é a intensidade de um campo elétrico uniforme tal que a diferença de potencial entre duas superfícies equipotenciais separadas de 1 m, é 1 V (FEYNMAN, 2008).

Portanto, o gradiente de campo elétrico (E) aplicado é dado pela equação 7:

$$E = \frac{V}{L} \quad (7)$$

Onde:

V = potencial elétrico aplicado

L = distância entre os eletrodos

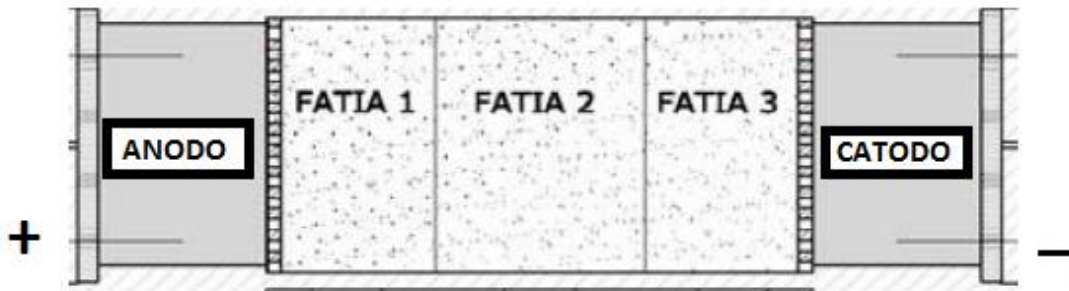
O campo elétrico foi ajustado através de uma fonte de alimentação e mantida fixa para controlar o potencial.

Foram realizados ensaios variando-se o campo elétrico, com os valores de 0,45 V/cm (potencial de 10V dividido pela distância entre eletrodos 22cm), 0,91 V/cm (potencial de 20V dividido pela distância entre eletrodos 22cm) e 1.36 V/cm (potencial de 30V dividido pela distância entre eletrodos 22cm). As experiências foram realizadas nos períodos de 24, 48 e 72 horas. O pH permaneceu controlado entre 2,5-3,2.

A corrente elétrica (I) gerada foi medida em todas as corridas experimentais.

Quando terminado o ensaio, o solo foi dividido em 3 fatias de aproximadamente 7 cm cada, como se pode ver na figura 24, uma próxima ao anodo (fatia 1), uma fatia central (fatia 2) e outra próxima ao catodo (fatia 3). Monitorou-se igualmente o potencial da célula e o pH do solo.

FIGURA 24 - FATIAS DO SOLO



FONTE: A Autora (2016)

3.2.2.1 Determinação da concentração de cromo

3.2.2.1.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A determinação da composição química do solo foi feita através da análise de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) no Laboratório LAMIR- UFPR, em aparelho da marca Philips, modelo PW 2400.

Para realizar a análise procedeu-se à preparação de pastilhas dos solos através da moagem de uma pequena quantidade do solo.

A partir do solo em pó, foi pesado 10 g e realizada a leitura da radiação fluorescente emitida após excitação com radiação eletromagnética de alta frequência.

3.2.3 Tratamento dos dados e análise dos resultados

A partir dos percentuais de cromo determinados experimentalmente para todas as seis condições operacionais, juntamente com os tempos de operação, campo elétrico e resultados de remediação obtidos, realizou-se o tratamento dos dados por meio de cálculo de eficiência da remoção, análise estatística e cálculo de consumo energético.

3.2.3.1 Cálculo da eficiência da remoção

Os resultados de concentração final obtidos foram utilizados para calcular eficiência de remoção, utilizando-se a equação 8.

$$R = \frac{(C_i - C_f) \times 100}{C_i} \quad (8)$$

Sendo:

R = eficiência de remoção do íon (%);

C_i = concentração inicial do íon (%);

C_f = Concentração final do íon, no respectivo tempo / campo elétrico da matriz de planejamento (%).

3.2.3.2 Análise Estatística

3.2.3.2.1 Estimativa dos Parâmetros dos Modelos Matemáticos

O tratamento dos dados experimentais consiste na estimação do vetor β da equação de ajuste proposta e avaliação da sua significância estatística, bem como a qualidade do ajuste.

Para estimar os coeficientes (vetor β) dos polinômios de primeira e segunda ordem aplicou-se o método dos mínimos quadrados ordinários (NETO et al., 1996; GALDÁMEZ, 2002).

A técnica estatística de análise de variância (ANOVA) foi utilizada para testar a hipótese nula de que os parâmetros sejam nulos, ou seja,

H₀: $\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$, contra a hipótese alternativa de que pelo menos um dos coeficientes seja diferente de zero. Para isto fez-se um teste F na ANOVA. A significância de cada coeficiente é dada pelo valor-p em um teste de estatística f.

E, finalmente, a qualidade do ajuste é dada pelo coeficiente de determinação R².

3.2.3.2.2 Métodos do mínimos quadrados

O método de mínimos quadrados ordinários é usado na regressão para estimar os coeficientes ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$) dos polinômios usados na modelagem da resposta (otimização), de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja o mínimo possível. Qualquer um dos modelos matemáticos pode ser tratado matricialmente. O procedimento é baseado nos conceitos apresentados pela literatura de projetos experimentais (GALDÁMEZ, 2002; KAMINARI, 2002).

3.2.3.2.3 Análise da Variância (ANOVA)

O método da Análise da Variância é utilizado para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, a hipótese investigada para o fenômeno.

O objetivo desta técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema (GALDÁMEZ, 2002).

O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum: todas as suas previsões (ou predições) coincidiriam com os resultados observados (NETO et al., 1996).

3.2.3.3 Cálculo do Custo energético

A aplicabilidade de qualquer tecnologia de remediação não está apenas relacionada à eficiência dos processos no que diz respeito à remoção e degradação de contaminantes, mas também aos custos envolvidos. Porém, a quantificação precisa dos custos está associada a diversos fatores que são variáveis de acordo com o tipo de projeto - características do solo, grau de contaminação e custos do tratamento dos efluentes gerados e custos de materiais. A potência total consumida está diretamente relacionada ao tempo requerido para a migração dos contaminantes até que sejam alcançados os níveis de contaminação desejados ou a total limpeza do solo.

O cálculo do consumo energético para os sistemas de remediação eletrocinética seguem de acordo com as seguintes etapas:

- a) Cálculo da potência do Reator

$$P = V \times I \quad (9)$$

Onde:

P é a Potência aplicada no reator (W) e V é a voltagem referente ao potencial aplicado (V) e I é a corrente que passa pelo reator (A)

b) Cálculo do consumo energético

$$E = P \times T \quad (10)$$

Onde:

E é o consumo energético (Wh); P é a potência calculada (W) e T é o tempo de remediação (h).

c) Cálculo do custo energético

$$CE = \frac{E \times Tm}{1000 \ m} \quad (11)$$

Onde:

CE é o custo energético (R\$/Kg); E é o consumo energético calculado (Wh); Tm é a tarifa média de fornecimento de energia (R\$/kWh) e m a massa do elemento removido do solo contaminado (kg)

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos após as análises químicas realizadas para a caracterização do solo antes e depois da eletrorremediação.

Com base nesses resultados e de acordo com o método de mínimos quadrados é apresentada, então, a equação empírica ajustada para esses resultados. Essas análises foram baseadas nas respectivas correlações ajustadas e na metodologia da superfície de respostas.

4.1 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO ÍON CROMO

4.1.1 Resultados Obtidos

Neste tópico são apresentados os resultados da aplicação do campo elétrico e diferentes tempos durante os testes. Em todos os experimentos o reator iniciou sua operação com concentração de 9,88% de óxido de cromo III e 129,16g de cromo III.

Os resultados foram obtidos da análise do teor de cromo médio das três fatias, conforme visualizada na FIGURA 25. Para análise dos dados foi utilizado o resultado da fatia central devido ao processo não possuir fluxo e os ions, após migração, concentrarem-se na fatia 3.

FIGURA 25 - SOLO DIVIDIDO EM FATIAS APÓS REMEDIAÇÃO



FONTE: A Autora (2017)

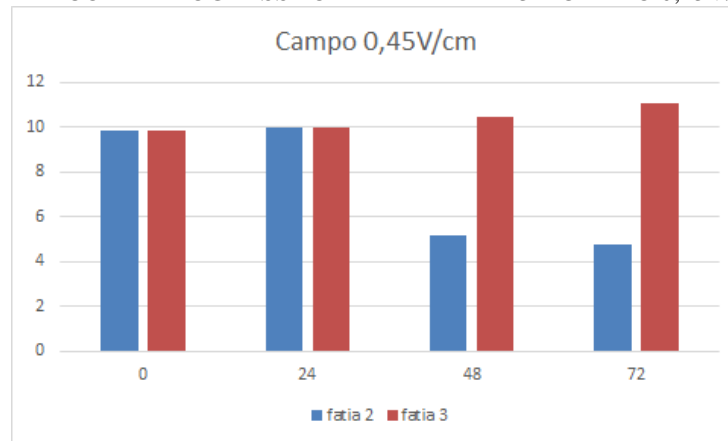
Conforme indicado na FIGURA 25 o ion cromo migra para o catodo (fatia 3), onde se encontra a maior concentração do ion. Isto pode ser verificado na TABELA 10 e nos GRÁFICOS 1, 2 e 3.

TABELA 10 - DISTRIBUIÇÃO DO CROMO NAS FATIAS

	0,45V/cm		0,91V/cm		1,36V/cm	
	Fatia 2 (% Cr ₂ O ₃)	Fatia 3 (% Cr ₂ O ₃)	Fatia 2 (% Cr ₂ O ₃)	Fatia 3 (% Cr ₂ O ₃)	Fatia 2 (% Cr ₂ O ₃)	Fatia 3 (% Cr ₂ O ₃)
24 horas	9,975	9,99	3,7	11,4	2,54	10,35
48 horas	5,19	10,44	0,9	13,6	0,7	14,1
72 horas	4,8	11,1	0,8	13,9	0,6	14,5

FONTE: A AUTORA (2017)

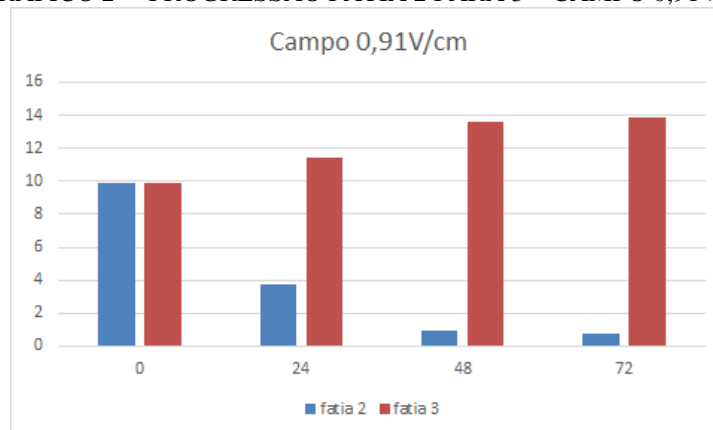
GRÁFICO 1 - PROGRESSÃO FATIA 2 PARA 3 – CAMPO 0,45V/cm



FONTE: A AUTORA (2017)

Como pode ser observado no GRÁFICO 1, há uma tendência de migração dos íons cromo na direção da fatia 2 para a fatia 3.

