

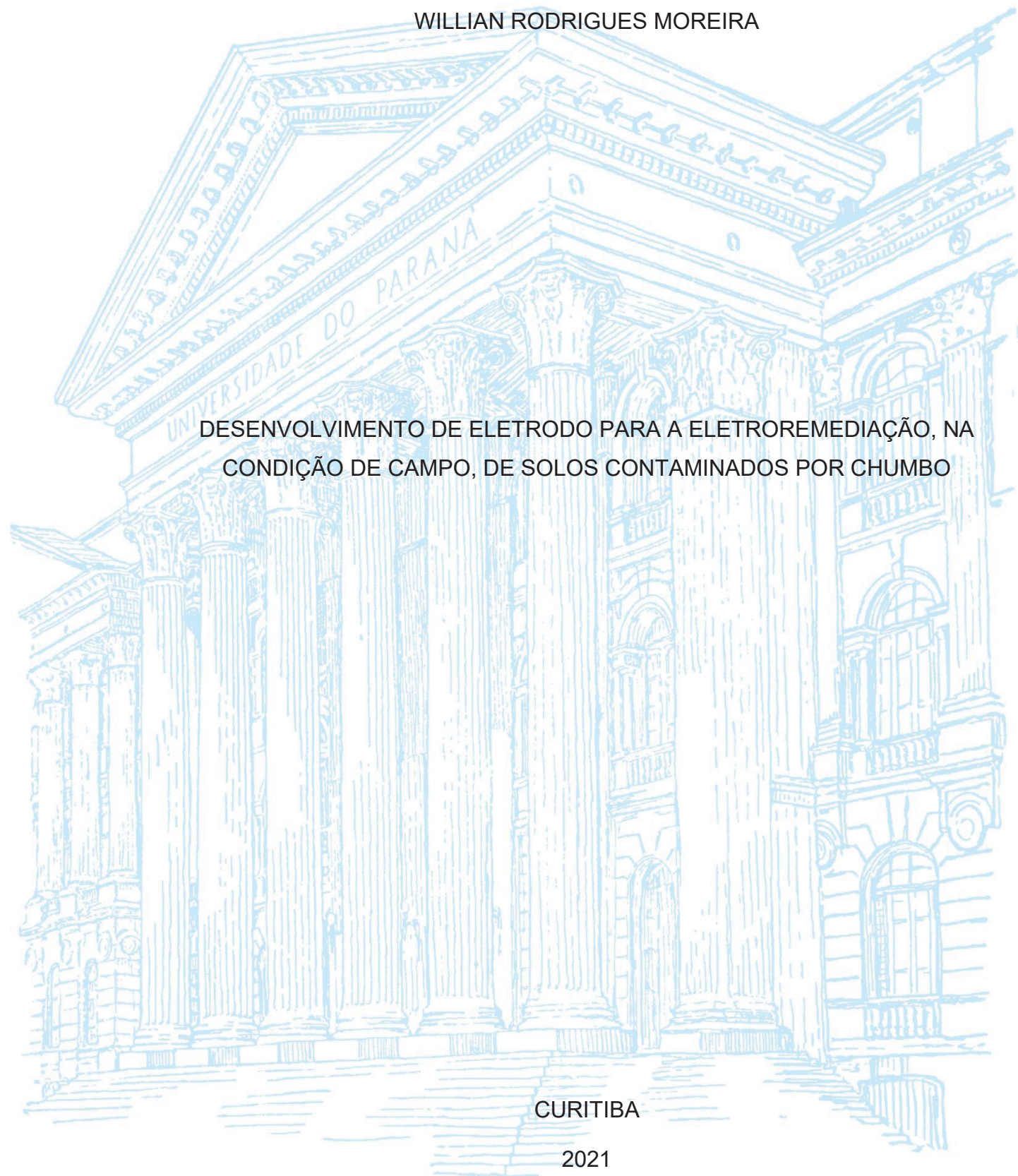
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

WILLIAN RODRIGUES MOREIRA

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO PARA A ELETROREMEDIAÇÃO, NA
CONDIÇÃO DE CAMPO, DE SOLOS CONTAMINADOS POR CHUMBO

CURITIBA

2021



WILLIAN RODRIGUES MOREIRA

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO PARA A ELETROREMEDIAÇÃO, NA
CONDIÇÃO DE CAMPO, DE SOLOS CONTAMINADOS POR CHUMBO

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

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M838d

Moreira, Willian Rodrigues

Desenvolvimento de eletrodo para a eletroremediação, na condição de campo, de solos contaminados por chumbo [recurso eletrônico] / Willian Rodrigues Moreira. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, 2021.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte .

1. Chumbo. 2. Solos – Teor de chumbo. 3. Solos – Poluição. 4. Eletroquímica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Título.

CDD: 620.183

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **WILLIAN RODRIGUES MOREIRA** intitulada: **DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO PARA ELETROREMEDIÇÃO, NA CONDIÇÃO DE CAMPO, DE SOLOS CONTAMINADOS POR CHUMBO**, sob orientação do Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre 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, 30 de Novembro de 2021.

Assinatura Eletrônica
29/12/2021 05:18:41.0
HAROLDO DE ARAÚJO PONTE
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
16/12/2021 18:28:00.0
CÉSAR AUGUSTO DARTORA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
20/12/2021 16:51:31.0
VSEVOLOD MYMRINE
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
17/12/2021 16:02:48.0
EVALDO RIBEIRO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3308 - E-mail: pipe@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 136471

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 136471

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por me dar discernimento para tomada de decisões, por me guiar e por me dar forças para cada dia estar mais focado e direcionado para os meus objetivos.

Aos meus pais, por sempre me apoiarem, por sempre estarem comigo em todos os momentos e por me darem uma ótima educação.

A minha esposa, pela paciência, pelo apoio e auxílio em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Haroldo, pelos ensinamentos, orientações e apoio para a realização deste trabalho.

Aos amigos do GEA, pelas ajudas e discussões técnicas durante a realização deste trabalho, em especial ao Lucas, que deu grande auxílio.

A Universidade Federal do Paraná, por fazer parte da minha graduação e agora mestrado, pelas oportunidades que me concedeu, e pela infraestrutura cedida.

Ao programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), pela oportunidade de fazer parte e pelos ensinamentos de seus integrantes.

A Capes, pelo auxílio financeiro.

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rocha (LAMIR – UFPR), pelas análises realizadas.

“Não sabendo que era impossível,
ele foi lá e fez”

Jean Cocteau

RESUMO

Os metais, principalmente o chumbo, contribuem muito para a poluição do meio ambiente, pois são elementos pesados e bioacumuladores. O impacto ambientais, com os avanços e as novas tecnologias, ocasionados por esses contaminantes vem crescendo ainda mais. Existem técnicas que possibilitam sua retirada do meio ambiente, porém possuem muitas limitações como: eficiência e custo operacional. Esta limitação se encontra principalmente nos processos de remediações *in situ*. Um local, onde existe até hoje impactos pela destinação errada do chumbo, é a cidade de Adrianópolis PR. Durante muitos anos, uma empresa nacional descartou resíduos industriais contendo chumbo nessa cidade. Dentro desse contexto, esse trabalho visou: a criação, a otimização e ao aperfeiçoamento do sistema de eletrodos que poderão fazer parte de processos *in situ* de remediações eletrocinéticas. Para isso foram realizados: análise do solo da região como a determinação da quantidade de chumbo presente; criação do melhor sistema de eletrodos (material, formato e filtros utilizados); e verificação quanto a viabilidade da remediação eletrocinética, utilizando desse sistema. A remediação eletrocinética foi realizado durante um período de 1800 horas, sendo possível verificar um aumento de concentração de chumbo, na câmara catódica, de 0 ppm à 276 ppm, tendo uma maior taxa nas primeiras 240 h, utilizando-se de um campo elétrico de 160 V.m^{-1} e uma concentração de ácido acético (eletrólito) de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Palavras-chaves: Remediação eletrocinética. Poluição. Eletroquímica.

ABSTRACT

Metals, especially lead, contribute a lot to environmental pollution, as they are heavy and bioaccumulating elements. The environmental impact, with advances and new technologies, caused by these contaminants has been growing even more. There are techniques that make it possible to remove them from the environment, but they have many limitations such as: efficiency and operational cost. This limitation is mainly found in in situ remediation processes. One place, where there are still impacts due to the wrong destination of lead, is the city of Adrianópolis PR. For many years, a national company disposed of industrial waste containing lead in this city. Within this context, this work aimed at: the creation, optimization and improvement of the electrode system that could be part of in situ processes of electrokinetic remediation. For this, the following were carried out: analysis of the region's soil as the determination of the amount of lead present; creation of the best electrode system (material, shape and filters used); and verification of the feasibility of electrokinetic remediation, using this system. Electrokinetic remediation was performed over a period of 1800 hours, and it was possible to verify an increase in lead concentration, in the cathode chamber, from 0 ppm to 276 ppm, with a higher rate in the first 240 h, using an electric field of $160 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ and an acetic acid (electrolyte) concentration of $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Key-words: Electrokinetic remediation. Pollution. Electrochemistry.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – POSIÇÕES DOS METAIS MAIS COMUNS NO SOLO.....	17
FIGURA 2 – LOCALIZAÇÃO DE ADRIANÓPOLIS NO ESTADO DO PARANÁ.....	19
FIGURA 3 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO POTENCIAL – PH PARA SISTEMA ÁGUA/CHUMBO À 25°C.....	20
FIGURA 4 – ESQUEMA DA PLUMA CONTAMINADA E ESTACIONADA POR UM MATERIAL ELETROCINÉTICO.....	26
FIGURA 5 - REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA <i>IN SITU</i>	27
FIGURA 6 - ELETROOSMOSE.....	28
FIGURA 7 - FORÇAS ATUANTES SOBRE PARTÍCULAS CARREGADAS	29
FIGURA 8 - ELETROFORESE	30
FIGURA 9 - FRENTE ÁCIDA DO ÂNODO PARA O CÁTODO.....	31
FIGURA 10 - ESQUEMA DEMONSTRANDO O APARATO DO REATOR ELETROCINÉTICO.....	35
FIGURA 11 - REATOR ELETROCINÉTICO.....	38
FIGURA 12 – CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA A ANODIZAÇÃO	39
FIGURA 13 – ESQUEMA PARA A ANODIZAÇÃO	40
FIGURA 14 – RECIPIENTE DE POLIPROPILENO.....	40
FIGURA 15 – DIMENSÕES DO SUPORTE PARA O SOLO.....	41
FIGURA 16 – ELETRODOS METÁLICOS ANÓDICOS	42
FIGURA 17 – FILTROS	42
FIGURA 18 – ESQUEMA E APARATOS PARA A ELETROREMEDIAÇÃO	43
FIGURA 19 – ESPECTROFOTÔMETRO	44
FIGURA 20 – ABSORÇÃO DA ENERGIA RADIANTE.....	44
FIGURA 21 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS EXPERIMENTAIS.....	45
FIGURA 22 - PENEIRA DE MESH 3/8.....	46
FIGURA 23 – ARRANJO DOS ELETRODOS NO RECIPIENTE REATIVO	47
FIGURA 24 - ANTES E DEPOIS DO SOLO PENEIRADO	51
FIGURA 25 - COMPARATIVO DOS BASTÕES QUE SOFRERAM ANODIZAÇÃO COM OS QUE NÃO SOFRERAM.....	52
FIGURA 26 – DIFERENTES COLORAÇÕES PARA CONCENTRAÇÕES DIFERENTES DA SOLUÇÃO PADRÃO DE CHUMBO.....	53

FIGURA 27 – COMPRIMENTO DE ONDA X ABSORBÂNCIA.....	54
FIGURA 28 – CURVA DE CALIBRAÇÃO	55
FIGURA 29 – FOTO DA ELETROREMEDIAÇÃO.....	56
FIGURA 30 – CORRENTE ELÉTRICA DAS 21 AMOSTRAS INICIAIS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO	58
FIGURA 31 – CORRENTE ELÉTRICA DA AMOSTRA 21 A 26.....	58
FIGURA 32 – RESISTIVIDADE DAS 21 AMOSTRAS INICIAIS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO.....	59
FIGURA 33 – RESISTIVIDADE DA AMOSTRA 21 A 26.....	59
FIGURA 34 –CONCETRAÇÃO DE CHUMBO NA CÂMERA CATÓDICA NAS 21 AMOSTRAS INICIAIS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO.....	62
FIGURA 35 – CONCETRAÇÃO DE CHUMBO NA CÂMERA CATÓDICA DA AMOSTRA 21 A 26.....	63
FIGURA 36 –CONCETRAÇÃO DE CHUMBO NAS CÂMERAS ANÓDICAS DURANTE AS PRIMEIRAS 21 AMOSTRAS.....	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DOS MINERAIS MAIS IMPORTANTES ASSOCIADOS AO CHUMBO	22
TABELA 2 - ESPECTROMETRIA DE FLUORECÊNCIA DE RAIOS X DO SOLO REAL	50
TABELA 3 – DADOS DE ABSORBÂNCIA PARA AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES PADRÕES DE CHUMBO	54
TABELA 4 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA.....	57
TABELA 5 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA CÂMERA CATÓDICA.....	61
TABELA 6 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA CÂMERA ANÓDICA 1	64
TABELA 7 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA CÂMERA ANÓDICA 2	64
TABELA 8 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA CÂMERA ANÓDICA 3	65
TABELA 9 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA CÂMERA ANÓDICA 4	66

LISTA DE SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
DDP	Diferença de potencial
D.P.	Desvio padrão
EDTA	Ácido etileno diamino tetracético
FRX	Técnica semi-quantitativa de espectrometria de fluorescência de raios X
GEA	Grupo de Eletroquímica Aplicada
LAMIR	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
LTA	Laboratório de Tecnologia Ambiental
MESH	Malha
P.F.	Perda ao fogo
PVC	Policloreto de polivinila
ROO	Oxidação de oxigênio
RRH	Redução de hidrogênio

LISTA DE SIMBOLO

σ	Condutividade iônica
e	Número de néper
μ	Micro
η	Porosidade do meio
π	Número pi
∇	Gradiente
ρ	Resistividade iônica
τ	Tortuosidade
A	Absorbância
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
BaO	Óxido de Bário
C	concentração
CaO	Cal ou óxido de cálcio
Cd	Cádmio
Cl ⁻¹	Íon cloreto
CO ₃ ⁻²	Íon carbonato
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre II
D	Diâmetro
D _i [*]	Coefficiente de difusividade efetiva
F	Constante de Faraday
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro III
E _o	Potencial-padrão de redução
E	Energia
H ₃ O ⁺ ou H ⁺	Íon hidrônio
H ₂	Gás hidrogênio
J _i ^m	Vetor de fluxo migracional