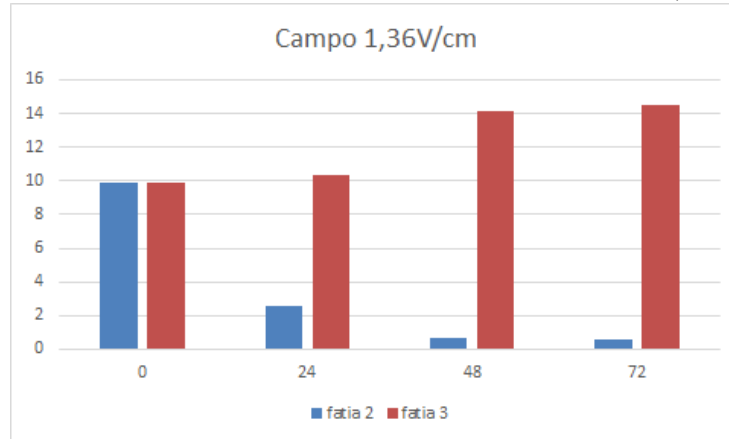
GRÁFICO 2 - PROGRESSÃO FATIA 2 PARA 3 – CAMPO 0,91V/cm



FONTE: A Autora (2017)

Analisando-se o GRÁFICO 2, percebe-se que a migração da fatia 2 para a fatia 3 se faz de forma ainda mais proeminente, caracterizando a maior eficiência da remediação quando altera-se o campo elétrico.

GRÁFICO 3 - PROGRESSÃO FATIA 2 PARA 3 – CAMPO 1,36V/cm



FONTE: A Autora (2017)

O GRÁFICO 3 apresenta a evolução da migração da fatia 2 para a fatia 3, considerando a aplicação de campo elétrico de 1,36 V/cm, ficando ainda mais evidente a relação positiva e direta entre aumento de campo elétrico aplicado e percentual de transferência dos íons cromo da fatia 2 para a fatia 3.

Na TABELA 11 pode ser observado os resultados da eficiência de remoção da fatia central, resultantes das médias aritméticas dos testes em duplicata, procedimento fundamental para a aplicação das análises estatísticas.

TABELA 11 - RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO PARA O ÍON CROMO

Corrida experimental	Tempo (h)	Campo (V/cm)	Remediação (%)
1	24	0,45	0,00
2	72	0,45	54,66
3	24	1,36	74,29
4	72	1,36	94,00
5	48	0,91	90,90
6	48	0,91	92,00

FONTE: A AUTORA (2017)

Os melhores resultados obtidos para a taxa de remoção estão todos na faixa de 90,9 - 94%, com campo elétrico de 0,91 e 1,36V/cm (corrida experimental 4, 5 e 6, respectivamente),

indicando que esses processos se mostraram eficientes. As taxas de menor remoção foram de 0 a 54,66% com campo de 0,45V/cm (corrida experimental 1 e 2, respectivamente).

Os resultados de remoção ratificam a idéia de que a migração é dependente do potencial do campo elétrico, conforme apresentado pela fórmula da migração (equação 3). A densidade de corrente medida durante os experimentos praticamente não sofreu alteração, mantendo-se na escala de 0,01 a 0,02 A/cm², o que pode evidenciar a não formação das reações paralelas. Conforme os estudos de Wen e Yuan (2001), Yuan e Weng (2006), Saeedi e Moradi (2012) e principalmente Reddy e Chinthanneddy (2003) e Weng et al. (2009) ocorreram alterações consideráveis na densidade da corrente à medida que os testes eram desonvolvidos. Em todas estas pesquisas as alterações foram relacionadas a geração da eletrólise da água que, em alguns experimentos (Reddy e Chinthanneddy (2003) e Weng et al. (2009), foi identificado que a geração dos íons H⁺ e OH⁻ aumentaram abruptamente a densidade da corrente, com gradual decréscimo em razão da formação de precipitados de hidróxidos de metais.

4.1.2 Ajuste da eficiência de remoção como função das variáveis

Utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados foram estimados os coeficientes para a equação 12 conforme abaixo:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 C + \beta_{12} CT \quad (12)$$

Sendo,

Y - a quantidade removida de cromo (%);

T - tempo de remediação; e

C - campo elétrico aplicado e

β - os coeficientes.

Os coeficientes obtidos (β), bem como os respectivos erros-padrão, testes t de *Student* e níveis de significância foram obtidos por um software estatístico e encontram-se na TABELA 12.

TABELA 12 - COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO

Coeficiente	Variável relacionada	Valor Estimado	Desvio Padrão	t de student	Valor p
β_0		67,64167	0,317543	213,0160	0,002989
β_1	T(tempo)	18,59250	0,388909	47,8068	0,013315
β_2	C(campo)	28,40750	0,388909	73,0441	0,008715
β_{12}	TC (tempo e campo)	-8,73750	0,388909	-22,4667	0,028317

FONTE: A Autora (2017)

Para os cálculos adotou-se um nível de significância de 10%. De acordo com a literatura, os valores mais comuns de significância são de 10%, 5%, 1% e 0,1%, porém, em geral, considera-se um bom nível de significância valores entre 0,1% até 10% (MONTGOMERY, 2009).

Observou-se que os coeficientes β_0 , β_1 , β_2 , e β_{12} , apresentaram níveis de significância menores que 10%. Isto quer dizer que são estatisticamente significativos. Logo, estes coeficientes foram mantidos na Equação 13.

Assim, a equação empírica que relaciona eficiência de remoção do íon cromo às variáveis estudadas tem a seguinte forma:

$$R = 67,64 + 18,59T + 28,4075E - 8,73TC \quad (13)$$

A TABELA 13 traz o quadro de análise de variância para o ajuste da equação 13, juntamente com o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) e os valores calculados (F_c) e tabelado (F_t) da distribuição F para um nível de significância de 10% do modelo. Esses resultados foram obtidos por um software estatístico (*Statística 13*).

TABELA 13 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA EQUAÇÃO

Fonte de Alimentação	Soma quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	4916,04	3	4916,04	5,778
Resíduo	1701,51	2	850,75	
TOTAL	6616,15	5		

FONTE: A Autora (2017)

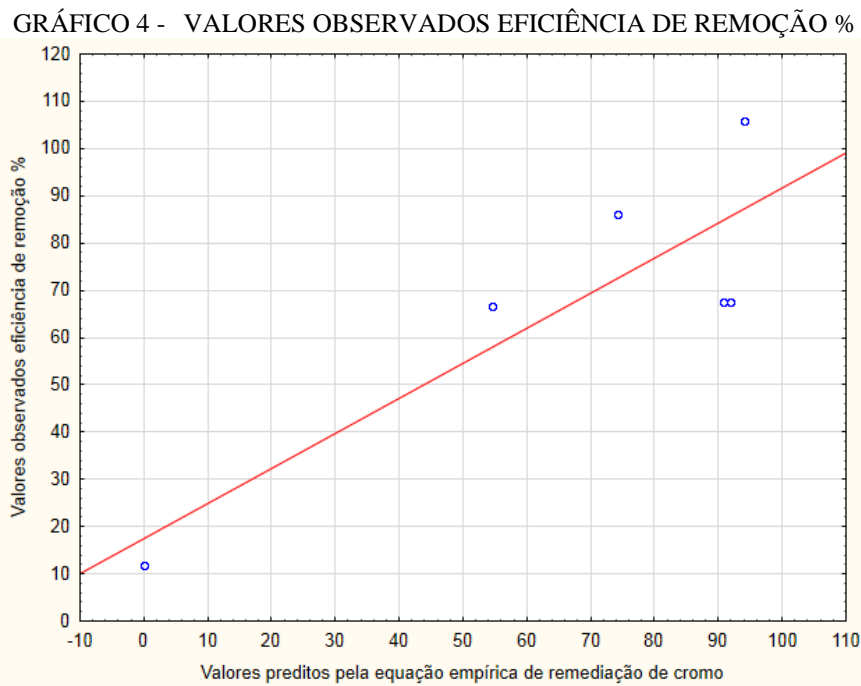
- Coeficiente de correlação múltipla (R^2) = 0,74292

R^2 é a proporção de variação da variável dependente Y (a média dos valores observados para a variável dependente) que é explicada pelo modelo.

- Valor de F tabelado ($F(90\%; 3,2) = 5,46$ (ANEXO 1)

O teste F tem como objetivo, testar a significância da regressão. É possível verificar se as variâncias das populações a que pertencem estas amostras podem ser consideradas iguais com nível de confiança desejado. A tabela da distribuição F de *Snedecor* que especifica valores exigidos para alcançar um nível de significância de 10% é fornecida no ANEXO 1. Para determinar se um valor F está suficientemente grande (estatisticamente significativo), três aspectos dos dados devem ser considerados: o nível de significância necessário, os graus de liberdade associados à variância do numerador e os graus de liberdade associados à variância do denominador (MONTGOMERY, 2009).

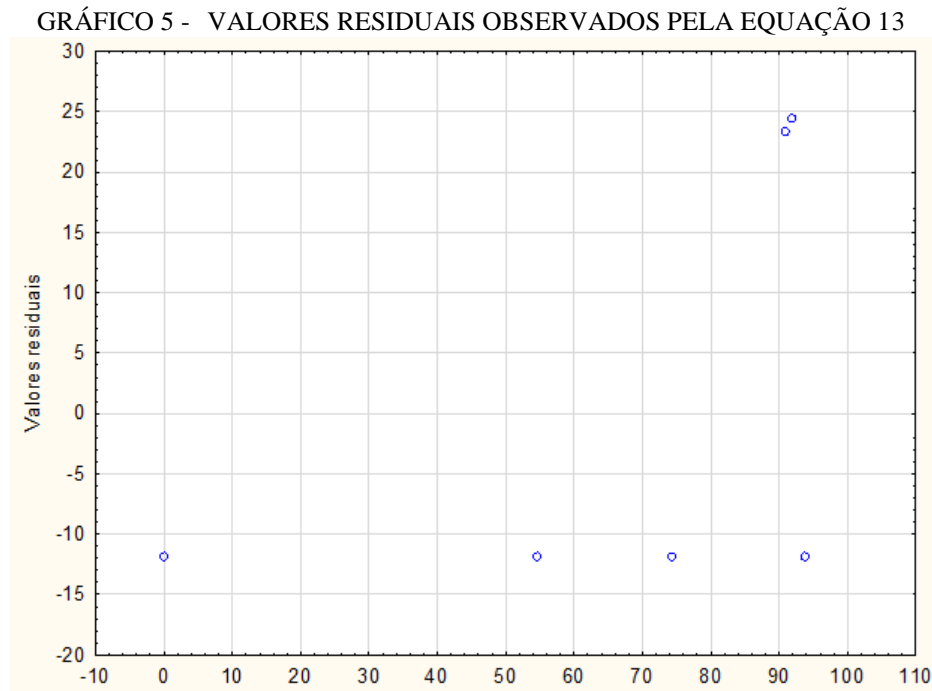
O GRÁFICO 4 mostra a relação entre os valores observados e preditos pela equação 13.



FONTE: A Autora (2017).

O objetivo do gráfico de preditos da equação empírica é determinar (mensurar) o grau de relacionamento entre duas variáveis. Caso os pontos das variáveis, representados num gráfico de dispersão, apresentem uma dispersão ao longo de uma reta imaginária, diz-se que os dados apresentam uma correlação linear. O sinal positivo indica que as variáveis são diretamente proporcionais, enquanto que o sinal negativo indica que a relação entre as variáveis é inversamente proporcional (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

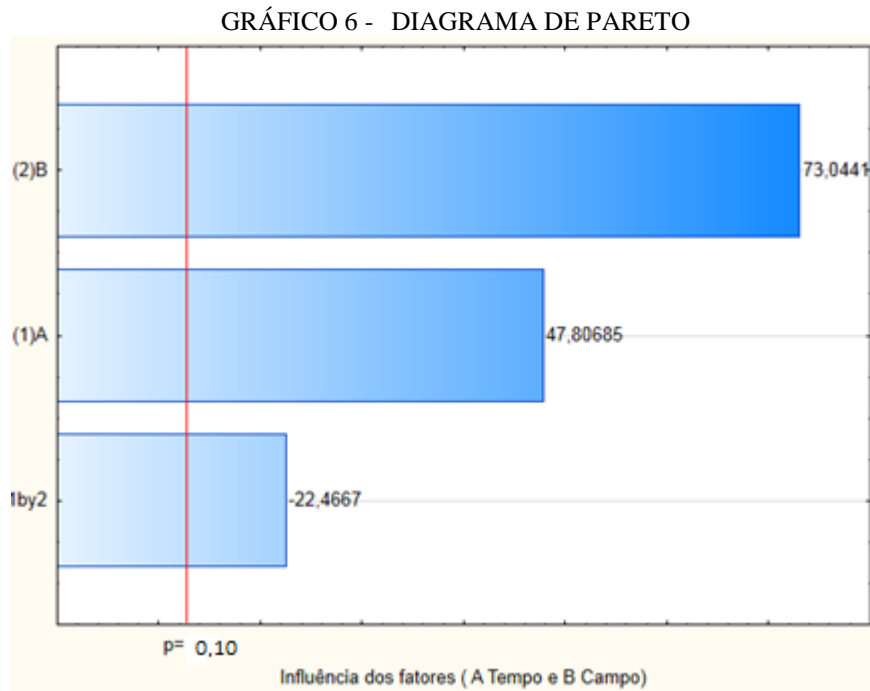
O GRÁFICO 5 mostra os valores residuais e os valores ajustados pela equação 13.



FONTE: A Autora (2017)

O gráfico dos resíduos versus valores ajustados (valores preditos) é uma das principais técnicas utilizadas para verificar as suposições dos resíduos. Esse gráfico pode indicar se não existe uma relação linear entre as variáveis explicativas com a variável resposta por meio de alguma tendência nos pontos. Por isso, se os pontos estão aleatoriamente distribuídos em torno do 0, sem nenhum comportamento ou tendência, temos indícios de que a variância dos resíduos é favorável (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

O GRÁFICO 6 mostra o diagrama de Pareto para a equação 13, mostrando a influência dos fatores na variável de resposta.



FONTE: A Autora (2017)

As colunas representa a magnitude dos efeitos com significado estatístico para $p=0,10$ ou seja, os fatores que são estatisticamente significativos ao nível de 90% de confiança.

4.1.3 Análise da eficiência de remoção

Pela TABELA 11 observou-se que, de maneira geral, quanto maior for a aplicação do campo elétrico e maior tempo, maior será a eficiência de remoção de cromo, o que corrobora com o determinado pela equação da migração (EQUAÇÃO 3). Porém, notou-se que para um campo médio e tempo (0,91 V/cm de campo elétrico e 48 horas) (experimento 5 e 6) o percentual de remoção do cromo foi consideravelmente próximo ao maior percentual observado (experimento 4). Tendo em vista que a aplicação de um menor potencial e menor tempo resulta em um menor consumo energético, isto faz com que essa condição intermediária torne-se uma das melhores condições observadas para a remoção de cromo.

Na equação obtida para a eficiência de remoção (EQUAÇÃO 13), o valor do teste F calculado foi superior ao tabelado para um nível de significância do ajuste de 90%. Logo, a equação 12 é estatisticamente significativa.

O valor do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) foi de 0,74292, que implica em uma qualidade estatisticamente moderada do ajuste para os pontos experimentais.

Isto significa que 74,3% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando 25,7% com os resíduos.

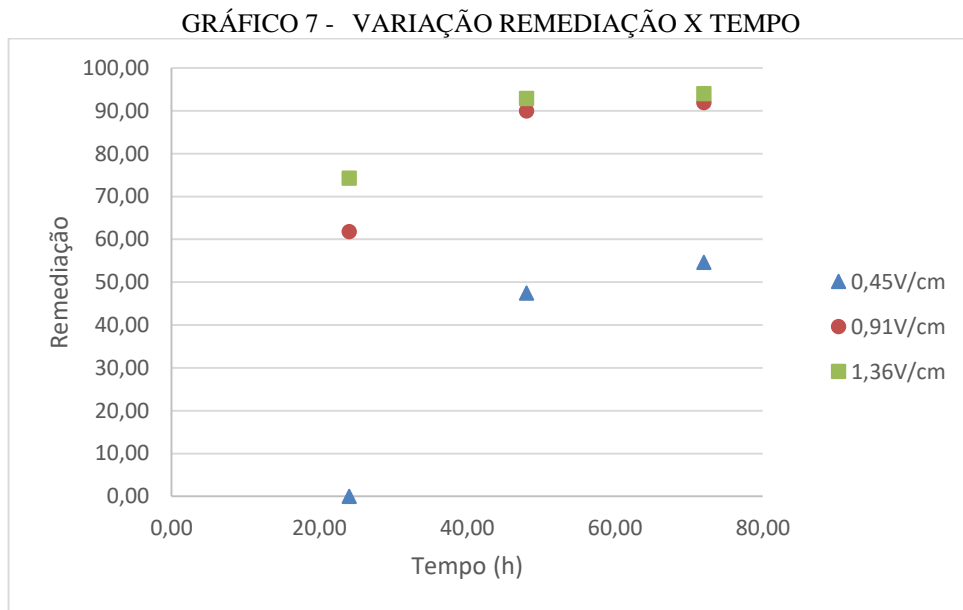
O GRÁFICO 4 mostra que os pontos dos pares (observado, predito) estão muito próximos de uma reta, mostrando qualidade do ajuste.

A distribuição dos pontos apresentada no GRÁFICO 5 é caótica, indicando que o modelo ajustado é o ideal.

Analisando-se o GRÁFICO 6 observa-se que o fator campo foi o que influenciou de forma mais significativa, atingindo um efeito estimado de aproximadamente 73,0441.

4.1.4 Variação da remediação em função do tempo

O GRÁFICO 7 abaixo apresenta a evolução da remediação do íon cromo em função do tempo, conforme procedimento experimental apresentado anteriormente.

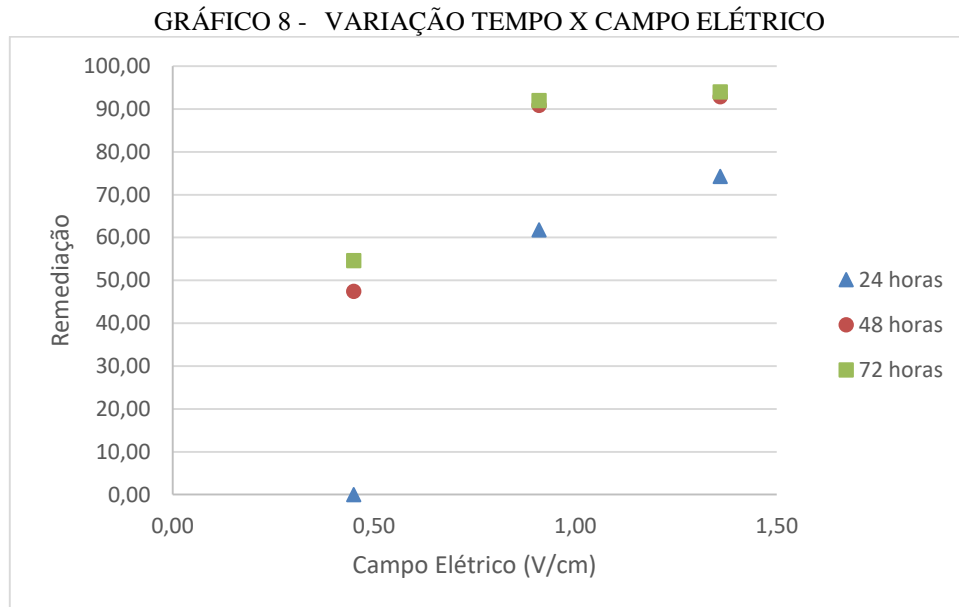


FONTE: A Autora (2017)

No GRÁFICO 7 acima pode ser observado que o processo de remoção do cromo possui relação direta com o tempo de remediação, ou seja, quanto maior o tempo de exposição ao campo elétrico, melhores os resultados de remoção. Entretanto, com um tempo de remediação de 72 horas é possível constatar que a remediação não apresenta alteração significativa da concentração removida em comparação ao tempo de 48 horas. É provável que, a partir de certo tempo de tratamento, ocorra uma saturação no processo de remoção, isto é, um aumento da concentração de Cromo III na região próxima ao catodo.

4.1.5 Variação da remediação em função do campo elétrico

No GRÁFICO 8 abaixo apresenta a evolução da remediação do íon cromo em função do campo elétrico, conforme procedimento experimental apresentado anteriormente.



FONTE: A Autora (2017)

No GRÁFICO 8 é possível observar que os resultados médios obtidos para a eficiência da remoção de cromo estão no intervalo de 54,66% (corrida experimental 2) e 94,0% (corrida experimental 4), sendo amplo o intervalo de eficiência abrangido pelas corridas experimentais adotadas.

Pode-se observar que a menor eficiência média encontra-se na corrida experimental 1, cuja o tempo foi de 24 horas e o campo elétrico aplicado de 0,45 V/cm. Em oposição, a maior eficiência média foi observada na corrida experimental 4, cujo a combinação dos parâmetros foi de 72 horas e campo elétrico de 1,36 V/cm.

A corrida experimental 6, com combinação experimental de 48 horas e campo elétrico de 0,91 V/cm, obteve uma eficiência de remoção de 92,0%. Assim, é possível constatar que a remoção, em relação a corrida experimental 4 (94,0%), não obteve uma alteração significativa.

4.1.6 Variação do pH em função do tempo

O pH foi medido em todas as corridas experimentais nas três fatias. Porém, conforme tabela 14 abaixo seguem os valores de controle de pH na fatia 3 (próximo ao catodo).

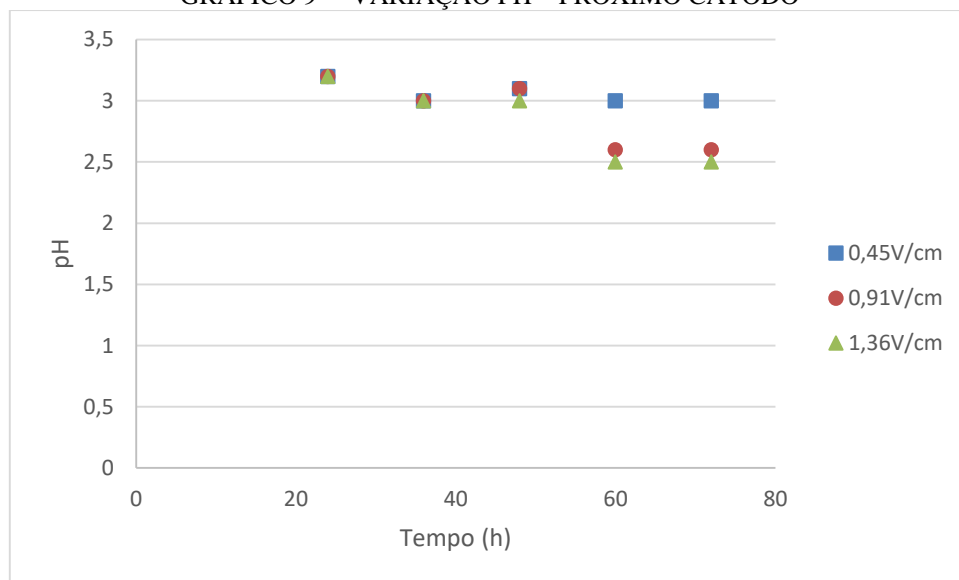
Para campo elétrico de 0,45V/cm o pH permaneceu em torno de 3 durante todo o processo de remediação (de 0 a 72 horas). Já para os parâmetros de campo elétrico de 0,91 e 1,36V/cm, a partir de 60 horas de processo observou-se redução no pH para 2,6 e 2,5; respectivamente. Os valores podem ser observados na TABELA 14 e GRÁFICO 9.