J_i^d	Vetor de fluxo mássico difusivo
K_2O	Óxido de potássio
KCN	Cianeto de potássio
MgO	Óxido de magnésio
Mn	Manganês
MnO	Óxido de manganês
Na_2O	Óxido de sódio
$NiSO_4$	Sulfato de níquel II
OH^{1-}	Íon hidroxila
P_2O_5	Pentóxido de dióxofre
pH	Potencial hidrogeniônico
Pb	Chumbo
Pb^{2+}	Íon chumbo II
$Pb(NO_3)_2$	Nitrato de chumbo II
PbO	Óxido plumboso
Pb_3O_4	Ortochlumbato de chumbo
$Pb(OH)_2$	Hidróxido de chumbo II
Ppm	Partes por milhão
PO_4^{3-}	Íon Fosfato
R	Constante universal dos gases
R^*	Resistência
SO_3	Trióxido de enxofre
SO_4^{2-}	Íon sulfato
SiO_2	Óxido de Silício
SrO	Óxido de estrôncio
t	Tempo
T	Temperatura absoluta
TiO_2	Óxido de titânio
u_i^*	Mobilidade iônica efetiva
U	Diferença de potencial
Z_i	Valência do íon
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO GERAL.....	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	CONTEXTO HISTÓRICO	19
2.1.1	Região de Adrianópolis	19
2.2	CARACTERÍSTICA DO CHUMBO	20
2.2.1	Propriedades físicas	20
2.2.2	Propriedades químicas	20
2.2.3	Toxidez do chumbo	21
2.2.4	Características gerais do chumbo	21
2.2.5	Minerais de chumbo	22
2.3	TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO.....	22
2.3.1	Variantes da remediação eletrocinética	23
2.3.1.1	Electrokinetics, Inc.....	23
2.3.1.2	Geokinetics International, Inc.	25
2.3.2	Remediação Eletrocinética	26
2.3.3	Variação da resistividade iônica	33
2.3.4	Variação da corrente elétrica	33
3	ESTADO DA ARTE	35
3.1	GRUPO DE ELETROQUÍMICA APLICADA	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	39
4.1.1	Célula eletroquímica para a anodização	39
4.1.2	Eletrólito	40

4.1.3	Recipiente	40
4.1.4	Eletrodos	41
4.1.5	Componentes para a eletroremediação.....	43
4.1.6	Espectrofotometria	44
4.2	METODOLOGIA.....	45
4.2.1	Fase preparatória	45
4.2.2	Experimento	46
4.2.2.1	Eletrodos	46
4.2.2.2	Condições experimentais	47
4.2.2.3	Amostras	47
4.2.2.4	Resistividade	47
4.2.2.5	Espectrofotometria	48
5	RESULTADOS	50
5.1	PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO SOLO DE ADRIANÓPOLIS	50
5.2	PENEIRAMENTO DO SOLO.....	51
5.3	ANODIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE TITÂNIO	51
5.4	CURVA DE CALIBRAÇÃO	52
5.5	REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA.....	55
5.6	ESPECTROFOTOMETRIA.....	60
5.6.1	Câmara catódica	60
5.6.2	Câmeras anódicas.....	63
5.7	CONSUMO ENERGÉTICO	68
5.8	RENDIMENTO	68
6	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

O metal chumbo (Pb) possui grande aplicabilidade, devido a suas características, como: baixa temperatura de fusão; apresentar-se no estado nativo na crosta terrestre; ser mole e maleável; possuir grande abundância e ser resistente à corrosão (HOLZBACH et al., 2012).

O emprego industrial desse metal se apresenta nos seguintes setores: revestimento de cabos, tubulação, transporte de reagentes oxidantes, na fabricação de vidro e, principalmente, na indústria de eletrônicos, entre outros (HOLZBACH et al., 2012).

A aplicação de chumbo na indústria de eletrônicos tem trazido grande preocupação a sociedade, pois seu descarte, muitas vezes é feito de maneira inadequada. Estima-se que 40% da massa dos equipamentos eletrônicos são constituídos de chumbo (OLIVEIRA; GOMES; AFONSO, 2010).

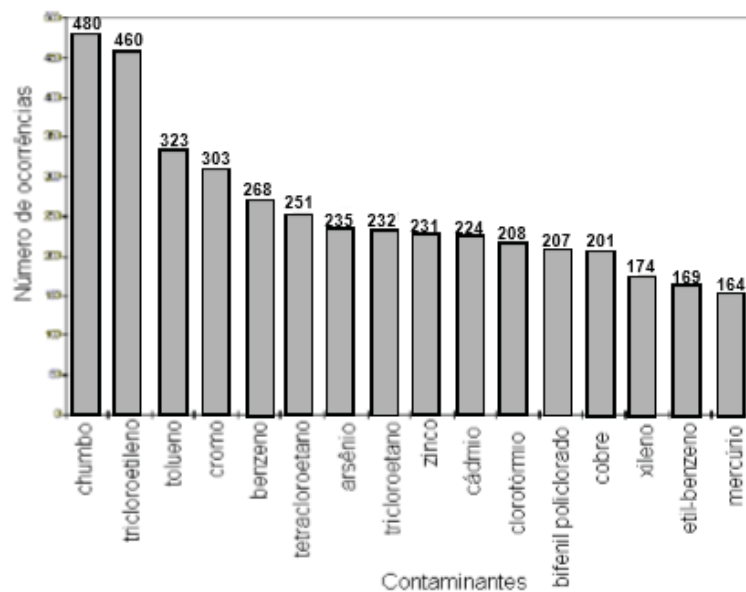
A produção mundial de chumbo oriundos de atividades industriais, e operação minerais é de 3,4 milhões de ton/ano e a de sucata de 2,3 milhões de ton/ano, gerando um potencial de contaminação de 1,1 ton/ano. O chumbo ocupa a sexta posição de consumo mundial entre os metais (segundo a ordem decrescente de consumo: ferro (Fe) – alumínio (Al) – manganês (Mn) – cobre (Cu) – zinco (Zn) – chumbo – (Pb)) (KOLJONEN et al., 1989).

O Pb possui alta estabilidade, sendo assim, mesmo em baixas concentrações, pode produzir efeitos adversos ao ser humano, principalmente aos mais vulneráveis como: crianças, idosos e gestantes. Portanto, cada vez mais se procura remover o chumbo em solos contaminados.

Dessa forma tem se criado, ao longo dos anos, métodos para a retirada de chumbo do meio ambiente, principalmente do solo. Porém muito deles já estão ficando ultrapassados. Devido a isso tem-se buscado novas tecnologias, tais como: extração de vapor no solo, que consiste em uma técnica de tratamento com extração da fase vapor do solo a vácuo estimulando de arraste e biodegradação natural, processos com biorremediação e processo de remediação eletrocínética no qual esse trabalho se fundamentou. A eletroremediação consiste na retirada de poluentes, principalmente de íons, do solo, por intermédio de campo elétrico, o qual favorece a migração iônica e, por consequência, a sua retirada do meio (ALSHAWABKEH et al.,

1999). Muito do sucesso das tecnologias inovadoras se deve ao trabalho *in situ*, o que proporciona redução de custo. Entretanto, somente 30% dos processos disponíveis para a remoção de metais do solo utilizam por intermédio de técnicas *in situ* (EPA, 1997). Na FIGURA 1 pode-se observar que o chumbo ocupa a primeira colocação de metais mais comuns nos solos, o que só demonstra a importância do cuidado e da pesquisa sobre métodos de retirada desse metal.

FIGURA 1 – POSIÇÕES DOS METAIS MAIS COMUNS NO SOLO



FONTE: Epa (1997)

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é o desenvolvimento de um sistema de eletrodos a ser usado em campo e a verificação da sua viabilidade, para a remediação de chumbo, utilizando-se da eletroremediação. Técnica essa que utiliza transporte iônico, por meio de um campo elétrico, a fim de retirar metais poluentes.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho tem por finalidade:

- Caracterizar as condições do solo de Adrianópolis, principalmente quanto a concentração de chumbo;

- Elaborar eletrodos mais adequados para a eletroremediação, que poderão ser usados em técnicas *in situ*;
- Estudar o perfil de extração do chumbo, usando a técnica de remediação eletrocinética, durante dois períodos: primeiro, durante 10 dias consecutivos, a fim de verificar o comportamento da remediação e o segundo durante os próximos 66 dias com a finalidade de verificar a estabilidade do processo;
- Ao longo do processo de remediação eletrocinética, verificar a corrente e a resistividade do solo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

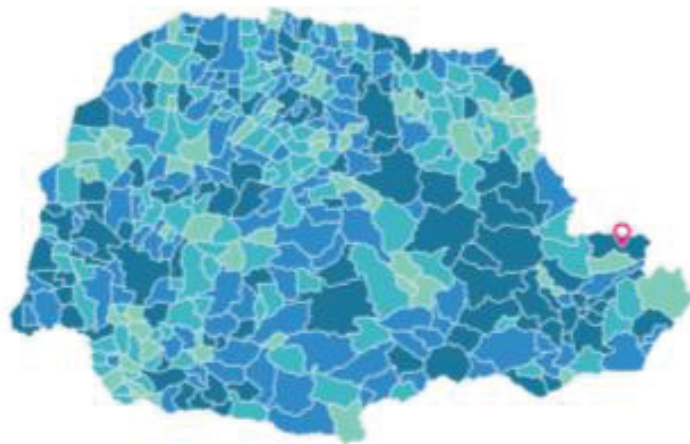
Nesse capítulo serão apresentados os seguintes pontos: a fundamentação teórica; conceitos e técnicas relacionadas ao tema de pesquisa do presente trabalho.

2.1 CONTEXTO HISTÓRICO

2.1.1 Região de Adrianópolis

Adrianópolis, cidade de onde foi retirado o solo para a análise de chumbo, é um município brasileiro localizado a sudeste do estado do Paraná e pertence à região metropolitana de Curitiba, mais especificamente no Vale do Ribeira. Sua principal atividade econômica é a mineração, principalmente de chumbo e prata. A FIGURA 2 mostra a localização da cidade de Adrianópolis no estado do Paraná (IBGE, 2021).

FIGURA 2 – LOCALIZAÇÃO DE ADRIANÓPOLIS NO ESTADO DO PARANÁ



FONTE: IBGE (2021)

Nessa região do Paraná houve o lançamento, durante um período de 50 anos, de material particulado contendo elevados teores de chumbo por uma mineradora (CUNHA et al., 2001). Devido a isso, nessa região, novas construções vêm sendo barradas pelo Ministério Público. Nesse contexto que se enquadra o motivo da escolha da região onde foi retirado as amostras utilizadas nesse trabalho.

2.2 CARACTERÍSTICA DO CHUMBO

2.2.1 Propriedades físicas

O Pb é um metal que apresenta uma coloração cinza-azulado, é brilhante, mole, dúctil, muito maleável, insolúvel nos solventes orgânicos usuais e na água, sendo um fraco condutor de eletricidade quando comparando com outros metais. Possui elevada resistência à corrosão e torna-se opaco quando exposto ao ar. Possui afinidade com o enxofre (calcófilo) e por isso, isolado ou combinado com outros metais, forma compostos de minerais sulfetados (HOLZBACH et al., 2012).

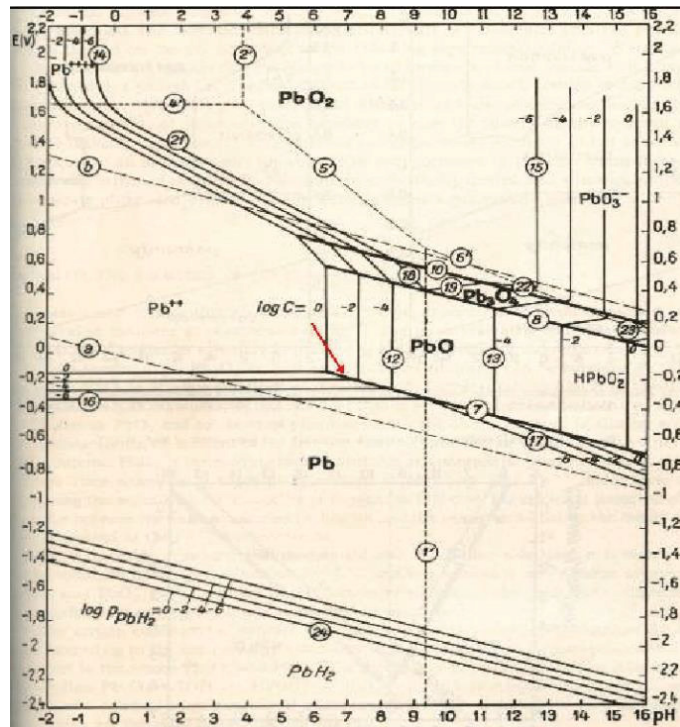
2.2.2 Propriedades químicas

Em temperatura normal, o Pb se oxida em contato com o ar, criando uma película de óxido de chumbo. A oxidação é facilitada em altas temperaturas, e, dependendo, pode formar vários tipos de óxidos.

O Pb é resistente ao ataque de ácido clorídrico, mesmo em concentrações elevadas. O chumbo em contato com ácido sulfúrico diluído não provoca reação, porém concentrado e a quente forma sulfato de chumbo, liberando anidrido sulfuroso. Já o ácido nítrico faz com que o chumbo se dissolva à temperatura normal, originando nitrato de chumbo e vapores nitrosos. O Pb fundido liga-se com numerosos metais (POURBAIX, 1996).

Através do diagrama de equilíbrio potencial-pH (FIGURA 3) para o sistema água-chumbo a 25 °C, pode-se observar a estabilidade do Pb. Verifica-se que na faixa de pH entre 0 e 7, os compostos estáveis são os íons plumboso solubilizados (Pb^{2+}). Na faixa de pH de 7 e 12 tem-se o óxido plumboso (PbO), o Pb e o ortoplumbato de chumbo (Pb_3O_4). Agora, para pH's acima de 12, as espécies estáveis encontradas são o ortoplumbato de chumbo (Pb_3O_4) e o (Pb).

FIGURA 3 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO POTENCIAL – PH PARA SISTEMA ÁGUA/CHUMBO A 25 °C



FONTE: Pourbaix (1996)

2.2.3 Toxidez do chumbo

Os animais absorvem o Pb pela ingestão ou inalação e ele se instala em tecido ricos em cálcio. Os maiores efeitos tóxicos desse metal nos seres são anemias, disfunções neurológicas e renais, muitas vezes ocasionando o saturnismo (Kolijonen et al., 1992). Por mais que a maior parte do Pb não seja absorvida pelo organismo, possui a característica de ser acumulativo, e pode ser cancerígeno e teratogênico (Winter, 1998).

2.2.4 Características gerais do chumbo

As características comuns do Pb são:

- O Pb comum no solo e nos lençóis freáticos está, geralmente, na forma de chumbo elementar; óxidos, hidróxidos e complexos metal-chumbo;
- Possui número de oxidação 0 e +2, normalmente;
- Geralmente o mais comum é o Pb^{+2} (Smith et al., 1995);

- Compostos com baixa solubilidade em água são formados por complexação com os seguintes inorgânicos: Cl^- (Íon cloreto), CO_3^{2-} (íon carbonato), SO_4^{2-} (íon sulfato) e PO_4^{3-} (íon fosfato) e orgânicos: Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), amino ácidos (Botek et al., 1998).