TABELA 14 - VARIAÇÃO PH – PRÓXIMO CATODO

Campo Elétrico 0,45V/cm		Campo Elétrico 0,91V/cm		Campo Elétrico 1,36V/cm	
Tempo	pH	Tempo	pH	Tempo	pH
24	3,2	24	3,2	24	3,2
36	3	36	3	36	3
48	3,1	48	3,1	48	3
60	3	60	2,6	60	2,5
72	3	72	2,6	72	2,5

FONTE: A Autora (2017)

GRÁFICO 9 - VARIAÇÃO PH – PRÓXIMO CATODO



FONTE: A Autora (2017)

Os resultados indicam uma estabilidade no pH do solo com pequena tendência de diminuição a partir de 60 horas de processo e campos de 0,91V/cm e 1,36V/cm. Essa particularidade, possivelmente, deveu-se a não formação da frente ácida, em razão de ter-se

evitado as reações paralelas nos eletrodos, bem como, pela utilização do ácido acético como eletrólito que possui propriedades que auxiliam na manutenção do pH.

Ao observar-se o FIGURA 2 (POURBAIX, 1963) pode-se notar que o cromo III que migra em direção ao catodo precipita-se ao encontrar maiores valores de pH. Entretanto, em solos que apresentam uma maior capacidade de tamponamento (que, inclusive, pode ser auxiliado pelo uso de eletrólito com propriedades de tamponamento), é possível observar uma maior migração do cromo III quando se consegue manter o pH constante em valores correspondentes à estabilidade do íon.

4.2 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais que vem sendo usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (NETO et al., 1996).

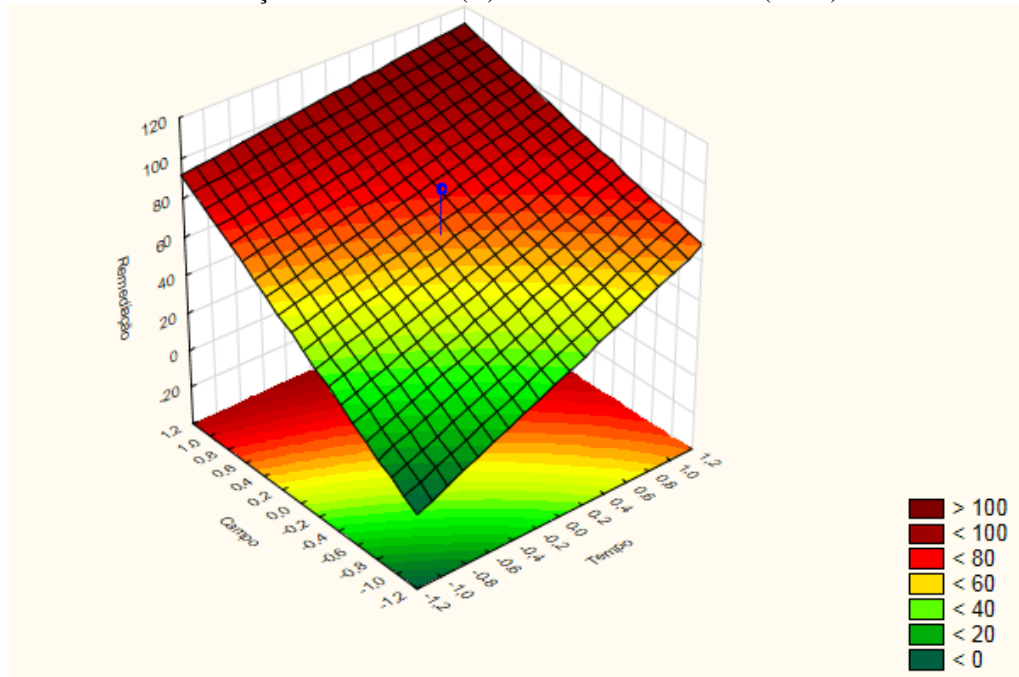
Ela é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias e têm como objetivo atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatorial. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Buscando uma melhor visualização do comportamento da resposta de eficiência de remoção em função das variáveis estudadas, foi traçada a superfície de resposta baseada na equação 12 para o íon cromo.

Os GRÁFICOS 10 E 11 apresentam a superfície de resposta e o gráfico de contorno construída para a remoção de cromo do solo contaminado. Nela observou-se que a máxima remoção de cromo ocorreu para os níveis 1,0 de campo e 1,0 de tempo, que são respectivamente os valores de 1,36V/cm de campo e 72 horas de tempo, obtendo-se neste caso uma remoção de cromo de 94%. Este valor está próximo do valor experimental de 92% nas condições de 0,91V/cm de campo e 48 horas de tempo.

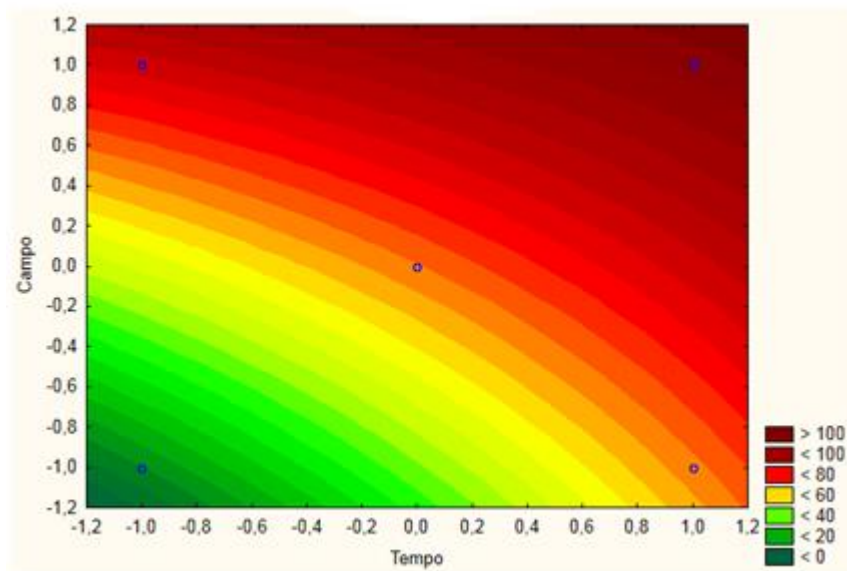
A região de menor remoção de cromo está próxima dos pontos mínimos de tempo e campo, indicando que nestas condições não existe uma combinação ideal para a remoção do metal.

GRÁFICO 10 - GRÁFICO SUPERFÍCIE DE RESPOSTA - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO ÍON CROMO EM FUNÇÃO DO TEMPO (H) E CAMPO ELÉTRICO (V/cm)



FONTE: A Autora (2017)

GRÁFICO 11 - GRÁFICO DE CONTORNO - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO ÍON CROMO EM FUNÇÃO DO TEMPO (H) E CAMPO ELÉTRICO (V/cm)



FONTE: A Autora (2017)

4.3 CÁLCULO DO CUSTO ENERGÉTICO

O custo energético de todos os experimentos envolvidos neste estudo foram realizados conforme os passos apresentados no item 3.2.3.1 e os resultados calculados podem ser

observados na TABELA 15 e levaram em consideração as correntes medidas durante as corridas experimentais, potenciais aplicados e o tempo de remediação.

TABELA 15 - CONSUMO ENERGÉTICO

Corrida experimental	Potencial (V)	Corrente (mA)	Tempo (h)	Campo (V/cm)	Consumo Energético (Wh)
1	10	0,01	24	0,45	2,4
2	10	0,01	72	0,45	7,2
3	30	0,02	24	1,36	14,4
4	30	0,02	72	1,36	43,2
5	20	0,01	48	0,91	9,6
6	20	0,01	48	0,91	9,6

FONTE: A Autora (2017)

Considerando 1,960 kg de solo contaminado; Tarifa média de fornecimento de energia no mês de junho de 2017 – R\$ 0,69118 kWh para classe de consumo industrial.

Com base nos valores calculados de consumo Energético e percentual de remoção do ion cromo, tem-se a TABELA 16 abaixo.

TABELA 16 - CUSTO ENERGÉTICO EM RELAÇÃO A REMEDIAÇÃO DO ION CROMO

Corrida experimental	Consumo Energético (Wh)	Remediação Cromo (%)	Cromo III removido em massa (g)	Custo Energético (R\$/Kg de Cromo III removido)
1	2,4	0,000	0,000	0
2	7,2	54,660	70,56	0,0705
3	14,4	74,290	96,04	0,1036
4	43,2	94,000	121,52	0,2457
5	9,6	90,900	117,6	0,0564
6	9,6	92,000	118,78	0,0559

FONTE: A Autora (2017)

Na TABELA 16 pode ser observado que os melhores custos em relação a remediação foram os encontrados nos experimentos 5 e 6.

Fica evidenciado também que a manutenção da corrente mais próxima de zero, contribuiu para a redução do consumo energético, sem, contudo, prejudicar o processo de remoção do contaminante. No estudo de FU et al. (2017), não obstante, a obtenção de percentuais expressivos de remoção de Cromo, observou-se elevado consumo energético em razão de elevada densidade da corrente.

É importante salientar que o melhor método de remediação não depende apenas do percentual de remoção do íon que pode ser obtida num determinado tempo, mas também do custo do processo. Estes custos apresentados referem-se apenas as despesas de energia, outros gastos podem ser significativos: número de eletrodos necessários, custos operacionais que aumentam com o tempo de remediação, etc.

4.4 VALIDAÇÃO DA CORRELAÇÃO DIRETA ENTRE A COMBINAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO E TEMPO QUE RESULTA EM MAIOR EFICIÊNCIA NA REMEDIAÇÃO

A melhor condição observada neste trabalho foi obtida quando se trabalhou com um tempo de 72 horas e campo elétrico de 1,36V/cm (experimento 4 e 94% de remoção). Porém, foi observado que no experimento 6, com um tempo de 48 horas e 0,91V/cm de campo elétrico, o percentual de 92% de remoção mostrou-se muito próximo ao observado no experimento 6 (94% de remoção), tendo como diferencial favorável, a questão do custo energético. Por isso, foram realizados mais quatro experimentos (7, 8, 9 e 10) considerando como referência o experimento 6 (0,91V/cm e 48 horas), a fim de evidenciar a correlação direta entre a combinação dos parâmetros campo elétrico aplicado e tempo na eficiência do processo de remediação.

Na TABELA 17 são observados os resultados de campo 0,91V/cm e tempos de 84 e 96 horas.

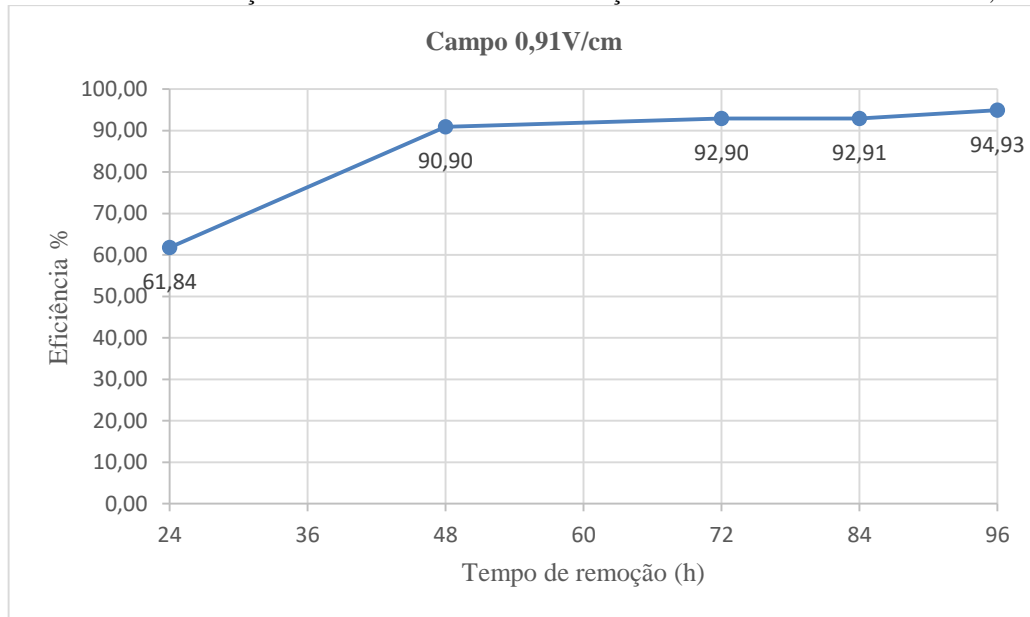
TABELA 17 - EXPERIMENTOS COM CAMPO DE 0,91V/CM - VARIANDO O TEMPO

Corrida experimental	Tempo (h)	Campo (V/cm)	Remediação Cromo (%)
7	84	0,91	92,91
8	96	0,91	94,93

FONTE: A Autora (2017)

No GRÁFICO 12 são consolidados os resultados dos experimentos realizados nesse trabalho com campo de 0,91V/cm e tempos que variaram de 24 a 96 horas.

GRÁFICO 12 - VARIAÇÃO DE TEMPO DE REMEDIAÇÃO X CAMPO ELÉTRICO DE 0,91V/cm



FONTE: A Autora (2017)

Na análise do GRÁFICO 12, pode-se observar que ao alterar-se o tempo de remediação de 24 horas para 48 horas, ocorre um considerável aumento na eficiência de remoção. Entretanto, a partir de 48 horas de experimento, os aumentos na eficiência se dão de forma bem menos pronunciada, o que pode caracterizar uma estabilidade no processo de remediação.

Na TABELA 18 são observados os resultados de tempo 48 horas e campos elétrico de 0,68V/cm e 0,80V/cm.

TABELA 18 - EXPERIMENTOS COM TEMPO DE 48 HORAS - VARIANDO O CAMPO ELÉTRICO

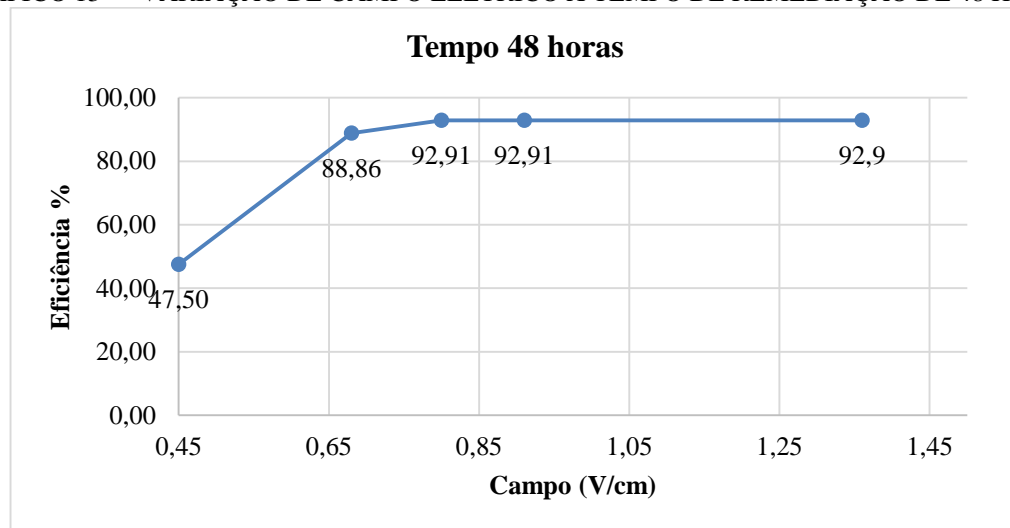
Corrida experimental	Tempo (h)	Campo (V/cm)	Remediação Cromo (%)
9	48	0,68	88,66
10	48	0,8	92,91

FONTE: A Autora (2017)

Pode-se observar que com o aumento do campo elétrico, o percentual de remediação não varia significativamente.

No GRÁFICO 13 são consolidados os resultados dos experimentos realizados nesse trabalho com tempo de 48 horas e campos que variam de 0,45 a 1,36V/cm.

GRÁFICO 13 - VARIAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO X TEMPO DE REMEDIAÇÃO DE 48 HORAS



FONTE: A Autora (2017)

É possível verificar no GRÁFICO 13, que o percentual de remediação altera-se muito pouco a partir do campo elétrico 3 (0,80 V/cm).

Com esses dados pode-se observar que a remoção dos íons cromo nesse processo apresenta-se sem alteração significativa a partir de 48 horas e 0,80V/cm.

Afim de evidenciar a relação eficiência de remoção versus custo energético são apresentadas as TABELAS 19 e 20 abaixo:

TABELA 19 - CONSUMO ENERGÉTICO DA REMEDIAÇÃO ÍON CROMO

Corrida experimental	Potencial (V)	Corrente (mA)	Tempo (h)	Campo (V/cm)	Consumo Energético (Wh)
7	15	0,01	48	0,68	7,2
8	17,5	0,01	48	0,80	8,4
9	20	0,01	84	0,91	16,8
10	20	0,01	96	0,91	19,2

FONTE: A Autora (2017)

TABELA 20 - CUSTO ENERGÉTICO DA REMEDIAÇÃO ÍON CROMO

Corrida experimental	Consumo Energético (Wh)	Remediação Cromo (%)	Cromo III removido em massa (g)	Custo Energético (R\$/Kg de Cromo III removido)
7	7,2	88,66	114,45	0,0435
8	8,4	92,91	119,9	0,0484
9	16,8	92,91	119,9	0,0968
10	19,2	94,93	122,25	0,1086

FONTE: A Autora (2017)

Os dados consolidados das TABELAS 19 E 20 ratificam as conclusões demonstradas nos gráficos de superfície (GRÁFICOS 10 e 11) de que, quanto maiores forem as combinações de campo elétrico e tempo de processo, melhores serão os resultados de percentual de remediação. Entretanto, fica evidenciado também que a partir de certos valores de campo elétrico e tempo de processo, o aumento no percentual de remediação ocorre de forma bastante reduzida, caracterizando uma certa saturação do processo.

4.5 A ESTABILIDADE DO pH

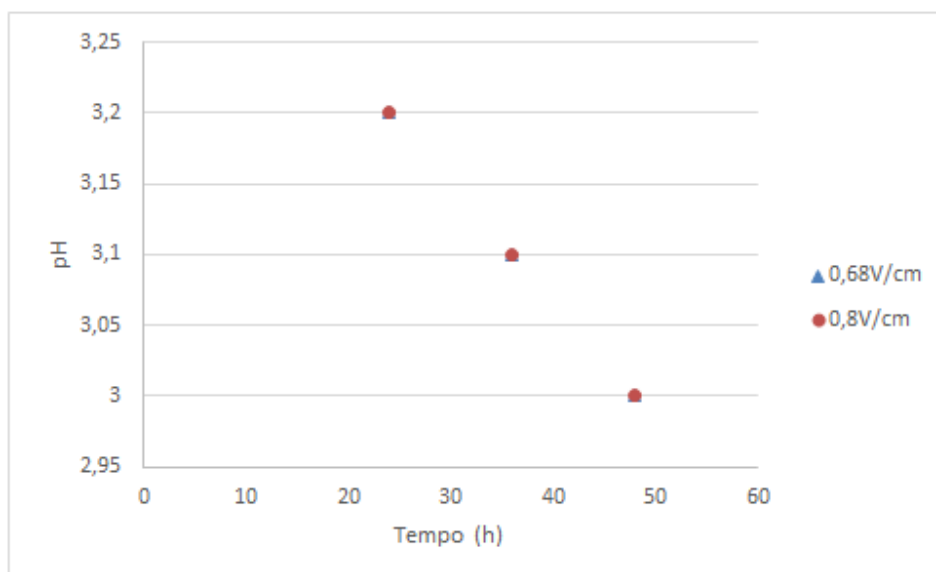
Levando-se em conta a importância que o controle do pH possui na eficiência do processo de remediação, apresenta-se nas TABELAS 21 e 22 e GRÁFICOS 14 e 15 os dados da variabilidade do pH dos ensaios 7,8,9 e 10:

TABELA 21 - VARIACÃO DO pH - EXPERIMENTOS 9 e 10

Campo Elétrico 0,68V/cm		Campo Elétrico 0,8V/cm	
Tempo	pH	Tempo	pH
24	3,2	24	3,2
36	3,1	36	3,1
48	3	48	3

FONTE: A Autora (2017)

GRÁFICO 14 - - VARIACÃO DO PH



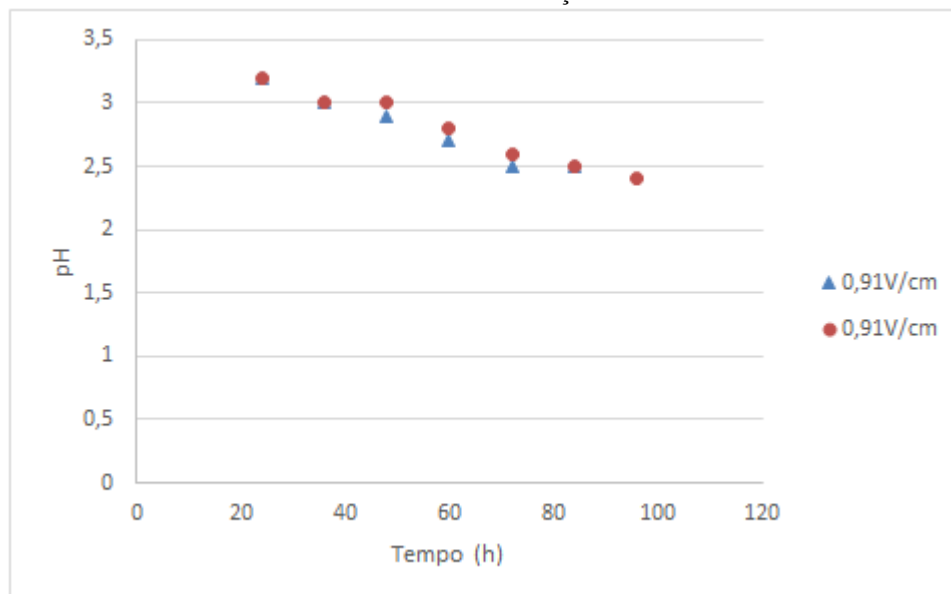
FONTE: A Autora (2017)

TABELA 22 - VARIAÇÃO pH – EXPERIMENTOS 7 e 8

Campo Elétrico	
0,91V/cm	
Tempo	pH
24	3,2
36	3
48	3
60	2,8
72	2,6
84	2,5
96	2,4

FONTE: A Autora (2017)

GRÁFICO 15 - VARIAÇÃO DO PH



FONTE: A Autora (2017)

Os GRÁFICOS 14 e 15 demonstram a relativa estabilidade do parâmetro pH, que apresentou pequeno decréscimo no decorrer dos experimentos. Esse equilíbrio do parâmetro possivelmente contribuiu para a eficiência do processo.