- A maior parte do Pb encontrado no meio ambiente se aloja no solo (Evans, 1989), pelos processos de adsorção, troca iônica e precipitação.

- A quantidade de Pb dissolvido no lençol freático depende do pH e da concentração de sais dissolvidos e os tipos de minerais presentes no solo.

2.2.5 Minerais de chumbo

O Pb apresenta-se associado em mais de 60 tipos distintos de minerais, sendo os mais importantes apresentados na TABELA 1.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DOS MINERAIS MAIS IMPORTANTES ASSOCIADOS AO CHUMBO

Mineral	Composição	Associação
Galena	PbS	Zn, Ag, Cu, Fe dentro outros
Cerussita	PbCO_3	Galena, Esfarelita e minerais secundários
Anglessita	PbSO_4	Galena
Boulangerita	$5\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$	Galena e Sb
Bournonita	$2\text{PbS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	Galena, Cu e Sb
Piromorfita	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	Galena e Cerussita
Jamesonita	$\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$	Minérios de Zn e Cu
Wulffenia	PbMnO_4	Outros molibdatos

FONTE: HOLZBACH et al. (2012).

A principal obtenção de Pb é a partir do mineral Galena, por apresentar a maior concentração do elemento, em torno de 87%, através do método de Ustulação (HOLZBACH et al., 2012).

2.3 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

As técnicas de remediação podem ser classificadas como processo físico, químico, biológico e térmico, podendo ser *in situ* (implementada diretamente no local contaminado sem escavação do solo) ou *ex situ* (com remoção do solo e seu tratamento numa instalação) (SHACKELFORD, 1999).

A técnica de remediação tem se mostrado uma boa alternativa de retirada de metais pesados em solos contaminados. Essa técnica é feita pela aplicação de uma

corrente direta de baixa intensidade ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e por uma diferença de potencial elétrico na ordem de $\text{V}\cdot\text{cm}^{-2}$, por intermédio de placas de eletrodos, promovendo o transporte de metais (REDDY; CHINTHAMREDDY, 1999). Os contaminantes são mobilizados na forma de íons (cargas).

Várias empresas estão desenvolvendo tecnologias para a retirada intensificada de metais contaminantes por intermédio de eletrodos, onde são removidos e em seguida tratados na parte superior do solo. A eletroremediação também é usada para retardar ou prevenir migração de contaminantes no centro da área do solo contaminados. Tal prática tem sido chamada de “defesas eletrocinéticas”. (PAMUKCU, 1992; EPA, 1997).

O sucesso da técnica depende da estrutura mineralógica do solo onde se deseja a retirada do metal (HAMED, 1991). As características do solo limitam a seleção da técnica de remediação a ser utilizada, ou seja, a correta técnica depende de alguns fatores, tais como: distribuição de partículas, umidade, permeabilidade, pH, densidade, carbono total orgânico, potencial de redução, estado físico dos contaminantes (FRTR, 2013).

As práticas utilizadas na tecnologia eletrocinética limitam-se a escalas piloto e de bancada, com exceção do processo de remoção de metais que tem sido comercialmente operado por uma empresa na Europa, e recentemente licenciado nos Estados Unidos (PAMUKCU, 1992; EPA, 1997).

2.3.1 Variantes da remediação eletrocinética

Existem inúmeras variantes no processo de remediação eletrocinética, a seguir serão apresentados 2 exemplos: *Electrokinetics, Inc.* e a *Geokinetics International*.

2.3.1.1 Electrokinetics, Inc.

A Electrokinetics, Inc é realizada consoante com a licença da Universidade do Estado de Louisiana (Acar, 1992 in EPA, 1997).

Esse processo eletrocinético realiza a extração e remoção dos metais por um único tratamento, podendo ser por: eletrodeposição, evaporação/condensação,

precipitação ou troca iônica. Os testes foram realizados em escala piloto e obteve apoio do EPA através do programa Superfund Innovative Technology Evaluation (Site) (ACAR e ALSHAWABKEH, 1996).

A Electro-Klean é um processo disponibilizado pela Electrokinetics, Incorporated of Batons Rouge, em Louisiana. O processo consiste na remoção de metais pesados e contaminantes orgânicos voláteis em lodos, argilas de grãos finos, areias e sedimentos. Os eletrodos são inseridos nas extremidades do solo contaminado e é aplicada uma corrente. Para acelerar o processo pode haver adição de ácidos aos eletrodos. Nos eletrodos são retidos os contaminantes. Esse processo pode ser *in-situ* ou *ex-situ*. (Electrokinetics, Inc. *in* GWRTAC, 1997).

Alguns fatores que influenciam no rendimento desse processo são: concentração de íons e o mantimento da acidez do solo. A técnica proporciona uma eficiência de 85% a 95% para a remoção de fenóis com concentração de 500 ppm. Para a remoção de chumbo, cromo, cádmio e uranio, para concentrações de 2.000 ppm, teve-se um rendimento que variou de 75% a 95%.

A remoção de 2000 mg/kg de Pb agregado à caolinita foi estudada por um grupo de pesquisadores de Louisiana, tendo como eficiência de 90 a 95%. Os eletrodos foram separados entre si de uma polegada para duas toneladas de amostra de caolinita. A duração do trabalho foi de 4 meses, gastando entorno de 15 dólares de energia, por tonelada. (Innovative in situ/cleanup processes, 1992 *in* EPA, 1997).

Com o apoio do DoD (Small Business Innovative Research Program), em 1996, a Electrokinetics, Ins. realizou um estudo qualitativo para a extração de chumbo de um córrego nos Estados Unidos. Os solos possuíam em média 4.500 ppm de chumbo. Após o tratamento em escala-piloto, o nível de chumbo caiu para 300 ppm em 30 semanas de processo. Foi utilizado um sistema de eletrodo CADEX, que promove o transporte dos cátions para o cátodo, onde ocorre a precipitação e/ou eletrodeposição. A Electrokinetics, Ins. utiliza-se de um material acessível e que não corroe com o processo. (ACAR, 1996 *in* EPA, 197).

O processo instalado pela *Eletrokinetics, Inc.* engloba custos de energia, condição (espaçamento entre eletrodos) e os fixos (mão de obra) associados com a instalação do sistema. O consumo de energia está diretamente relacionado com a condutividade do solo através dos eletrodos. A variação da condutividade do solo pode variar de 30 $\mu\text{ohms.cm}^{-1}$ para mais de 3.000 $\mu\text{ohms.cm}^{-1}$ (os valores mais altos

são aplicados a solos saturados e argila de alta-plasticidade). O valor de condutividade média fica próximo de $500 \mu\text{ohms.cm}^{-1}$. O gradiente de voltagem fica próximo de 1 V.cm^{-1} , com o objetivo de prevenir o aumento de temperatura (Acar, 1995 *in* EPA, 1997).

Dessa forma, tem-se um custo excessivo para remediar solos de alta plasticidade, os quais exigem alta condutividade elétrica. Porém, a maioria dos depósitos com condutividade da média gera um consumo de energia diário de, aproximadamente U\$ 0,40/m³ por dia (U\$ 0,03/kWh) e U\$ 12/m³ por mês. O tempo do processo depende do espaçamento entre eletrodos. Por exemplo, para um espaçamento de 4 m entre os eletrodos, provavelmente a remediação no local levará alguns meses.

Em escala-piloto, foram realizado estudos utilizando solos reais. Os resultados indicam que o gasto de energia pode ser superior a 500 kWh/m³, dependendo do espaçamento entre eletrodos de 1,0 a 1,5 m (ACAR, 1996). O gasto energético foi estimado, aproximadamente, de U\$ 15/m². Esta técnica mantém-se competitiva.

2.3.1.2 Geokinetics International, Inc.

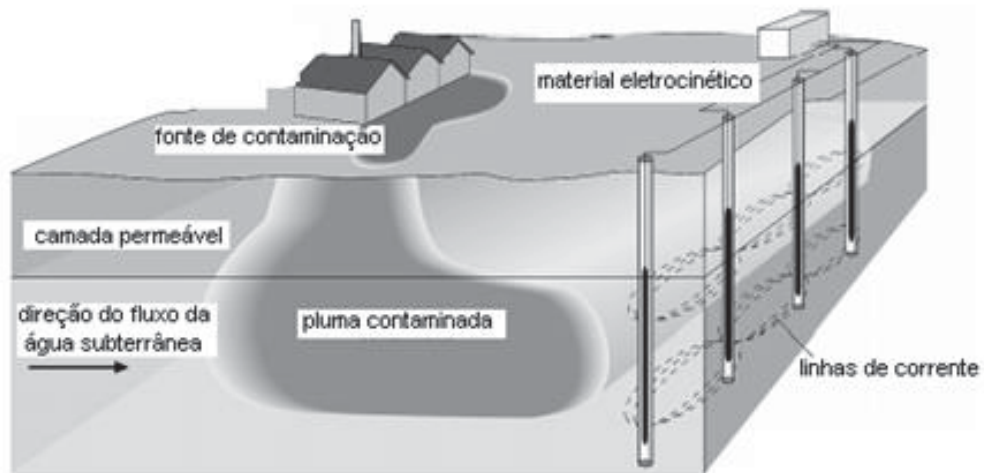
Uma patente de eletroremediação, a *Geokinetics International, Inc. (GII)* foi feita em 18 de julho de 1995. Esse processo utiliza eletrodo, controla o pH e os níveis eletrolíticos no eletrólito. A patente ainda usa aditivos com a finalidade de dissolver tipos diferentes de contaminantes (U.S. Patent, 1995 *in* EPA, 1997).

Os experimentos laboratoriais mostraram a importância da configuração apresentada nos seguintes pontos:

- Enquanto o material passa através do material, captura eletricamente os contaminantes carregados;
- Verificar o potencial redox no subaquático e a influência do pH;
- Através de sistemas de eletrodos ou injeção, introduzir os microrganismos e nutrientes;
- Aumentar a temperatura do solo, no interior da área do material, para acelerar o processo de biodegradação;
- Prevenir e diminuir a migração.

Podem ser, os materiais, instalados horizontal ou verticalmente e em qualquer profundidade, assim como mostra a FIGURA 4:

FIGURA 4 – ESQUEMA DA PLUMA CONTAMINADA E ESTACIONADA POR UM MATERIAL ELETROCINÉTICO.



FONTE: EPA (1997)

Outra alternativa desenvolvida pela GII foi o eletroaquecimento, o qual aproveita o calor gerado na eletrocínética combinado com o método de extração, a fim de remover compostos voláteis. A extração e o eletroaquecimento podem ser usados para remover solventes clorados, os quais se encontram em aquíferos. Os solos foram aquecidos uniformemente em experimentos realizados em campo (usando corrente elétrica), quando posicionados entre os eletrodos. Combinada com o vácuo ou com a extração subaquática, essa técnica pode remover o contaminante efetivamente. (GII *in* EPA, 1997).

2.3.2 Remediação Eletrocínética

O processo de remediação eletrocínética ou eletroremediação é um conjunto de fenômenos de condução de cargas elétricas (eletrônicas ou por intermédio de íons) com a finalidade de retirar do solo compostos iônicos, principalmente de: metais pesados, radionúcleos, espécies inorgânicas e alguns compostos orgânicos (ACAR; ALSHAWABKEH; GALES, 1993; ACAR et al., 1995). A técnica consiste na inserção de eletrodos na massa de solo, podendo ser em campo (*in situ*) ou em laboratório (*ex situ*), com o objetivo de fornecer uma diferença de potencial ou corrente elétrica.

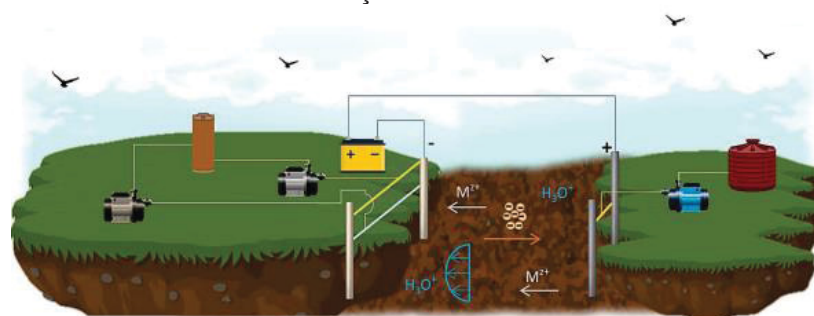
O fluido contido no solo deve ser condutor para que consiga funcionar como um meio de transporte de íons. Os cátions migram para o cátodo, onde sofrerão redução e os ânions para o ânodo, onde sofrerão oxidação (PROBSTEIN; HICKS, 1993; PUPPALA et al., 1997). Essa técnica é aplicável em solos saturados e insaturados, e também em solos de baixa permeabilidade hidráulica e em solos finos (ACAR et al., 1995; ALSHAWABKEH et al., 1999).

A eletroremediação utiliza-se de fenômenos eletrocinético como força motriz para que espécies carregadas possam ser transportadas. Dessa forma, a eletroforese, a eletromigração, a eletroosmose e a eletrólise da água possuem grande relevância para o transporte de cargas (PROBSTEIN; HICKS, 1993; ACAR et al., 1995; SHAPIRO; PROBSTEIN, 1993).

Alguns fatores podem interferir negativamente na eficiência da remediação, tais como: formação de precipitados inorgânicos, fenômeno de sorção, deposição nos eletrodos, reações indesejadas de oxidação e redução, variações no pH e gerações de gases nos eletrodos (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; PUPPALA et al., 1997; YEUNG; HSU; MENON, 1997).

Pode haver, durante o processo de eletroremediação e independente da ação do campo elétrico, bombeamento de solução eletrolítica para o meio reacional, caracterizada pela convecção forçada. Esse processo favorece a transferência de massa, pois auxilia na lixiviação de contaminantes por causa do movimento da fase líquida. Entretanto, isso eleva o custo energético do processo, devido ao bombeamento eletrolítico (ALSHAWABKEH et al., 1999). A FIGURA 5 mostra os eventos que ocorrem na remediação eletrocinética.

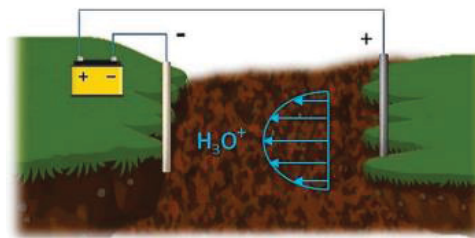
FIGURA 5 - REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA *IN SITU*



FONTE: PIRES (2018)

A eletrosmose consiste no transporte da água presente na massa de solo. Esse transporte se dá pela interação da molécula de água (H_2O) com o ânion H^+ formando o íon hidrônio (H_3O^+), capaz de ser transportado na presença de campo elétrico. A água transposta consigo espécies solubilizadas contaminadas. Dessa forma, o mecanismo de transporte de massa para a descontaminação de solo se dá por advecção, e o transporte se dá do ânodo para o cátodo, devido a carga positiva do íon hidrônio (SHAPIRO; PROBSTELN, 1993). A FIGURA 6 mostra o evento de eletrosmose.

FIGURA 6 - ELETROOSMOSE



FONTE: PIRES (2018)

O fenômeno de eletromigração é o mais efetivo para a o transporte de cargas, principalmente quando se trabalha com solo fino, pois o campo elétrico é mais favorável a mobilidade de espécies do que o gradiente hidráulico (ACAR et al., 1995; YEUNG; HSU; MENON, 1997). Já a migração e a eletrosmose complementam o aumento do potencial eletrocinético do meio para a remoção dos contaminantes (ALSHAWABKEH et al., 1999).

O vetor de fluxo migracional (J_i^m) do componente “i” pode ser determinado (ACAR; ALSHAWABKEH; GALES, 1993):

$$J_i^m = -u_i^* \cdot C_i \cdot \nabla(E) \quad (1)$$

Onde:

$$u_i^* = u_i \cdot \tau \cdot n = \frac{D_i^* \cdot z_i \cdot F}{RT} \quad (2)$$

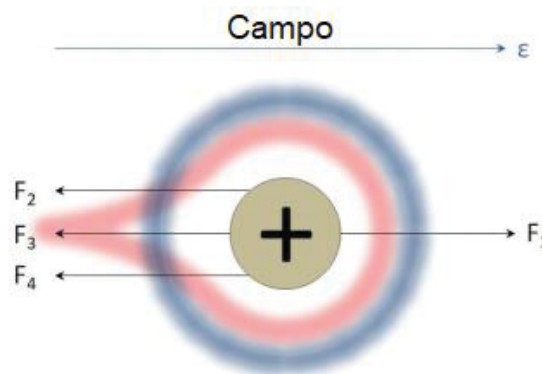
$u_i^* \rightarrow$ Mobilidade iônica efetiva da espécie i;

- u_i → Mobilidade iônica da espécie i ;
- τ → Tortuosidade do meio;
- n → Porosidade do meio;
- D_i^* → Coeficiente de difusividade efetiva;
- z_i → Valência do íon;
- F → Constante de Faraday;
- R → Constante universal dos gases;
- T → Temperatura absoluta (K) do meio.

A mobilidade iônica relaciona a velocidade dos íons com o campo elétrico aplicado, sendo, dessa forma, um fator inerente na eletroremediação. Em uma condição de equilíbrio, em que espécies eletroativas imersas num campo elétrico estiverem em um estado estacionário, a resultante das forças aplicadas sobre o íon será zero. Nesse sistema, estarão atuando 4 forças sobre a carga (conforme a FIGURA 7):

1. F_1 : Força elétrica sobre a partícula, devido ao campo elétrico;
2. F_2 : Força de atrito;
3. F_3 e F_4 : Decorre das forças coulombianas entre as cargas presentes. F_3 corresponde ao efeito do campo elétrico sobre a nuvem eletrônica da bainha de solvatação do íon e F_4 está relacionado ao efeito de relaxação, resultante da assimetria da atmosfera de solvatação do íon (ARMSTRONG; TODD, 1986).

FIGURA 7 - FORÇAS ATUANTES SOBRE PARTÍCULAS CARREGADAS

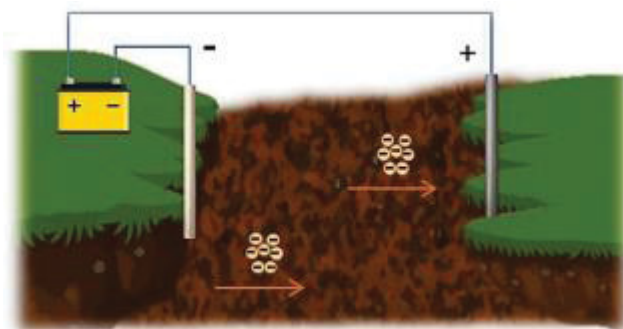


FONTE: Adaptado de PIRES (2018)

A força (F_1) no mesmo sentido do campo elétrico possui, em módulo, valor superior à resultante de F_2 , F_3 e F_4 , dessa forma será possível a mobilidade das cargas para o mesmo sentido das linhas de campo elétrico (ARMSTRONG; TODD, 1986; PROBSTEIN; HICKS, 1993). A mobilidade iônica é a medida que define a velocidade de um íon que se move por influência de uma diferença de potencial de 1 V. Entretanto, existem outros fatores que podem influenciar na mobilidade iônica, tais como: constante dielétrica do meio, solvatação do íon, concentração, grau de dissociação, temperatura, viscosidade do meio, raio iônico, pH do meio, forma e valência do íon. Dessa forma, pode-se definir a mobilidade iônica efetiva, a qual demonstra diretamente na capacidade das espécies carregadas migrarem (ARMSTRONG; TODD, 1986).

A eletroforese possui certa similaridade com a eletromigração, porém busca-se a retirada de espécies contaminantes, podendo elas serem: partículas carregadas ou espécies coloidais que estão submetidas a campo elétrico. Todavia, na necessidade de remover espécies apolares pode-se utilizar de surfactantes, capaz de aderir tais espécies aos íons, formando as micelas, que possibilitarão a sua mobilidade junto aos íons (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993). Em sistemas compactantes, tal mecanismo pode ser inibido parcialmente ou, mesmo, totalmente, pois o movimento da fase sólida pode ser impedido. A seguir é apresentado o esquema da eletroforese (FIGURA 8):

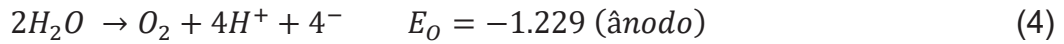
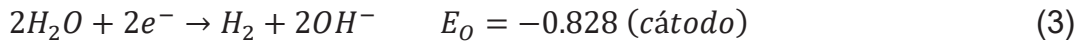
FIGURA 8 - ELETROFORESE



FONTE: PIRES (2018)

Outro mecanismo que pode ocorrer, concomitantemente, é a eletrólise da água, o qual consiste em uma reação heterogênea entre o fluido e a superfície dos eletrodos, ocasionando a “quebra” da molécula de água. Esse mecanismo pode

ocorrer tanto no cátodo quanto no ânodo. Assim, no primeiro há a formação de gás hidrogênio e no ânodo a formação de gás oxigênio, como apresentado nas semirreações a seguir (VIRKUTYTE; SILLANPÄÄ; LATOSTENMAA, 2002).



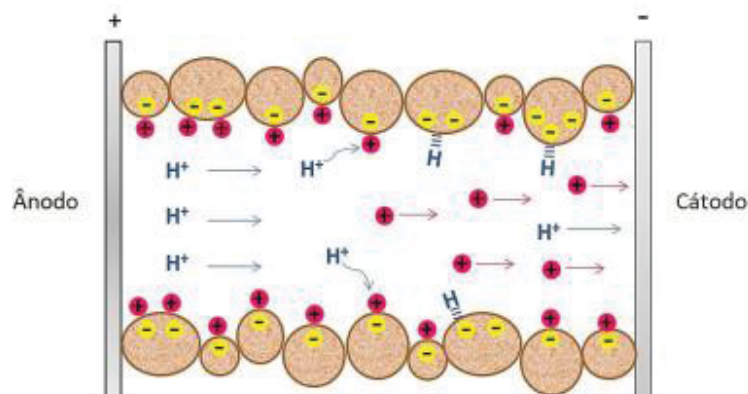
As cargas negativas das argilas favorecem a adsorção de espécies catiônicas ao solo. Dessa forma, na região anódica, há uma diminuição do pH, devido à formação de H^+ por meio da eletrólise da água. Os íons hidrônio (H_3O^+) criarão uma frente ácida em direção ao cátodo, a qual auxiliará na remoção de espécies que estão adsorvidas ao longo do solo, além de favorecer a dissolução de espécies contidas no sistema solo-fluídos (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993); VIRKUTYTE; SILLANPÄÄ; LATOSTENMAA, 2002). Mas, dependendo, pode possuir caráter tamponante a frente ácida, inibindo esse mecanismo (ALSHAWABKEH et al., 1999). A seguir (

FIGURA 9) é apresentado a formação da frente ácida.

De modo similar, ainda dentro do sistema pode ocorrer a autoionização da água, que também é responsável pela mudança do pH do meio (PUPPALA et al., 1997). A seguir é mostrado o processo de autoionização da água e a FIGURA 9 mostrando as frentes ácidas.



FIGURA 9 - FRENTE ÁCIDA DO ÂNODO PARA O CÁTODO



FONTE: PIRES (2018)

Ainda dentro do sistema pode ocorrer um outro tipo de transporte de massa que é a difusão molecular, no caso de difusão iônica, ela não é significativa, frente aos outros mecanismos de transporte iônico. A difusão molecular ocorre devido a variações nos perfis de concentração que ocorrem dentro do sistema, ou seja, devido aos gradientes de concentração de espécies (SHAPIRO; PROBSTEIN, 1993). O vetor de fluxo mássico difusivo (J_i^d) da espécie “i” pode ser relacionado pela seguinte expressão da Lei de Fick:

$$J_i^d = -D_i^* \nabla(C_i) \quad (6)$$

Em que o coeficiente de difusão molecular efetiva é dado por:

$$D_i^* = D_i \tau n \quad (7)$$

Em que o D_i^* é o coeficiente de difusividade na solução livre à diluição infinita.

A difusão pode ser relevante quando o meio se encontra longe da saturação do eletrólito. Por outro lado, quando a eletroremediação proporciona uma região de elevada concentração, nas proximidades dos eletrodos pode ocorrer o inverso, que seria o fenômeno de contradifusão, de forma a alcançar o equilíbrio indesejável na maioria dos casos (PROBSTEIN; HICKS, 1993); ALSHAWABKEH et al., 1999).

A remoção das espécies remediadas e desejadas poder ser realizada pela eletrodeposição nos eletrodos ou por ação externa de troca iônica (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993). Existem muito melhoradores de condicionamento nas remediações, sendo o mais aplicado a despolarização do cátodo, que consiste na adição de ácido no cátodo para se reduzir o pH e, dessa forma, evitar a precipitação de compostos inorgânicos (PUPPALA et al., 1997; REDDY; CHINTHAMREDDY, 1999).

Ainda, complementando, existem outros inúmeros fatores que podem influenciar a eficiência de remoção de contaminantes, são eles: uso de agentes complexantes, espaçamento e arranjo espacial dos eletrodos, eletrólitos utilizados, material e geometria dos eletrodos (YEUNG; HSU; MENON, 1997; ALSHAWABKEH et al., 1999). Além da condutividade do fluido, área superficial dos componentes, tortuosidade do solo, interação solo-fluido, mineralogia do solo, propriedades

eletroquímicas e físicas espécies, porosidade e saturação do solo. (ACAR et al., 1995; VIRKUTYTE; SILLANPÄÄ; LATOSTENMAA, 2002).

2.3.3 Variação da resistividade iônica

A resistividade iônica (ρ) mede a oposição de um sistema para o fluxo de cargas iônicas. Alta resistividade indica um material que possui dificuldade para o transporte de carga elétricas, já matérias com baixa resistividade permite bom transporte de cargas.

Conhecendo a resistividade iônica de uma solução é possível determinar sua condutividade através da seguinte equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (8)$$

Contraopondo a resistividade, a condutividade iônica mede a facilidade que um sistema tem para o transporte de cargas iônicas, sendo dependente da mobilidade e da concentração dos íons presentes na solução.

Dentro da remediação eletrocinética, a resistividade é influenciada pelos seguintes fatores: reatividade dos íons; concentração das espécies; reações de precipitação e de dissolução e a taxa de formação de H^+ no ânodo.

A reação de eletrólise da água no ânodo, produzindo íons H^+ , faz com que haja um aumento na condutividade iônica do meio; além disso, a geração de uma frente ácida, gera uma diminuição da acidez e uma maior facilidade de dissociação de compostos solúveis, gerando um grande número de ânions que migram para a câmara anódica. Por outro lado, quando os quando o H^+ encontra o ânion OH^- , perto da câmara catódica, há a formação de água e precipitados (RAMÍREZ et al., 2015).

2.3.4 Variação da corrente elétrica

A corrente elétrica, durante o processo de remediação eletrocinética, é composta majoritariamente pelo transporte, nos poros, de íons no meio. Em geral, a

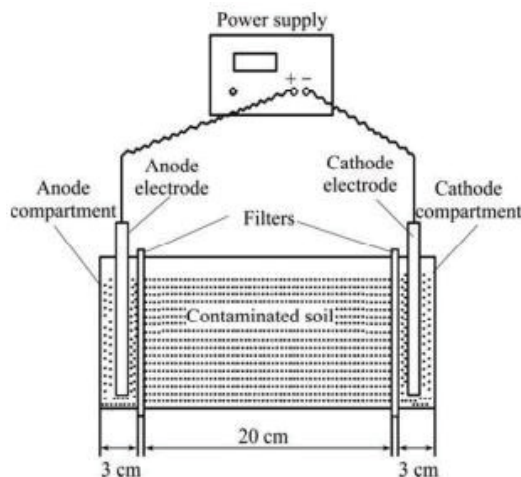
corrente é correlacionada favoravelmente com a condutividade do meio e com o teor de água no meio (ZHU et al., 2016).

A diminuição da corrente elétrica (aumento da resistividade) durante o processo de remediação, se deve à gradual depleção de sais, à precipitação de espécies químicas no cátodo de compostos não solúveis os quais bloqueiam os poros do sistema, o que impede o transporte de íons (ZHU et al., 2016; TANG et al., 2018).

3 ESTADO DA ARTE

O Cai et al. (2015) avaliou a remediação eletrocinética *ex situ* de um solo contaminado na região de Pearl River Delta, na China. Foi utilizado para a remediação um reator eletrocinético como apresentado na FIGURA 10.

FIGURA 10 - ESQUEMA DEMONSTRANDO O APARATO DO REATOR ELETROCINÉTICO



FONTE: Cai et al. (2015)

A análise mineralógica se baseou na técnica de difração de Raio X, resultando numa fração mássica de Pb de 0,116%, pH inicial do solo de 7,7. O reator eletrocinético foi dividido em 5 seções, partindo do ânodo para o cátodo.

Foram realizados 4 experimentos convencionais e com tratamento dentro da faixa de 24 h e 192 h, sem troca de polaridade nos eletrodos. E mais 5 experimentos com troca de polaridade nos eletrodos, com duração também entre a faixa de 24 h e 192 h. Para a técnica convencional de eletroremediação eletrocinética, foi utilizada uma tensão constante de 20 V. Após os experimentos com a técnica convencional, foi realizado a técnica de inversão de polaridade, a fim de demonstrar a regularização do pH. Ao ser realizado a inversão dos eletrodos, o cátodo passa a ser o ânodo e vice-versa.