Os resultados demonstraram que o potencial de campo elétrico é preponderante no processo de remoção, ratificando a relação demonstrada na equação de migração (equação 3). A manutenção da densidade de corrente mais próxima de zero (0,01 – 0,02 A/cm²) evidenciou que, para a ocorrência do fenômeno da eletromigração, basta que o meio a ser remediado seja submetido a um campo elétrico, sem a necessidade de corrente elétrica. A baixa densidade de corrente aplicada foi propiciada pela utilização de um eletrólito de ácido fraco, com baixa condutividade e concentração (0,1 M).

Importante observar que o pH da solução utilizada de ácido acético 0,1M (pH aproximadamente 2,55) não corresponde ao de estabilidade do íon cromo (III), que conforme o gráfico de Pourbaix (1963) seria abaixo de 2,0. Desta forma, a migração dos íons cromo III se deve, muito provavelmente, ao potencial eletroquímico da espécie obtido pela aplicação de campo elétrico. Isto fica evidente na equação 4 em que se tem os termos referentes ao potencial químico, dependente da concentração da espécie, e o termo referente ao potencial elétrico aplicado. A estabilidade do íon cromo III, representado pelo seu potencial eletroquímico, portanto, depende não apenas das condições de pH mas também do campo elétrico aplicado.

O pH da solução de ácido acético 1M (aproximadamente 1,92) seria mais adequado para a estabilidade do cromo III, porém conforme observado no estudo de Saeedi, 2009, esta concentração de eletrólito não evitou a formação das reações paralelas contribuindo para o aumento da densidade de corrente. Ainda, relativamente ao aspecto de migração do íon Cromo (III), a utilização do ácido acético contribuiu para a eficiência do processo, devido a característica de tamponamento do eletrólito.

5 CONCLUSÕES

O estudo realizado mostra que as variáveis tempo e campo elétrico são estatisticamente significativas na eficiência de íon metálico removido do solo no reator, conforme indicado pelas correlações e distribuições aleatórias dos resíduos.

A remoção do cromo III foi indicada pelos resultados da fluorescência de raios X, atingindo um valor de 94,93% de eficiência e 19,2 Wh de consumo energético. Porém notou-se que para valores de consumo energético mais baixos (8,4 Wh), o percentual de remoção de cromo foi consideravelmente próximo ao maior percentual observado (92,91%).

A utilização de um eletrólito fraco colaborou para a manutenção da densidade da corrente mais próxima de zero, evitando-se, dessa forma, as condições para a geração das reações indesejadas. Ao analisar-se o potencial eletroquímico, observou-se que, mesmo com potencial químico desfavorável para a dessorção do óxido de cromo para cromo III, devido ao pH do eletrólito 2,55, a aplicação do campo elétrico pode, efetivamente, compensar a utilização de eletrólitos em menor concentração no processo de remediação eletrocinética de íons em solos contaminados.

Os resultados apresentados neste trabalho confirmam, portanto, a eficácia da técnica de remediação eletrocinética para remoção íon com baixo consumo energético.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Propõem-se como sugestões para trabalhos futuros os seguintes itens:

- a) aproveitamento do cromo no eletrólito que poderá ser utilizado após a técnica da remediação;
- b) avaliar/identificar a melhor concentração do eletrólito ácido acético, considerando a utilização de baixa corrente (tendo em vista o baixo consumo energético) a fim de obter condição ainda mais favorável de remediação.
- c) Montar eletrodos específicos para aplicação e avaliação do sistema para avaliação em campo.

REFERÊNCIAS

AMERICAN ACADEMY OF ENVIRONMENTAL ENGINEERS (AAEE). Soil washing/soil flushing. In: ANDERSON, W.C. (Ed.). **Innovative site remediation**. Annapolis: WASTEC, 1993.

ACAR, Y. B. et al. Electrokinetic remediation: basics and technology status. **Journal of hazardous materials**, v. 40, n. 2, p. 117-137, 1995.

ACAR, Y.B.; ALSHAWABKEH, A.N. Principles of electrokinetic remediation. **Environ Sci Technol.**, v.27, n.13, p. 2638, 1993.

ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A.N.; PARKER, R.A. **Theoretical and experimental modeling of multi-species transport in soils under electric fields**. US Environmental Protection Agency. [S.I]: National Risk Management Research Laboratory, 1997.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Chromium**. Public Health Service. Syracuse: US Department of Health and Human Services, 2012.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological profile for Chromium**. Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services, 2008.

AJMAL, M.; SULAIMAN, A. M.; KHAN, A.H. Surface Entrapment of toxic metals from electroplating Waste and their possible recovery. **Wat. Air Soil Pollut**, v. 68, p. 485-492, 1993.

ALSHAWABKEH, A.N.; YEUNG, A. T.; BRICKA, M. R. Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction. **Journal of Environmental Engineering**, v. 125, n. 1, p. 27-35, 1999.

ALSHAWABKEH, A.N. **Theoretical and Experimental Modeling of Removing Contaminants From Soils by an Electric Field**. LSU. [S.I]: Historical Dissertations and Theses, 1994.

ANDERSON, R.A. Recent advances in the clinical and biochemical manifestation of chromium deficiency in human and animal nutrition. **Journal of Trace Elements Experimental Medicine**, v 11, n. 2-3, p 241-250, 1998.

ARAÚJO, N. V.S. de. **Galvanoplastia com cromo: diagnóstico das condições ambientais e ocupacionais em pequenas empresas**. 118 f. 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 9.ed.. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BAPTISTA, A. **Avaliação do Potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de Remediação Eletrocinática**. 2005. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós Graduação e Engenharia e Ciência dos Materiais, Curitiba, 2005.

BARD, A. J.F.; FAULKNER, R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980. 718p.

BLOWES, D.W.; PTACEK, C.J.; JAMBOR, J.L. In situ remediation of Cr(VI)- contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies. **Environment Science & Technology**, v. 31, n.12, p. 3348-3357, 1997.

BRONSTEIN, K. Permeable reactive barriers for inorganic and radionuclide contamination. **National Network of Environmental Management Studies Fellow**, Washington, DC, epa.gov, 2005.

CALADO, VERÔNICA; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos usando o. **Statistica**, v.1, n.1, p. 260, 2003.

PEREIRA, E. S. **Emprego de fluorescência de raios x por dispersão de energia na determinação de cromo III e cromo VI em águas naturais**. 1998. 89f. . Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

CERVANTES, C. et al. Interactions of chromium with microorganisms and plants. **FEMS microbiology reviews**, v.25, n.3, p. 335-347, 2001.

CHAKRABORTY, A. et al. Development of an improved tube galvanizing process by prior metallic coating. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, n. 9, p. 1501-1508, 2013.

CHERIFI, M.; HAZOURLI, S.; ZIATI, M. Initial water content and temperature effects on electrokinetic removal of aluminium in drinking water sludge. **Physics Procedia**, v. 2, n. 3, p. 1021-1030, 2009.

CHUNG, H.; LEE, M. A new method for remedial treatment of contaminated clayey soils by electrokinetics coupled with permeable reactive barriers. **Electrochimica acta**, v. 52, n. 10, p. 3427-3431, 2007.

COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 1, p. 23–34, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951701933603>>.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas**. São Paulo. CETESB, 2001.

CREPLIVE, Maricelma R. **Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis**. 104f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Paraná Curitiba, Paraná, 2009.

DANIELS, F. et al.; *Experimental Physical Chemistry*. Sixth Edition. McGraw-Hill:New York. 1962.

DENIZ, Amanda Broska da Cruz.; **Estudo de parâmetros de um projeto de reator eletrocinético para a recuperação de vanádio a partir de catalisadores provenientes da unidade de FCC**. 2015. 71f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015

DERMOU, E. et al. Biological removal of hexavalent chromium in trickling filters operating with different filter media types. **Desalination**, v. 211,p. 156–163, 2007

DICK, W. A.; TABATABAI, M. Ali. Significance and potential uses of soil enzymes. **Soil microbial ecology**: application in agricultural and environmental management. New York: Marcel Dekker, 1993.

DING, J. M.; KEH, H. J. The electrophoretic mobility and electric conductivity of a concentrated suspension of colloidal spheres with arbitrary double-layer thickness. **Journal of colloid and interface science**, v. 236, n. 1, p. 180-193, 2001.

DONG, Zhi-Yong et al. Remediation of soil co-contaminated with petroleum and heavy metals by the integration of electrokinetics and biostimulation. **Journal of hazardous materials**, v. 260, p. 399-408, 2013.

FEYNMAN, R. B. L. M. S. **Lições de Física**. Porto Alegre: Bookman, 2008.

FREITAS, Tânia Christina Marchesi de. **O cromo na indústria de curtumes de Mato Grosso do Sul, Brasil: aspectos ecológicos**. 2006. 120 f. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde)-Programa Multiinstitucional de Pós-graduação em Ciências da Saúde – Rede Centro-Oeste, convênio Universidade de Brasília, Universidade Federal de Goiás e Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2006.

FU, R. et al. Electrokinetic remediation of chromium (Cr)-contaminated soil with citric acid (CA) and polyaspartic acid (PASP) as electrolytes. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 601-608, 2017.

GALDÁMEZ, E.V.C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2002. 133

f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Produção) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GALMÉS, P. J. **Química Inorgânica**. 2.ed. São Paulo: Salvat Editores, 1955.

GLENDINNING, S.; JONES, C. J.; LAMONT-BLACK, J. Ground Improvement — Case Histories. **Elsevier Geo-Engineering Book Series**, v. 3, p. 997–1043, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1571996005800382>>. Acesso em: 25/07/2016.

GODOI, L. **Recuperação de vanádio por eletrorremediação de catalisadores desativados provenientes do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC)**. 2016. 113f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

GOLOMB, A. Application of reverse osmosis to electroplating Waste treatment. **Plating**, v. 59, p. 316, 1972.

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

HAWLEY, E.L. et al. Treatment technologies for chromium (VI). In: GUERTIN, J.; JACOBS, J.A.; AVAKIAN, C.P. **Cr(VI) handbook**. New York: CRC Press, 2005.

HOWLAND JUNIOR, J. J.; CALVIN, M. Paramagnetic susceptibilities and electronic structures of aqueous cations of elements 92 to 95. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 3, p. 239-243, 1950.

HUANG, P. Y.; KEH, H. J. Diffusiophoresis of a spherical soft particle in electrolyte gradients. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 25, p. 7575–7589, 2012.

IRYODA, K. I. **Estudo da influência da Caolinita na Remediação Eletrocinética do solo contaminado com Chumbo**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – UFPR, Curitiba, 2008.

JAMES, B.R. et al. Oxidation-reduction chemistry to chromium: relevance to the regulation and remediation of chromatecontaminated soils. **Journal of Soil Contamination**, v.6, n.6, p. 559-580, 1997.