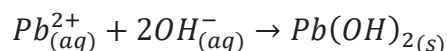
Com os dados obtidos, foi possível verificar que, com a técnica convencional de eletroremediação, foi removido em torno de 61,8% de chumbo no solo, com um tratamento de 192 h.

Na troca de polarização dos eletrodos, houve um controle mais adequado do pH do solo, o qual variou entre 5-9, sendo possível uma remoção mais significativa de

chumbo, e em menor tempo. Foi removido em torno de 87,7% do Pb presente no solo, num intervalo de 48 h a 96 h. Isso se deve a prevenção de precipitado de Pb^{2+} em regiões alcalinas. Nesse experimento não foram necessários equipamentos sofisticados, demonstrando sua aplicação a baixo custo.

Já o ZULFIQAR; IQBAL; BUTT (2017), utilizou-se de um solo proveniente do campo de pesquisa de pós graduação da estação de pesquisa em agricultura, na Universidade Faisalabad, Paquistão. Contendo um percentual de 30% de areia, 42,5% de lodo e 27,5% de argila. Para a análise experimental, foi usado células eletrocinéticas (*ex situ*) feitas de tubos de PVC com 9 cm de diâmetro e 36 cm de comprimento, e utilizando eletrodos de grafite e ferro. Foi utilizado como eletrólito, o ácido acético, e alguns reforços de ácido cítrico. Foi consumida, no total, uma energia de 18-39 kWh/m³ de solo remediado.

Uma das conclusões de ZULFIQAR; IQBAL; BUTT (2017) foi de que os eletrodos de grafite são 15 vezes mais eficientes para a remediação de chumbo no solo do que os de ferro. Além disso, pode haver a formação de precipitado de hidróxido de chumbo II no meio reacional, segundo a reação:



Os autores CAMESELLE; GOUVEIA; CABO (2021) analisaram a eletroremediação de metais pesados como: cádmio (Cd), cobalto (Co), cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr) e Pb. Nesse trabalho foram realizadas eletroremediações utilizando eletrólitos orgânicos (EDTA, ácido cítrico, ácido oxálico e ácido acético). Concluiu-se então que é recomendável a utilização de ácido acético para a eletroremediação de Pb em solo.

Conforme REDDY (1999), a utilização de ácidos fracos como o ácido acético é recomendado quando possível, pois impede a formação de precipitados nas câmeras catódicas, e, além do mais, deve ser utilizado em concentrações baixas (abaixo de 1 mol.L⁻¹), já que o excesso de íons na solução pode causar competição com os íons do metal contaminante, o que pode afetar o rendimento do processo de migração e, conseqüentemente, o de eletroremediação.

3.1 GRUPO DE ELETROQUÍMICA APLICADA

Na Universidade Federal do Paraná existe o Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) que atua na área de remediação eletrocínética desde 2004. Um dos primeiros trabalhos realizados pelo grupo foi o do PEDRAZZONI, 2004, que estudou a remediação eletrocínética para a remoção de Pb a partir de resíduos industriais.

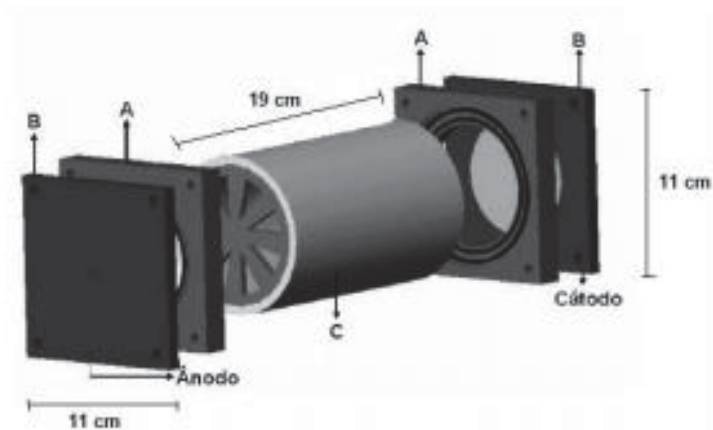
PEDRAZZONI (2004) simulou um solo típico contendo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, o qual foi submetido a dois métodos de eletroremediação: o potenciostático e o galvanostático, com a finalidade de retirar os íons Pb^{2+} . Nele, houve bombeamento contínuo de nitrato de sódio (NaNO_3) a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, funcionando como eletrólito, na vazão de 20 mL.h^{-1} . O autor analisou também os perfis da concentração de Pb^{2+} e do pH ao longo do reator eletrocínético. Ao final, foi verificada maior eficiência de remoção de chumbo pelo método potenciostático, o qual foi submetido um campo elétrico de 50 V.m^{-1} , removendo o Pb na forma iônica de $250 \text{ ppm.h}^{-1}.\text{dm}^{-3}$. Enquanto o galvanostático, foi obtido $125 \text{ ppm.h}^{-1}.\text{dm}^{-3}$, numa densidade de corrente de $0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$.

GUARACHO (2005) estudou a eletroremediação para a retirada de Pb e Ni de solos de landfarming de refinarias. Utilizou-se de solos contaminados com soluções de nitrato de chumbo II ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) e sulfato de níquel II (NiSO_4) em diferentes concentrações. Para a realização das remediações, levou-se 48 h. Foi possível uma remoção de Pb^{2+} de 99,56 % utilizando um potencial de 10 V. Já para o caso dos íons de Ni, a eficiência foi de 77,93% sob um potencial de 15 V.

IRYODA (2008) realizou um estudo do efeito da caolinita na remediação eletrocínética de solos contaminados com Pb. Nele, fez-se experimentos sem adição de caolinita, com 30 % e com 60 %, em massa, submetidos a um potencial de 1,5 V. Foi utilizado um bombeamento constante de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ atuando como eletrólito, na vazão de 90 mL.h^{-1} . Verificou-se que a caolinita tem efeito contrário à migração e à difusão do contaminante, dessa forma, a taxa de transporte de chumbo é inversamente proporcional à concentração de caolinita.

SEBBEN (2020) avaliou a remediação eletrocínética *ex situ*, em solo contaminado por Pb na região de Adrianópolis PR. Foi utilizado, nesse trabalho, um reator eletrocínético, semelhante ao utilizado pelo PEDRAZZONI (2004), conforme a FIGURA 11.

FIGURA 11 - REATOR ELETROKINÉTICO



FONTE: Adaptado de PEDRAZZONI (2004)

O reator era feito de acrílico, com 9 cm de diâmetro e 19 cm de comprimento. Foi utilizada vedação com silicone. Nas extremidades do reator, há duas câmaras, também, de acrílico, onde foram inseridos os eletrodos de aço inox. O eletrólito utilizado foi o ácido acético (CH_3COOH) nas concentrações de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A fonte utilizada foi a DC POWER SUPPLY MPL-1305M, com faixa de trabalho de $0 - 32 \text{ V} / 5 \text{ A}$ e $0 - 60 \text{ V} / 1,3 \text{ A}$. O controle de corrente elétrica com o valor de 22 mA.

Para a medição de concentração de Pb das amostras de solos obtidas, foi utilizado o aparelho de espectrofotometria do LTA (Laboratório de Tecnologia Ambiental) FEMTO Cirrus 80 (nº 8013110042). Para isso era necessário, preliminarmente, determinar a curva de calibração de absorvância para diferentes concentrações de chumbo, dessa forma, foram utilizadas soluções de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ com concentrações de 0 a 1200 ppm. O comprimento de onda utilizado foi de 414 nm.

Foi concluído que a remediação eletrocinética foi eficaz para retirada de Pb do solo contaminado. As condições ideais, determinadas analiticamente e experimentalmente, foi para concentração de CH_3COOH de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e uma diferença de potencial de 56 V e corrente de 0,022 A.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados para a eletroremediação, a qual se dividirá nos preparatórios, experimento propriamente dito, e determinação das concentrações. Também serão apresentados: os métodos analíticos empregados na caracterização do solo; as condições o qual o solo se submeterá para a eletroremediação e a determinação das concentrações.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 Célula eletroquímica para a anodização

Na etapa de preparação dos eletrodos, é necessário a elaboração de um recipiente destinado à submeter os eletrodos à anodização, o qual possibilitará os eletrodos de titânio/ TiO_2 a estarem sob campo elétrico. A célula é constituída de tubos e cotovelos de PVC (policloreto de polivinila) conforme apresentado na FIGURA 12.

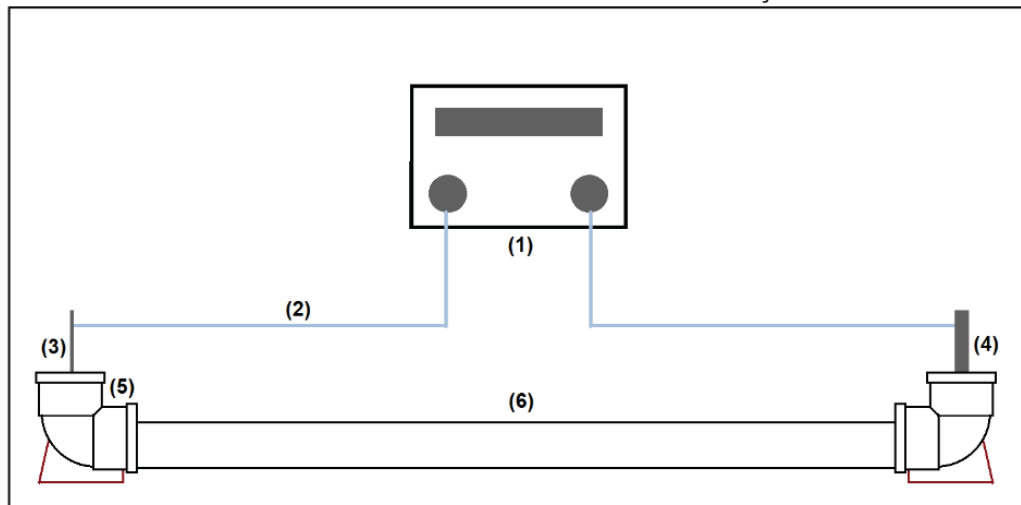
FIGURA 12 – CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA A ANODIZAÇÃO



FONTE: O autor (2021)

A seguir (FIGURA 13) é apresentado o esquema para a anodização dos eletrodos de Ti/TiO_2 , os quais foram utilizados posteriormente na câmara anódica do reator eletrocínético.

FIGURA 13 – ESQUEMA PARA A ANODIZAÇÃO



LEGENDA: (1) fonte (4) Aço inox AISI 304
 (2) cabo elétrico (5) cotovelo de PVC
 (3) Eletrodos de titânio (6) Tudo cortado de PVC

FONTE: O autor (2021)

4.1.2 Eletrólito

O eletrólito utilizado foi o ácido acético na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pois foi o que mais obteve rendimento no experimento da SEBBEN (2020), além do mais, a concentração está abaixo do valor recomendado pelo REDDY (1999).

Para a preparação do eletrólito, foi utilizado ácido acético glacial P.A 98% diluído em água deionizada até a obtenção de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.1.3 Recipiente

O recipiente para a eletroremediação, simulando uma condição *in situ*, foi uma caixa de polipropileno conforme a FIGURA 14:

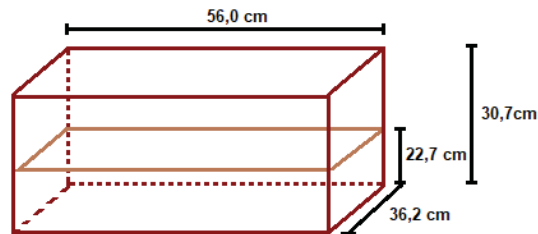
FIGURA 14 – RECIPIENTE DE POLIPROPILENO



FONTE: O autor (2021)

As dimensões do recipiente e também do solo após sua colocação, estão apresentados a FIGURA 15. O recipiente tem uma capacidade de 60 L, e o volume usado de solo foi de 45 L.

FIGURA 15 – DIMENSÕES DO SUPORTE PARA O SOLO



FONTE: O Autor

4.1.4 Eletrodos

A escolha do material, o qual será utilizado como cátodo e no ânodo é de fundamental importância, pois esta escolha pode interferir na eficiência e no consumo energético da eletroremediação. Deve-se escolher eletrodos com alta resistência a corrosão, a fim de propiciar estabilidade ao sistema, principalmente em meios agressivos. Os eletrodos também devem apresentar altos sobrepotenciais para as reações de oxidação de oxigênio (ROO) e de redução de hidrogênio (RRH), de modo que a barreira energética seja suficiente para inibi-las (MAKISHI, 2014). Conforme já demonstrado, estas reações ocorrem paralelamente à remediação eletrocinética, devido a geração de gases. Por outro lado, em muitos processos eletroquímicos, a utilização de ânodos com baixo sobrepotencial acarreta redução de custo, devido à redução da diferença de potencial operacional (ANDRADE et al., 2004).

O material escolhido para os 4 ânodos foi o Ti/TiO₂, pois de acordo com a literatura, esse metal apresenta alto sobrepotencial para reações de desprendimento de oxigênio em meios ácidos, além de ser resistente à corrosão (MAKISHI, 2014).

No cátodo, foi utilizado o aço inox AISI 304, com cerca de 1 mm de espessura. Essa escolha se baseou no fato do aço inox resistir a oxidações indesejadas em sua superfície (KAMINARI, 2011). Os eletrodos anódicos estão apresentados na FIGURA 16.

FIGURA 16 – ELETRODOS METÁLICOS ANÓDICOS



FONTE: O autor (2021)

Os eletrodos foram acomodados dentro de filtros (tubos porosos de polietileno com 25 μm) para inibir a passagem de solo para dentro das câmeras. O filtro está apresentado na FIGURA 17.

O bastão que compõe os eletrodos de Ti/TiO₂ (ânodo) possui formato cilíndrico, possuindo 1,2 mm de diâmetro e altura efetiva para a remediação de 25,5 cm.

A área efetiva de cada bastão pode ser determinada pelo seguinte equacionamento:

$$A_{ef} = \pi \cdot D \cdot h \quad (9)$$

$$A_{ef} = \pi \cdot 1,2\text{mm} \cdot 255\text{mm} \cong 961,33 \text{ mm}^2$$

FIGURA 17 – FILTROS



FONTE: O autor (2021)

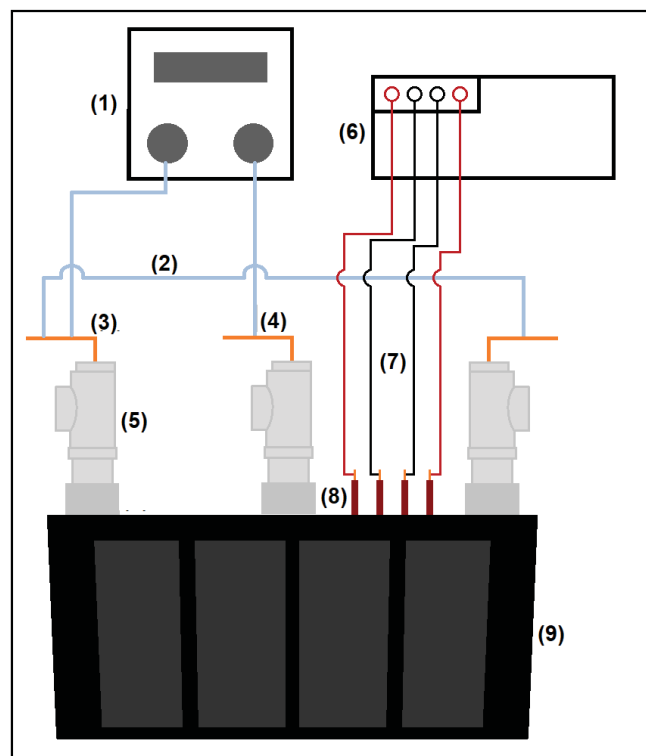
4.1.5 Componentes para a eletroremediação

O sistema completo para a eletroremediação utilizado para a pesquisa é composto pelos seguintes equipamentos:

- Fonte digital da marca Minipa, modelo MPL-1305M, com capacidade de fornecer 32 V e 5 A, com ajuste de tensão e corrente;
- Terrômetro digital da marca Megadras, modelo MTD-20KW;
- Multímetros digitais da marca Minipa, modelo ET-2042.

O esquema e todo o aparato para a eletroremediação estão apresentados na FIGURA 18.

FIGURA 18 – ESQUEMA E APARATOS PARA A ELETROREMEDIAÇÃO



LEGENDA: (1) fonte
 (2) cabos elétricos da fonte
 (3) eletrodo de titânio (ânodo)
 (4) eletrodo de aço inox AISI 304 (cátodo)
 (5) tubulações de PVC
 (6) terrômetro
 (7) cabos elétricos
 (8) fios de cobre
 (9) caixa de polipropileno

FONTE: O autor (2021)

4.1.6 Espectrofotometria

Para a determinação das concentrações das amostras retiradas dos eletrodos ao longo do tempo, foi utilizado a técnica de espectrofotometria, utilizando-se o aparelho de espectrofotometria FEMTO Cirrus 80. A FIGURA 19 ilustra o espectrofotômetro utilizado.

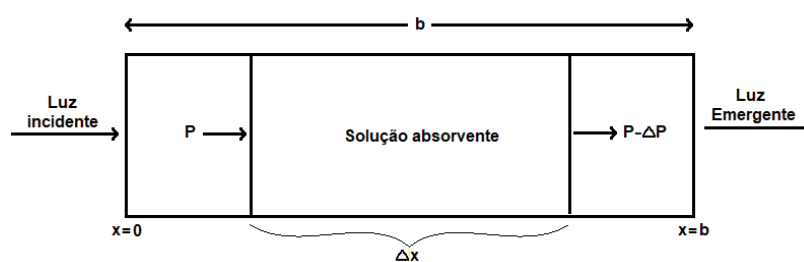
FIGURA 19 – ESPECTROFOTÔMETRO



FONTE: O autor (2021)

Essa técnica consiste na determinação da concentração de compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos, de acordo com a maior ou menor absorção da radiação visível incidente. Na verdade, o que vai interferir mais no grau de absorção da luz é o número e o arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Quando a luz incidente com energia radiante P passa por uma solução absorvente, parte da energia é absorvida ΔP , a qual depende da energia incidente, da concentração das espécies absorventes e da espessura da solução. Desta forma, quando maior a concentração da solução absorvente, maior o grau de absorção da energia radiante. A FIGURA 20 demonstra o comportamento da técnica de espectrofotometria.

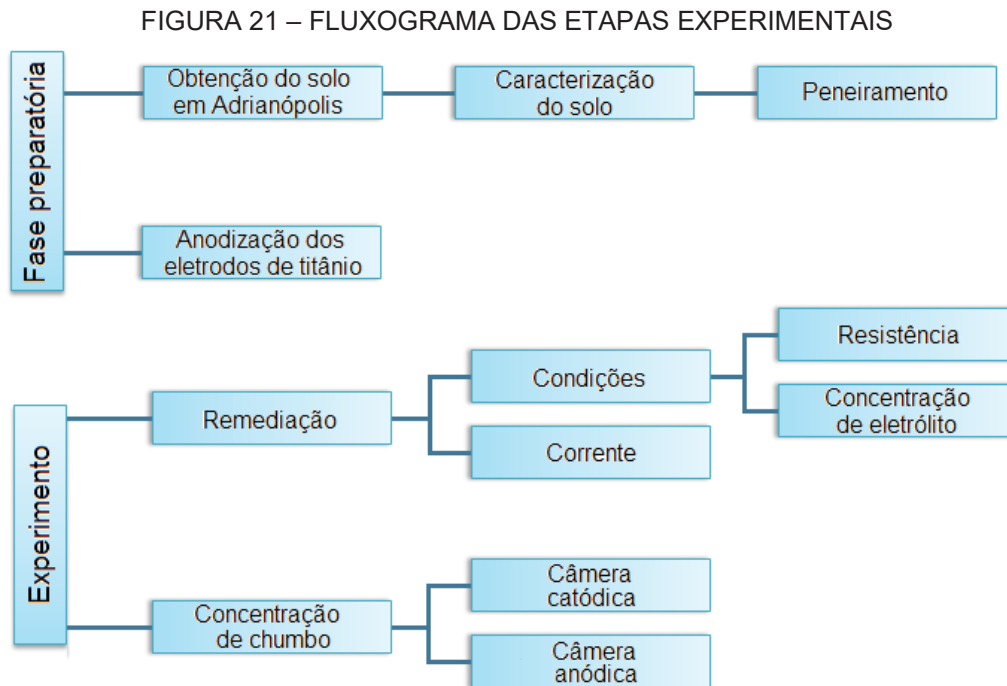
FIGURA 20 – ABSORÇÃO DA ENERGIA RADIANTE



FONTE: Adaptado de MARCZENKO (1976)

4.2 METODOLOGIA

A FIGURA 21 apresenta o fluxograma esquemático do processo experimental. Este se divide em duas etapas: preparação e parte experimental.



FONTE: O autor (2021)

4.2.1 Fase preparatória

Primeiramente foi realizado a coleta do solo no município de Adrianópolis PR. Para isso foi necessário a escavação do solo e alojamento para o transporte até Curitiba.

Obtido o solo então se inicia a preparação do mesmo, isto é, limpá-lo e caracterizá-lo. A limpeza consistiu em peneirar o solo, usando uma peneira de mesh 3/8 (abertura de 9,51 mm) conforme a FIGURA 22, de forma a retirar os grãos, como pedras e galhos com dimensões maiores de 9,51 mm. A caracterização foi realizada pela técnica semi-quantitativa de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR-UFPR).

FIGURA 22 - PENEIRA DE MESH 3/8



FONTE: O autor (2021)

A próxima etapa consistiu em colocar o solo no recipiente reativo. E então iniciou-se a preparação dos eletrodos.

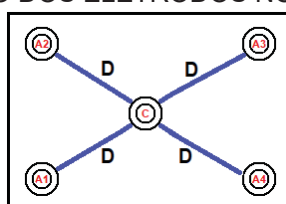
Inicialmente os eletrodos de Ti/TiO₂ foram submetidos a anodização, que consiste nas seguintes etapas: lixamento com lixas P600 e inseri-los em célula eletroquímica com ácido sulfúrico (eletrólito) na concentração de 1,0 mol.L⁻¹. O processo foi controlado de forma potencioestática. Assim, criou-se um filme nos eletrodos de Ti/TiO₂, tornando-os mais inertes. O eletrodo utilizado no cátodo foi o aço inox AISI 304. A duração do procedimento é dada em função da estabilização da corrente elétrica.

4.2.2 Experimento

4.2.2.1 Eletrodos

Os eletrodos dentro dos filtros foram inseridos no recipiente conforme a orientação apresentada na FIGURA 23, a distância D entre o eletrodo catódico e os anódicos foi de 20 cm.

FIGURA 23 – ARRANJO DOS ELETRODOS NO RECIPIENTE REATIVO



LEGENDA: D - Distância entre o cátodo e os ânodos
 A1 - ânodo 1
 A2 - ânodo 2
 A3 - ânodo 3
 A4 - ânodo 4
 C - cátodo

FONTE: O autor (2021)

4.2.2.2 Condições experimentais

Antes se iniciar a remediação, foram definidos as condições a serem utilizado no experimento, que se basearam no trabalho da SEBBEN (2020), são eles:

- Concentração de eletrólito: $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético;
- Diferença de potencial de 32 V, o qual gera um compo elétrico de 160 V.m^{-1} .

Após a inserção da fiação adequada e a ligação da fonte aos terminais, iniciou-se a remediação, com o fornecimento da diferença de potencial estipulada.

4.2.2.3 Amostras

Foi retirado amostras, em torno de 5 mL de dentro dos 5 eletrodos a cada 12 h, durante um período de 11 dias, obtendo-se assim 21 amostras, de forma a determinar a concentração de Pb ao longo do tempo, principalmente no cátodo, onde se espera um aumento de sua concentração. Depois, foram obtidas mais 5 amostras esporádicas durante 65 dias, a fim de verificar a estabilização do sistema.

Obtidas as amostras, é possível determinar a concentração dos eletrodos por meio da técnica de espectrofotometria, e assim, a análise do comportamento da remediação ao longo do tempo.

4.2.2.4 Resistividade

Foi utilizado o método de Wenner para determinar a resistividade da solução eletrolítica, através da medição da resistência por intermédio do terrômetro. Este

método consiste na inserção, na região onde se deseja a medição da resistência, de 4 eletrodos de forma colinear, com igual afastamento e profundidade. Os dois eletrodos localizados nos extremos têm a finalidade de injetar corrente e os dois centrais servem para medir a diferença de potencial. Esse conjunto possibilita o fornecimento de resistência (R^*).

Com o valor da resistência (R^*) medidos no terrômetro, é possível determinar a resistividade da solução eletrolítica conforme a equação (10):

$$\rho = 2. \pi. D. R^*, \quad (10)$$

onde:

ρ corresponde a resistividade ($\Omega.m$)

R é a resistência medida (Ω)

D é a distância da profundidade e das distâncias entre os eletrodos

4.2.2.5 Espectrofotometria

Para a determinação de concentração utilizando o espectrofotômetro, deve-se, primeiramente, construir uma curva de calibração de absorvância por concentração. Seguindo as condições de concentração de Chumbo no solo, as concentrações de chumbo utilizadas para a calibração foram: 100 ppm, 300 ppm, 500 ppm, 700 ppm, 1000 ppm. O sal escolhido por sua alta solubilidade foi o nitrato de chumbo (SEBBEN, 2020).

As soluções preparadas possuem coloração transparente, então deve-se adicionar outra solução de forma a se obter uma coloração que dependa da concentração de Pb na solução. Essa nova solução foi preparada com 100 mL de água destilada; 25 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) para que o meio permaneça básico e que não haja a formação de polissulfetos; 5 g de cianeto de potássio (KCN) para complexar o Pb e 15,5 g de sulfeto de sódio para dar coloração (SEBBEN, 2020).

Foi realizadas uma diluição das soluções de $Pb(NO_3)_2$ em água em uma proporção de 1:25, inserindo 1 mL de cada solução em 25 mL de água. Em seguida foram inseridos 50 μL da solução corante. Desta forma foram obtidas coloração diferentes para as diferentes concentrações de $Pb(NO_3)_2$, e, assim, possibilitando a geração da curva de calibração pelo espectrofotômetro.

O comprimento de onda usado no espectrofotômetro foi determinado a partir da varredura de absorvância por comprimento de onda da amostra de 300 ppm de chumbo. O valor de comprimento de onda o qual apresenta um pico de absorvância, foi o escolhido.

5 RESULTADOS

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos para a eletroremediação do solo contaminado com Pb, com as análises e discussões.

5.1 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO SOLO DE ADRIANÓPOLIS

Inicialmente, antes de qualquer modificação do solo real obtido de Adrianópolis, foi realizada a sua caracterização através da técnica semi-quantitativa de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR-UFPR). A TABELA 2 apresenta os resultados obtidos.

TABELA 2 - ESPECTROMETRIA DE FLUORECÊNCIA DE RAIOS X DO SOLO REAL

Composição	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	PbO (%)	MgO (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)
	55,4	14,7	5,6	2,9	1,8	1,8	1,3	0,6	0,6
	SO ₃ (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	ZnO (%)	CuO (%)	BaO (%)	SrO (%)	P.F. (%)	
	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	<0,1	13,89	

P.F. – Perda por calor (2000 °C)

% - Percentual mássico

FONTE: O autor (2021)

Sabendo-se que o óxido de chumbo (PbO) possui uma massa molecular de 223,2 g.mol⁻¹, e que a massa molar do Pb é de 207,2 g.mol⁻¹, pode-se determinar qual é o percentual mássico do chumbo presente no solo:

$$\begin{array}{r} 223,2 \text{ g} \text{ ---- } 1,8 \% \\ 207,2 \text{ g} \text{ ---- } X \end{array}$$

$$X = 1,67 \%$$

Dessa forma, o percentual mássico de Pb no solo é de 1,67%. Como o solo possui uma massa de 46,815 g, a quantidade de chumbo passível de ser retirada em caso de eficiência de 100% é de 0,78 g.

5.2 PENEIRAMENTO DO SOLO

A massa de solo seco e o seu volume usado no recipiente de polipropileno foram, respectivamente, de 46,815 kg e 46 L.

Na FIGURA 24 estão apresentados o antes e o depois do peneiramento do solo real. Pode-se observar a diferença de granulometria obtida.

FIGURA 24 - ANTES E DEPOIS DO SOLO PENEIRADO



FONTE: O autor (2020)

5.3 ANODIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE TITÂNIO

Para a eletroremediação, é preciso realizar a anodização dos ânodos, a fim de que haja menos interferências no procedimento. Esse processo, promove uma menor rugosidade superficial, e também favorece a passividade do eletrodo.

Esse procedimento se inicia com o lixamento dos bastões de Ti/TiO₂ dos eletrodos anódicos, com o objetivo de retirar as imperfeições e rugosidades superficiais. Em seguida, são submetidos a uma inserção numa solução concentrada de ácido sulfúrico com concentração de 1 mol.L⁻¹, onde será fornecido um campo elétrico. Os bastões serão os ânodos e uma lâmina de aço funcionará como cátodo. A FIGURA 25 mostra a comparação dos bastões (os 2 superiores) que sofreram o processo de anodização e os que ainda não tinham sofridos (os dois inferiores):

FIGURA 25 - COMPARATIVO DOS BASTÕES QUE SOFRERAM ANODIZAÇÃO COM OS QUE NÃO SOFRERAM



FONTE: O autor (2021)

5.4 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para a curva de calibração do espectrofotômetro, foram usadas 5 concentrações padrões de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) variando de 100 ppm a 1000 ppm. Em seguida, foi adicionada uma solução corante de forma a dar coloração às soluções padrões que inicialmente estavam transparentes.