KAMINARI, N. M. S. **Estudo de parâmetros de um projeto de reator de leito particulado para recuperação de chumbo de efluentes industriais**. 2002. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

KEYHAN, M.; ACKERLEY, D. F.; MATIN, A. Targets of improvement in bacterial chromate bioremediation. In: International Conference on Remediation of Contaminated Sediments, 2., Ohio. **Proceedings...** Ohio: Columbus, 2003.

KURNIAWAN, T.A. et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chem. Eng. J.**, v. 118 n.1, p. 83-98, 2006.

LEE, Hyun-Ho; YANG, Ji-Won. A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 77, n. 1, p. 227-240, 2000.

LEE, M. H. et al. Desorption characteristics of kaolin clay contaminated with zinc from electrokinetic soil processing. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 29, n. 4, p. 281–288, 2007.

LEI, H. et al. Electrokinetic Recovery of Copper, Nickel, and Zinc from Wastewater Sludge: Effects of Electrical Potentials. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 6, 2012.

LENZO, F. Reactive zone remediation. In: NYER, E.K. **In situ treatment technology**. Boca Raton: CRC Press, 2001

LEONEL, R. F. **Estudo dos mecanismos de reativação de catalisadores FCC eletrorremediados**. 2016. 100 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

LOWENHEIM, F. A. **Electroplating**. New York: McGraw Hill, 1978.

MAGALHÃES, J.M. et al. Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics. **J. of Env. Man.**, v. 106B, p. 139-147, 2004.

MAGALHAES, Jorge M. et al. Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes. **Journal of Environmental Management**, v. 75, n. 2, p. 157-166, 2005.

MARTINEZ, C. A.; ANTONIO, M.; COMNINELLIS, C.; FERRO, S.; BATTISTI, A. DE. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti / IrO₂, Pb / PbO₂ and Si / BDD electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 949–956, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468604008461>>.

MARTINEZ, M. S.; CRUVINEL, D.F. C.; BARATTO, D. M. Avaliação da fitorremediação de solos contaminados com metais pelo capim braquiária e mostarda da Índia. *Revista DAE – Sabesp*, São Paulo, v.191, n. 1, p. 30 - 37, 2013

MARTÍNEZ-ARÁN, A. et al. Functional remediation for bipolar disorder. Clinical practice and epidemiology in mental health. **CP & EMH**, v. 7, p. 112, 2011.

MATTOS, C.S. **Geração de resíduos sólidos de galvanoplastia em regiões densamente povoadas - avaliação, inertização e destinação**. 2011. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.

MELITAS, N., CHUFFE, M.; Q., FARRELL, J. Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects. **Environmental Science & Technology**, v.35, n.19, p.3948-3953, 2001.

MONTEIRO, M.I.C. et al.. Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. **Talanta**, v.58, p.629-633, 2002.

MONTGOMERY, D C. **Introduction to statistical quality control**. New York: John Wiley & Sons, 2009.

MORENO, R. B. Z. L. **Efeitos eletrocinéticos no escoamento de fluidos em meio poroso**. 2000. 244 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering geology**, v. 60, n. 1, p. 193-207, 2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. São Paulo: UNICAMP, 1996.

NEWMAN, J. S. **Electrochemical Systems**. London: Prentice-Hall, 1973.

NG, Y. S. **Electrokinetic process in soil remediation for lead removal**/Ng Yee Sern. 2016. 216 f. Tese (Doutorado) - University of Malaya, Malásia, 2016.

NIVAS, B.R. et al. Surfactant enhanced remediation of subsurface Cr contamination. **Water Research**, v.30, n.3, p.511-520, 1996.

NOGUEIRA, J.C., **Resistência mecânica do aço AMS 6414 (aço AISI 4340) após desidrogenação em forno convencional, quando protegido com Cromo duro e cádmio LHE**. Tese (Mestrado em Ciências na área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.

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.

PIVETZ, Bruce E. **Ground water issue**: phytoremediation of contaminated soil and ground water at hazardous waste sites. National Risk Management Research Lab ADA OK, 2001.

POMÈS, R.; ROUX, B. Molecular mechanism of H⁺ conduction in the single-file water chain of the gramicidin channel. **Biophysical journal**, v. 82, n. 5, p. 2304-2316, 2002.

PONTE, H.A. **Fundamentos da Eletrodeposição**: Introdução. Curitiba: Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná, 1999.

POURBAIX, M. et al. **Atlas d'équilibres électrochimiques**. Paris: Gauthier-Villars , 1963.

POWELL, R.M. et al. Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation. **Environmental Science & Technology**, v.29, n.8, p. 1913-1922, 1995.

QUENTAL, N. **A biorremediação de solos contaminados**. 2002. Disponível em: <http://www.esb.ucp.pt/gea/myfiles/quem_somos/nuno/naturlink/2002-07-30, 2002>. Acesso em: 18/11/2015.

REDDY, K. R.; CHINTHAMREDDY, S. Effects of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 2, p. 353-365, 2003.

REDDY, K. R.; CHINTHAMREDDY. Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments. **Waste Management**, v. 19, n. 4, p. 269-282, 1999.

REDDY, K.R.; XU, C.Y.; CHINTHAMREDDY, S. Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. **Journal of hazardous materials**, v. 84, n. 2, p. 279-296, 2001.

ROCCA, A.C.C et al. **Resíduos sólidos industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

ROULIER, M. et al. Feasibility of electrokinetic soil remediation in horizontal Lasagna™ cells. **Journal of hazardous materials**, v. 77, n. 1, p. 161-176, 2000.

RULKENS, W.H.; GROTENHUIS, J.T.C.; TICHÝ, R. Methods for Cleaning Contaminated Soils and Sediments. In: SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (Eds.). **Heavy Metals Problems and Solutions**. New York: Verlag Berlin Heidelberg, 1995.

SAEEDI, M.; LI, L. Y.; MORADI, G. A. Effect of alternative electrolytes on enhanced electrokinetic remediation of hexavalent chromium in clayey soil. **International Journal of Environmental Research**, v. 7, n. 1, p. 39-50, 2012.

SAEEDI, M. et al., Assessment of heavy metals contamination and leaching characteristics in highway side soils, Iran. **Environmental monitoring and assessment**, v. 151, n. 1, p. 231-241, 2009.

SAH, J. G.; CHEN, J. Y. Study of the electrokinetic process on Cd and Pb spiked soils. **Journal of hazardous Materials**, v. 58, n. 1, p. 301-315, 1998.

SALT, D. E.; SMITH, R. D.; RASKIN, I. Phytoremediation. **Annual review of plant biology**, v. 49, n. 1, p. 643-668, 1998.

SANTOS, E. V. et al. Application of Electrochemical Technologies to Treat Polluted Soil by Diesel. **Chemical Engineering Transactions**, v. 41, p. 157-162, 2014.

SANTOS, E.V. **Aplicação de tratamento eletroquímicos integrados para remediação de solos e águas contaminadas com petróleo e pesticidas**. 2015. 118 f. Tese (Doutorado em química)- Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2015.

SANTOS, G.C.; RODELLA, A.A. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de Brassica juncea. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 4, 2007.

SAWADA, A. et al. Removal of Cr (VI) from contaminated soil by electrokinetic remediation. **Waste Management**, v. 24, n. 5, p. 483-490, 2004.

SEBRAE. Manual de Gerenciamento de Resíduos – **Guia de procedimento passo a passo**. Rio de Janeiro, 2006.

SHRISVASTAVA, R. et al. Effects of chromium on the immune system. **FEMS Immunology and Medical Microbiology**, v. 34, n. 1, p.1-7, 2002.

SHULTZ, M. D. et al. Reactive nature of dopamine as a surface functionalization agent in iron oxide nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 9, p. 2482-2487, 2007.

SILVA, A.C. et al. Acompanhamento do processo de cristalização em vidros contendo resíduos galvânicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008. **Anais...** Porto de Galinhas: [s.n.], 2008.

SILVA, C. S. da. **Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de galvanicas, por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas**. 1998. 186f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SILVA, E. A. da. **Estudo da remoção dos íons cromo(III) e cobre(II) em colunas de leito fixo pela alga marinha Sargassum**. 2001. 165 f. Tese (doutorado) -Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2001.

SILVA, P.T.S. et al. Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge. **J. of Haz. Mat.**, v. B128, p. 39-44, 2006.

SILVEIRA, A.J.P.P.M. **Estudo em modelo físico 2D de biorremediação eletrocinética de solo argiloso contaminado com óleo de produção**. 2009. 252 f. Dissertação (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

- SIMAS, R. **Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto**. 2007. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- SOBRINHO, F. V. Controle Ambiental em Galvonaplastia. **Meio Ambiente Industrial**, n.15, p. 26-33, 1998.
- SOUZA, A.; LABONI, A.; COUTINHO, I. Revestimentos superficiais - tecnologia de superfícies – aplicação de cromo duro em ferramentas, moldes e matrizes. In: ENCONTRO DE INTEGRANTES DA CADEIRA PRODUTIVA DE FERRAMENTAS, MOLDES E MATRIZES, 12., 2003. **Anais...** São Paulo: [s.n], 2003. Disponível em: <<http://www.pmbok.com.br/italo/arquivos/abm2003cd-artigo.PDF>>. Acesso em 17/06/17.
- STANKOVIC, V. D.; WRAGG, A. A. Modelling of time-dependent performance criteria in a three-dimensional cell system during batch recirculation copper recovery. **Journal of applied electrochemistry**, v. 25, n. 6, p. 565-573, 1995.
- SUMA, C. S. et al. Geochemical modeling of groundwater in Chinnar River basin: a source identification perspective. **Aquatic Procedia**, v. 4, p. 986-992, 2015.
- SUZUKI, Tasma et al. Recovery of Cr as Cr (III) from Cr (VI)-contaminated kaolinite clay by electrokinetics coupled with a permeable reactive barrier. **Journal of hazardous materials**, v. 278, p. 297-303, 2014.
- TANG, X.Y. Assessment of the effectiveness of different phosphorus fertilizers to remediate Pbcontaminated soil using in vitro test. **Environment International**, v.30, p. 531-537, 2004.
- TOREM, M. L.; CUNHA, F. O; CASQUEIRA, R.G. Remoção de metais tóxicos e pesados por eletroflotação. **Saneamento Ambiental**, v. 85, p. 46-51, 2002.
- TUTIDA, D.; FOGAÇA, R. **Como funciona a contaminação dos solos**. 2012. Disponível em <<http://ambiente.hsw.uol.com.br/contaminacao-dos-solos1.htm>>. Acesso em 12 abr. 2016.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Ecological Soil Screening Level Guidance**. Washington: US Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, 2000.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Integrated Risk Information System (IRIS)**. Arsenic, inorganic (CASRN 7440-38-2), Cadmium (CASRN 7440-43-9). Washington, 2010.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Tractability studies under CERCLA: an overview**. OSWER Directive 9380.302FS. Washington, 1987.
- VALLE, C.E. **Qualidade Ambiental: como ser competitivo protegendo o meio ambiente - (como se preparar para as Normas ISO 14000)**. São Paulo: Pioneira, 1995.

VALT, R.B.G. **Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo.** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2012.

VANCE, D. Reactive barriers to treat areas adjacent to source zone. **Environmental Technology**, v.7, n.4, p. 16-18, 1997.

VIDIC, R.D.; POHLAND, F.G. **Treatment Walls, Technology Evaluation Report TE- 96-01, Pittsburgh** : Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 1996

WENG, Chih-Huang et al. A pilot-scale test of electrokinetic remediation of Cr (VI) contaminated kaolinite incorporated with zero-valent iron. **J. Environ. Eng. Manage**, v. 19, n. 6, p. 379-387, 2009.