Para a preparação das 5 soluções padrões (100 ppm, 300 ppm, 500 ppm, 700 ppm, e 1000 ppm) foi feito o seguinte procedimento.

Sabe-se que a concentração de 1 ppm é equivalente a 1 mg.L^{-1} , que a massa molecular do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ é igual a $331,2 \text{ g.mol}^{-1}$ e que a massa molar do Pb é de $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$. Dessa forma para a obtenção de 100 mL de cada solução, usam-se a regra de três apresentadas na sequência. Será apresentado como exemplo a solução de 100 ppm (mg.L^{-1}), as outras soluções seguiram o mesmo procedimento.

$$1000 \text{ mL} \text{ ----- } 100 \text{ mg de Pb}$$

$$100 \text{ mL} \text{ ----- } \text{massa de Pb}$$

$$\text{massa de Pb} = 10 \text{ mg de Pb}$$

$$331,2 \text{ g de Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ ----- } 207,2 \text{ g de Pb}$$

$$\text{massa de Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ ----- } 10 \text{ mg de Pb}$$

$$\text{massa de Pb}(\text{NO}_3)_2 = 16,0 \text{ mg}$$

Assim, para uma solução de 100 mL, foi adicionado 16,0 mg de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, obtendo-se assim uma concentração de 100 mg.L^{-1} (100 ppm) de Pb. Para as demais soluções, as massas adicionadas a 100 mL, para se obter as respectivas concentrações padrões, estão apresentadas a seguir:

- 48,0 mg (300 ppm);
- 80,0 mg (500 ppm);
- 111,9 mg (700 ppm);
- 159,8 mg (1000 ppm);

A solução corante foi preparada misturando: 100 mL de água destilada; 25 mL de NH_4OH para o meio permanecer alcalino e que haja o impedimento para formação de polissulfetos; 5 g de cianeto de potássio a fim de complexar o chumbo e, por fim foi adicionado 15,5 g de sulfeto de sódio o qual é o responsável por dar coloração às soluções de Pb, devido à formação de sulfeto de chumbo (PbS).

Por fim, 1 mL de cada solução padrão foi diluída em 25 mL de água deionizada, e, então, foi adicionada 50 μL da solução corante. Dessa forma, cada solução formada apresentou uma coloração com intensidade diferente, conforme a concentração da solução padrão. Concentrações maiores apresentaram coloração mais intensa. Na FIGURA 26 são apresentados os diferentes aspectos de coloração das 5 soluções. A coloração varia da mais clara (menos concentrada) até a mais escura (mais concentrada).

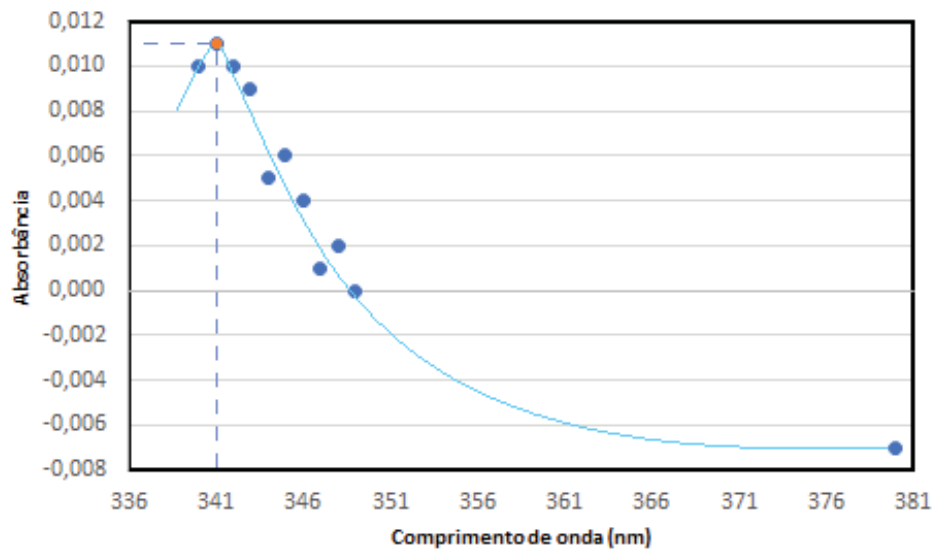
FIGURA 26 – DIFERENTES COLORAÇÕES PARA CONCENTRAÇÕES DIFERENTES DA SOLUÇÃO PADRÃO DE CHUMBO



FONTE: O autor (2021)

Com a concentração de nitrato de chumbo de 300 ppm, foi determinado o comprimento de onda, o qual foi usado no espectrofotômetro, através do ponto de máximo da varredura de comprimento de onda x absorvância apresentado na FIGURA 27, pois demonstra o comprimento de onda mais sensível a soluções de chumbo.

FIGURA 27 – COMPRIMENTO DE ONDA X ABSORBÂNCIA



FONTE: O autor (2021)

Dessa forma o comprimento de onda determinado foi de 341 nm, o qual será usado para a curva de calibração.

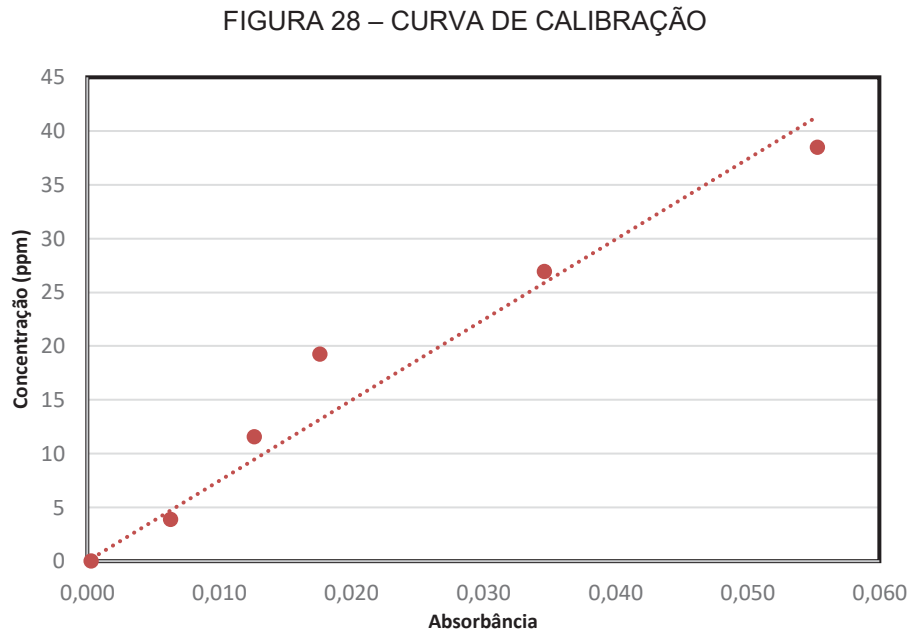
Obtidas as diferentes colorações para as diferentes concentrações de nitrato de chumbo e o comprimento de onda ideal para soluções de Pb, é possível a determinação da curva de calibração no espectrofotômetro. Para cada solução, incluindo para o branco (somente o solvente água presente), foram realizadas 3 medições de absorbância e, então, foi feita a média dos valores obtidos. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** estão apresentados os dados de absorbância para cada solução padrão, como cada solução padrão foi diluída em 25 mL de água, têm-se também os valores de concentração após a diluição.

TABELA 3 – DADOS DE ABSORBÂNCIA PARA AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES PADRÕES DE CHUMBO

Concentração (ppm)	Concentração após a diluição (ppm)	Absorbância 1	Absorbância 2	Absorbância 3	Média das absorbâncias	Desvio padrão
0,000	0,00	0,000	0,000	0,001	0,000	0,0005
100	3,85	0,005	0,010	0,004	0,006	0,0026
300	11,54	0,011	0,012	0,015	0,013	0,0017
500	19,23	0,017	0,020	0,016	0,018	0,0017
700	26,92	0,033	0,038	0,033	0,035	0,0024
1000	38,46	0,065	0,053	0,048	0,055	0,0071

FONTE: O autor (2021)

Agora é possível obter a curva de calibração. A FIGURA 28 mostra a curva de calibração para as soluções padrões diluídas.



FONTE: O autor (2021)

A equação da curva obtida está apresentada a seguir. A regressão linear apresentou um coeficiente de determinação de 98,13%.

$$C(A) = 747,81 \cdot A \quad (11)$$

Onde:

$C(A)$ → Concentração de Pb em ppm em função da absorbância;

A → Absorbância.

5.5 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

Com as condições de tensão e concentração de eletrólitos determinados, foi possível a inicialização da eletroremediação, a FIGURA 29 mostra a foto do sistema de eletroremediação.

FIGURA 29 – FOTO DA ELETROREMEDIAÇÃO



FONTE: O autor (2021)

Durante a remediação, foram obtidos dois conjuntos de amostras. A primeira ocorreu durante 11 dias corridos sendo obtidos 21 amostras, a fim de analisar o comportamento quanto a concentração de Pb. A segunda ocorreu durante 5 dias (5 amostras) esparsos com o propósito de verificar em quanto tempo a concentração de chumbo no cátodo se estabilizaria. Antes da obtenção de cada amostra, foram medidas a corrente e a resistência do sistema pelo terrômetro. A TABELA 4 apresenta os dados coletados de cada amostra retirada, a resistividade que foi calculada a partir da resistência, pelo método de Wenner (Equação (10)) e a corrente elétrica.

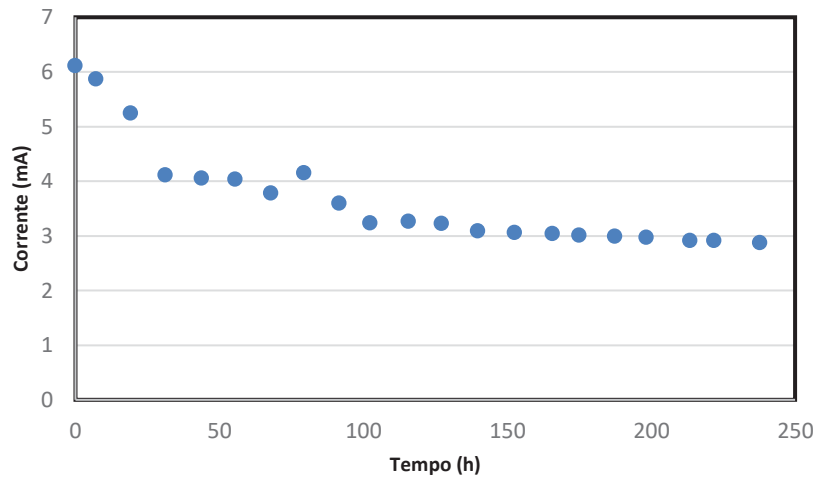
TABELA 4 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

Amostra	Dia	Horário	Tempo (h)	Corrente (20 mA)	Temperatura (°C)	Umidade relativa	Resistência (Ω)	Resistividade (Ω .cm)
1	17/jun	12h00min	0,0	6,12	16,0	75%	15	1884,96
2		19h10min	7,2	5,87	15,5	75%	14,90	1872,39
3	18/jun	7h15min	19,3	5,25	14,5	73%	13,30	1671,33
4		19h20min	31,3	4,12	15,0	77%	12,00	1507,96
5	19/jun	7h50min	43,8	4,06	12,0	80%	14,00	1759,29
6		19h28min	55,5	4,04	15,5	82%	12,20	1533,10
7	20/jun	8h00min	68,0	3,79	15,4	80%	12,90	1621,06
8		19h30min	79,5	4,16	16,4	74%	15,00	1884,96
9	21/jun	7h40min	91,7	3,60	14,9	72%	15,90	1998,05
10		18h20min	102,3	3,24	16,1	74%	13,20	1658,76
11	22/jun	7h40min	115,7	3,27	15,6	77%	13,20	1658,76
12		19h10min	127,2	3,23	16,2	77%	16,00	2010,62
13	23/jun	7h50min	139,8	3,09	15,1	77%	17,70	2224,25
14		20h35min	152,6	3,06	15,1	77%	18,30	2299,65
15	24/jun	9h50min	165,8	3,04	16,3	77%	14,30	1796,99
16		19h00min	175,0	3,02	17,6	79%	17,20	2161,42
17	25/jun	7h20min	187,3	3,00	16,3	75%	14,50	1822,12
18		18h20min	198,3	2,98	16,3	75%	15,50	1947,79
19	26/jun	9h31min	213,5	2,92	17,5	81%	16,70	2098,58
20		17h51min	221,9	2,92	19,4	74%	14,70	1847,26
21	27/jun	9h47min	237,8	2,88	18,9	73%	15,30	1922,65
22	12/jul	8h35min	596,53	2,05	18,5	72%	17,4	2186,55
23	17/jul	10h10min	719,28	1,72	20,4	79%	18,1	2274,51
24	27/jul	9h30min	957,78	1,15	19,0	74%	19,7	2475,58
25	11/ago	12h00min	1320,62	0,58	19,6	69%	22,3	2802,30
26	01/set	11h00min	1824,12	0,50	18,5	75%	23,2	2915,40

FONTE: O autor (2021)

A FIGURA 30 mostra o gráfico de variação de corrente elétrica ao longo do processo durante as primeiras 21 amostras.

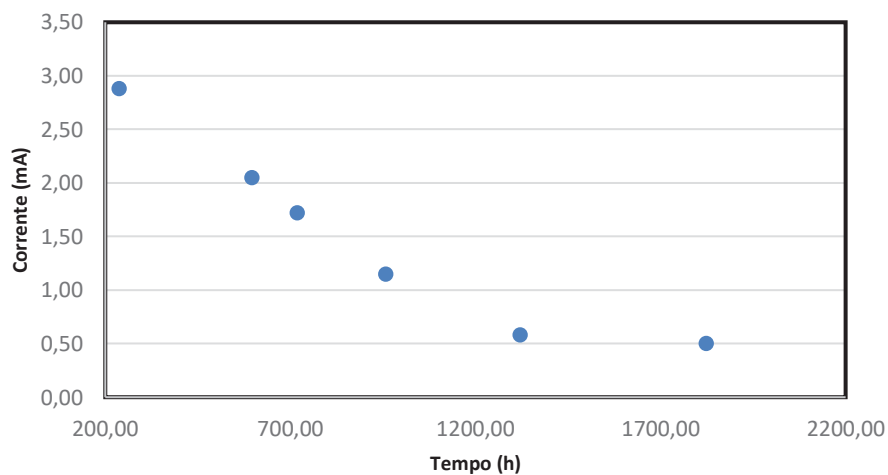
FIGURA 30 – CORRENTE ELÉTRICA DAS 21 AMOSTRAS INICIAIS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO



FONTE: O autor (2021)

Como pode-se observar, há, como esperado, uma diminuição gradativa de corrente elétrica ao longo do processo de remediação, devido à formação de precipitados e a menor presença de íons, ao longo do tempo. Na FIGURA 31 é apresentada a corrente elétrica das amostras 21 a 26.