WENG, Chih-Huang; YUAN, Ching. Removal of Cr (III) from clay soils by electrokinetics. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 23, n. 3, p. 281-285, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Environmental Health Criteria 61-chromium.** Geneva: WHO, 1988. 197 p,

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Global Environmental Monitoring System. **Food regional diets:** regional per capita consumption of raw and semi-processed agricultural commodities. Geneva, WHO, 2003.

WILKIN, R.T. et al. Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zerovalent iron permeable reactive barrier. **Environmental Science & Technology**, v.39, n.12, p.4599-4605, 2005

YEUNG, A.T. et al. Design, fabrication, and assembly of an apparatus for electrokinetic remediation studies. **Geotechnical Testing Journal**, v. 20, n. 2, p. 199-210, 1997.

YUAN, C.; WENG, Chih-Huang. Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge. **Chemosphere**, v. 65, n. 1, p. 88-96, 2006.

APÊNDICE 1 – RESULTADOS ANÁLISES

MATERIAL A SER REMEDIADO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
%	9,881	70,216	15,528	0,282	0,189	0,185	0,06	0,047	0,022	0,021	0,01	0,009

LODO GALVÂNICO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
%	89,075	0,082	9,405	0,215	0	0,024	0,009	0,024	0,022	0,024	0	0

BRANCO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
%	8,577	74,374	13,288	0,244	0,149	0,146	0,045	0,03	0,022	0,013	0,01	0

24h 0,45V/cm	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 1	8,636	73,442	14,104	0,256	0,183	0,0096	0,055	0	0,026	0	0,01	0
% Fatia 2	9,975	71,668	13,895	0,259	0,167	0,67	0,051	0,029	0,024	0	0,01	0
% Fatia 3	9,99	72,57	13,612	0,244	0,178	0,136	0,057	0,033	0,024	0	0,01	0

48h 0,45V/cm	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 1	8,7	82,1	14,2	0,271	0,19	0,187	0,184	0,07	0,027	0	0,02	0,0009
% Fatia 2	5,19	81,466	13,5	0,272	0,263	0,183	0,07	0,038	0,02	0	0,01	0
% Fatia 3	10,44	79,121	13,2	0,27	0,149	0,163	0,069	0,031	0,01	0	0,01	0

72h 0,45V/cm	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 1	7,7	84,1	9,9	0,3	0,2	0,1	0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0
% Fatia 2	4,8	84,2	9,8	0,3	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0
% Fatia 3	11,1	82,3	11,7	0,3	0,2	0,2	0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0

24h 0,91V/cm	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 1	8,7	76,8	10,4	0,2	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0
% Fatia 2	3,7	74,8	11,3	0,3	0,2	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1	0
% Fatia 3	11,4	74,6	11,3	0,2	0,1	0,1	0	<0,1	<0,1	0	<0,1	0

48h 0,91V/cm	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 1	3,1	81,7	14,1	0,27	0,19	0,187	0,17	0,07	0,027	0	0,02	0,0009
% Fatia 2	0,9	82	13	0,271	0,263	0,183	0,05	0,03	0,02	0	0,01	0
% Fatia 3	13,6	77,9	12,7	0,265	0,149	0,163	0,02	0,031	0,01	0	0,01	0

72h 0,91V/cm	Cr₂O₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 1	6,6	83,4	11,9	0,3	0,2	0,1	0,1	0	<0,1	0	<0,1	0
% Fatia 2	0,8	83,1	12	0,3	0,2	0,1	0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0
% Fatia 3	13,9	82,9	11,6	0,3	0,2	0,2	0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0

24h 1,36V/cm	Cr₂O₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 1	8,22	77	10,3	0,2	0,1	0,2	0	<0,1	0	0	<0,1	0
% Fatia 2	2,54	75,1	11,1	0,2	0,2	0,2	0	<0,1	0,1	0,1	<0,1	0
% Fatia 3	10,35	76,3	11	0,2	0,2	0,1	0	<0,1	<0,1	0	<0,1	0

48h 1,36V/cm	Cr₂O₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 1	6,6	76,6	10,4	0,2	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0
% Fatia 2	0,7	74,4	11,3	0,3	0,2	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1	0
% Fatia 3	14,1	75	11,1	0,2	0,1	0,1	0	<0,1	<0,1	0	<0,1	0

72h 1,36V/cm	Cr₂O₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 1	5,4	84,8	10,6	0,2	0,2	0,1	0,1	<0,1	<0,1	0	<0,1	0
% Fatia 2	0,6	85,6	9,8	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	0
% Fatia 3	14,5	85,5	8,8	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	<0,1	0	<0,1	0

48h 0,91V/cm	Cr₂O₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 2	0,7	82,1	13,6	0,277	0,231	0,153	0,04	0,01	0,00	0	0,01	0

48h 0,68V/cm	Cr₂O₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 2	1,1	82,4	12,4	0,3	0,2	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0

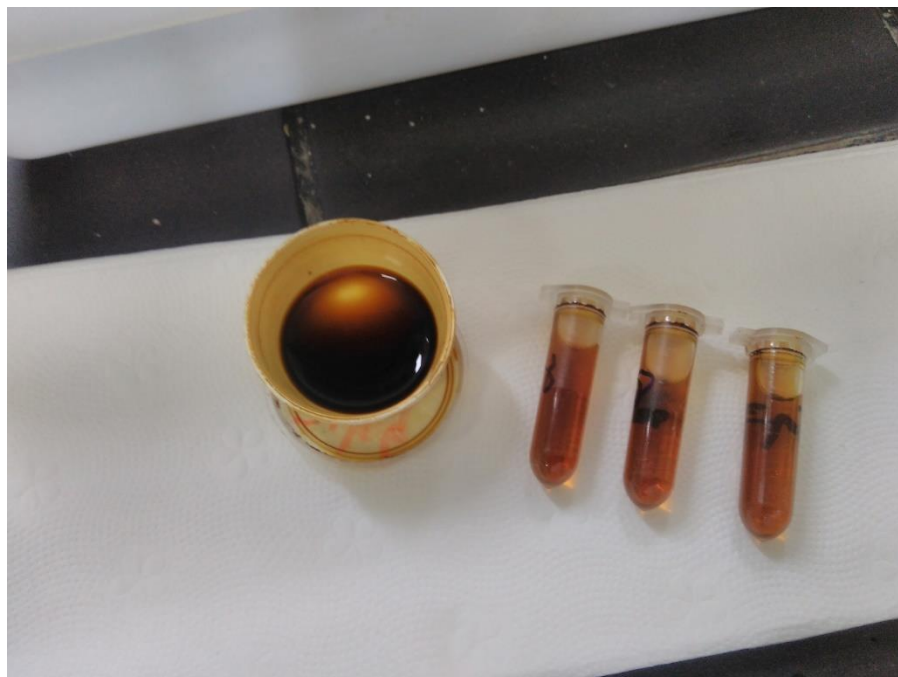
48h 0,80V/cm	Cr₂O₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 2	0,7	82,6	12,7	0,3	0,2	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0

84h 0,91V/cm	Cr₂O₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂	NiO
% Fatia 2	0,7	79,9	14,7	0,3	0,2	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

96h 0,91V/cm	Cr₂O₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	ZrO ₂	P ₂ O ₅	CaO	NiO
% Fatia 2	0,5	81,2	14	0,3	0,2	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

FONTE: A Autora (2017)

APÊNDICE 2 - ELETRÓLITO – ÁCIDO ACÉTICO APÓS REMEDIAÇÃO



FONTE: A Autora (2017)

APÊNDICE 3 – MEMÓRIA DE CÁLCULO QUANTIDADE DE ÍON CROMO III EM ÓXIDO DE CROMO Cr₂O₃.

100g de solo contaminado = 9,88g de Cr₂O₃.

$$2\text{Cr} = 2 \times 24 = 48$$

$$3\text{O} = 3 \times 8 = 24$$

$$1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_3 = 72\text{g}$$

$$2/3 \times 9,88\text{g} = 6,587\text{g}$$

$$100\text{g de Cr}_2\text{O}_3 \text{ em solo} = 6,59 \text{ g de Cromo III}$$

ANEXO 1 - ESTATÍSTICA F (DISTRIBUIÇÃO F DE SNEDECOR) TABELA DA DISTRIBUIÇÃO DE F, PARA $\alpha = 10\%$

$\nu_2 \backslash \nu_1$	NUMERADOR DE GRAUS DE LIBERDADE								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	39,86	49,50	53,59	55,83	57,24	58,20	58,91	59,44	59,86
2	8,53	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33	9,35	9,37	9,38
3	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31	5,28	5,27	5,25	5,24
4	4,54	4,32	4,19	4,11	4,05	4,01	3,98	3,95	3,94
5	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45	3,40	3,37	3,34	3,32
6	3,78	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05	3,01	2,98	2,96
7	3,59	3,26	3,07	2,96	2,88	2,83	2,78	2,75	2,72
8	3,46	3,11	2,92	2,81	2,73	2,67	2,62	2,59	2,56
9	3,36	3,01	2,81	2,69	2,61	2,55	2,51	2,47	2,44
10	3,29	2,92	2,73	2,61	2,52	2,46	2,41	2,38	2,35
11	3,23	2,86	2,66	2,54	2,45	2,39	2,34	2,30	2,27
12	3,18	2,81	2,61	2,48	2,39	2,33	2,28	2,24	2,21
13	3,14	2,76	2,56	2,43	2,35	2,28	2,23	2,20	2,16
14	3,10	2,73	2,52	2,39	2,31	2,24	2,19	2,15	2,12
15	3,07	2,70	2,49	2,36	2,27	2,21	2,16	2,12	2,09
16	3,05	2,67	2,46	2,33	2,24	2,18	2,13	2,09	2,06
17	3,03	2,64	2,44	2,31	2,22	2,15	2,10	2,06	2,03
18	3,01	2,62	2,42	2,29	2,20	2,13	2,08	2,04	2,00
19	2,99	2,61	2,40	2,27	2,18	2,11	2,06	2,02	1,98
20	2,97	2,59	2,38	2,25	2,16	2,09	2,04	2,00	1,96
21	2,96	2,57	2,36	2,23	2,14	2,08	2,02	1,98	1,95
22	2,95	2,56	2,35	2,22	2,13	2,06	2,01	1,97	1,93
23	2,94	2,55	2,34	2,21	2,11	2,05	1,99	1,95	1,92
24	2,93	2,54	2,33	2,19	2,10	2,04	1,98	1,94	1,91
25	2,92	2,53	2,32	2,18	2,09	2,02	1,97	1,93	1,89
26	2,91	2,52	2,31	2,17	2,08	2,01	1,96	1,92	1,88
27	2,90	2,51	2,30	2,17	2,07	2,00	1,95	1,91	1,87
28	2,89	2,50	2,29	2,16	2,06	2,00	1,94	1,90	1,87
29	2,89	2,50	2,28	2,15	2,06	1,99	1,93	1,89	1,86
30	2,88	2,49	2,28	2,14	2,05	1,98	1,93	1,88	1,85
40	2,84	2,44	2,23	2,09	2,00	1,93	1,87	1,83	1,79
60	2,79	2,39	2,18	2,04	1,95	1,87	1,82	1,77	1,74
120	2,75	2,35	2,13	1,99	1,90	1,82	1,77	1,72	1,68
∞	2,71	2,30	2,08	1,94	1,85	1,77	1,72	1,67	1,63

FONTE: BOX; DRAPER (1987)