FIGURA 31 – CORRENTE ELÉTRICA DA AMOSTRA 21 A 26

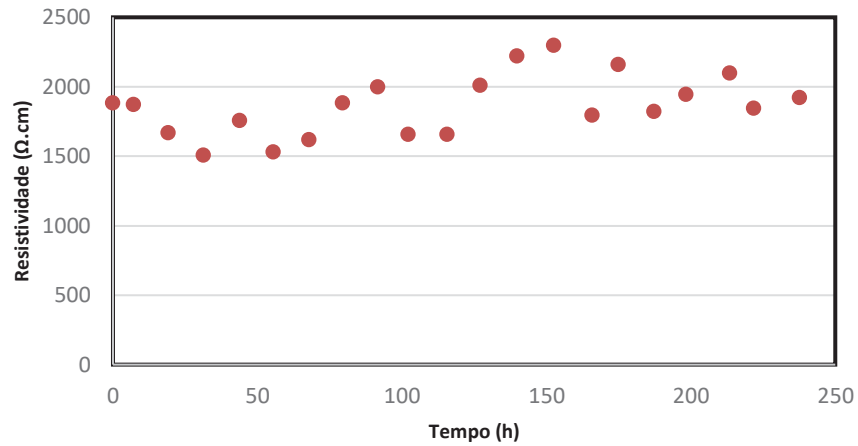


FONTE: O autor (2021)

Pode-se verificar que a corrente, durante o processo de remediação, diminui gradativamente, estabilizando-se próximo de 0,5 mA.

Na FIGURA 32 é apresentado o gráfico da variação de resistividade calculada durante as 21 amostras iniciais.

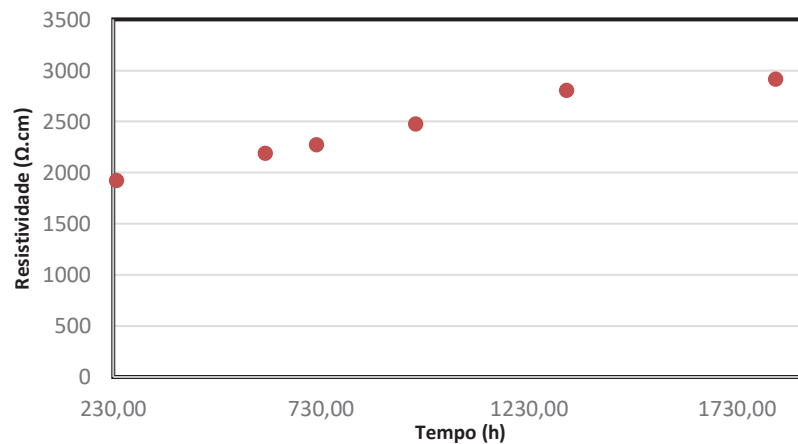
FIGURA 32 – RESISTIVIDADE DAS 21 AMOSTRAS INICIAIS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO



FONTE: O autor (2021)

Os dados de resistividade apresentaram-se muito dispersos e não despontando alguma tendência de crescimento, de estabilidade ou diminuição. Como a corrente teve uma diminuição ao longo do tempo, esperava-se um aumento na resistividade, pois, ao longo da remediação, há uma diminuição de íons presente. Na FIGURA 33 é mostrado a resistividade das amostras 21 a 26.

FIGURA 33 – RESISTIVIDADE DA AMOSTRA 21 A 26



FONTE: O autor (2021)

Pode-se verificar que a resistividade das amostras 21 a 26, diferente das amostras 1 a 20, apresentaram-se menos oscilantes e com crescimento lento.

5.6 ESPECTROFOTOMETRIA

Obtidas as 26 amostras de solução presente do cátodo ao longo dos 76 dias (1824h), é possível verificar a concentração de Pb por intermédio da espectrofotometria e da curva de calibração.

Cada 1 mL das soluções obtidas no cátodo foram diluídas em 2 mL de água deionizada para obter uma quantidade suficiente para inserção na cubeta do espectrofotômetro. Devido a essa diluição, deve-se ajustar a concentração inicial (C_i), a qual é a verdadeira, com a concentração final que é a determinada pela curva de calibração (C_f), por intermédio do equacionamento que se segue:

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \quad (12)$$

Onde:

V_i corresponde o volume inicial de 1 mL

V_f corresponde o volume final de 3 mL

5.6.1 Câmera catódica

Na câmara catódica foram realizadas 3 medições de absorbância em cada amostra obtida e em seguida foi realizada a média dos valores obtidos. Estes dados estão apresentados TABELA 5, como também os dados de concentração final obtidos a partir da curva de calibração e os dados de concentração inicial (anterior a diluição).

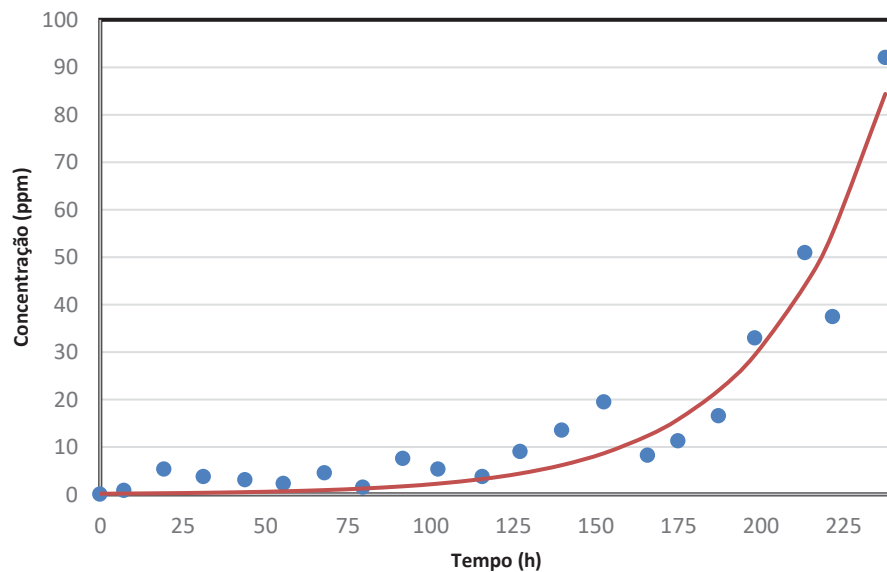
TABELA 5 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA CÂMERA CATÓDICA

Amostra	Tempo (h)	1ª medição	2ª medição	3ª medição	Média	Desvio padrão	Concentração final (ppm)	Concentração inicial (ppm)
1	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0	0,0
2	7,17	0,000	0,000	0,001	0,000	0,0005	0,2	0,7
3	19,25	0,004	0,003	0,000	0,002	0,0017	1,7	5,2
4	31,33	0,002	0,002	0,001	0,002	0,0005	1,2	3,7
5	43,83	0,000	0,002	0,002	0,001	0,0009	1,0	3,0
6	55,47	0,000	0,002	0,001	0,001	0,0008	0,7	2,2
7	68,00	0,001	0,002	0,003	0,002	0,0008	1,5	4,5
8	79,50	0,000	0,001	0,001	0,001	0,0005	0,5	1,5
9	91,67	0,006	0,001	0,003	0,003	0,0021	2,5	7,5
10	102,33	0,003	0,002	0,002	0,002	0,0005	1,7	5,2
11	115,67	0,002	0,002	0,001	0,002	0,0005	1,2	3,7
12	127,17	0,004	0,005	0,003	0,004	0,0008	3,0	9,0
13	139,83	0,006	0,005	0,007	0,006	0,0008	4,5	13,5
14	152,58	0,009	0,010	0,007	0,009	0,0012	6,5	19,4
15	165,83	0,006	0,002	0,003	0,004	0,0017	2,7	8,2
16	175,00	0,007	0,005	0,003	0,005	0,0016	3,7	11,2
17	187,33	0,010	0,005	0,007	0,007	0,0021	5,5	16,5
18	198,33	0,018	0,015	0,011	0,015	0,0029	11,0	32,9
19	213,52	0,026	0,022	0,020	0,023	0,0025	17,0	50,9
20	221,85	0,019	0,016	0,015	0,017	0,0017	12,5	37,4
21	237,78	0,034	0,037	0,052	0,041	0,0079	30,7	92,0
22	596,53	0,082	0,082	0,079	0,081	0,0014	60,6	181,7
23	719,28	0,102	0,101	0,099	0,101	0,0012	75,3	225,8
24	957,78	0,112	0,115	0,113	0,113	0,0012	84,8	254,3
25	1320,62	0,119	0,124	0,127	0,123	0,0033	92,2	276,7
26	1824,12	0,120	0,125	0,124	0,123	0,0022	92,0	275,9

FONTE: O autor (2021)

Com os dados de concentração obtidos, pode-se construir o gráfico (FIGURA 34) de concentração de chumbo dentro da câmara do cátodo ao longo do tempo para as primeiras 21 amostras, e depois construir a curva que mais se adequa aos resultados.

FIGURA 34 –CONCETRAÇÃO DE CHUMBO NA CÂMERA CATÓDICA NAS 21 AMOSTRAS INICIAIS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO



FONTE: O autor (2021)

A regressão (curva) que mais se adequou aos dados foi a equação (13), tendo um desvio padrão (D.P.) de 28,09 ppm:

$$C_c(t) = 0,14. e^{0,03.t} \quad (13)$$

Onde:

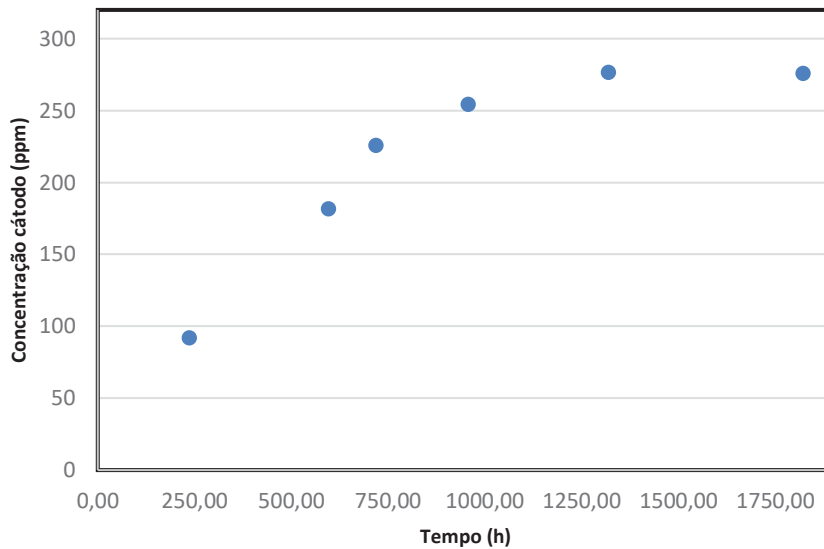
$C_c(t)$ → Concentração, na câmara catódica, em ppm de chumbo em função do tempo;

e → Número de Néper;

t → Tempo de remediação em horas.

Como pode-se verificar nos dados, a concentração de chumbo começou a ter um crescimento significativo a partir da amostra 15, isso é, em torno de 165 horas após o início da remediação. Dessa forma, uma melhor eficiência do processo pode ser conferida com um tempo maior do que 10 dias de remediação. Na FIGURA 35 é apresentada a concentração de Pb na câmara catódica da amostra 21 a 26.

FIGURA 35 – CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO NA CÂMERA CATÓDICA DA AMOSTRA 21 A 26



FONTE: O autor (2021)

Pode-se observar que a concentração na câmara catódica se estabiliza em torno de 1500 h após o início da remediação.

5.6.2 Câmeras anódicas

As concentrações nos ânodos foram obtidas somente para as 21 amostras iniciais, já que a concentração ao final se aproximou de 0 ppm.

Assim como na câmara catódica, foram realizadas 3 medições de absorvância em cada uma das 4 câmeras anódicas para cada amostra obtida e em seguida foi calculada a média dos valores obtidos. Estes dados nos ânodos estão apresentados nas TABELA 6, TABELA 7, TABELA 8 e TABELA 9.

TABELA 6 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA CÂMERA ANÓDICA 1

Amostra	Tempo (h)	1ª medição	2ª medição	3ª medição	Média	Desvio padrão	Concentração final (ppm)	Concentração inicial (ppm)
1	0,00	0,010	0,010	0,012	0,011	0,0009	8,0	23,9
2	7,17	0,012	0,014	0,012	0,013	0,0009	9,5	28,4
3	19,25	0,012	0,014	0,014	0,013	0,0009	10,0	29,9
4	31,33	0,019	0,018	0,020	0,019	0,0008	14,2	42,6
5	43,83	0,007	0,007	0,005	0,006	0,0009	4,7	14,2
6	55,47	0,006	0,008	0,010	0,008	0,0016	6,0	17,9
7	68,00	0,004	0,003	0,002	0,003	0,0008	2,2	6,7
8	79,50	0,004	0,002	0,004	0,003	0,0009	2,5	7,5
9	91,67	0,001	0,001	0,002	0,001	0,0005	1,0	3,0
10	102,33	0,003	0,001	0,002	0,002	0,0008	1,5	4,5
11	115,67	0,004	0,002	0,001	0,002	0,0012	1,7	5,2
12	127,17	0,003	0,003	0,001	0,002	0,0009	1,7	5,2
13	139,83	0,004	0,004	0,003	0,004	0,0005	2,7	8,2
14	152,58	0,003	0,001	0,005	0,003	0,0016	2,2	6,7
15	165,83	0,004	0,003	0,003	0,003	0,0005	2,5	7,5
16	175,00	0,004	0,003	0,004	0,004	0,0005	2,7	8,2
17	187,33	0,002	0,002	0,001	0,002	0,0005	1,2	3,7
18	198,33	0,003	0,002	0,002	0,002	0,0005	1,7	5,2
19	213,52	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0000	0,7	2,2
20	221,85	0,000	0,001	0,002	0,001	0,0008	0,7	2,2
21	237,78	0,001	0,002	0,001	0,001	0,0005	1,0	3,0

FONTE: O autor (2021)

TABELA 7 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA CÂMERA ANÓDICA 2

(continua)

Amostra	Tempo (h)	1ª medição	2ª medição	3ª medição	Média	Desvio padrão	Concentração final (ppm)	Concentração inicial (ppm)
1	0,00	0,011	0,012	0,011	0,011	0,0005	8,5	25,4
2	7,17	0,013	0,014	0,010	0,012	0,0017	9,2	27,7
3	19,25	0,015	0,012	0,010	0,012	0,0021	9,2	27,7
4	31,33	0,012	0,012	0,011	0,012	0,0005	8,7	26,2
5	43,83	0,010	0,009	0,009	0,009	0,0005	7,0	20,9
6	55,47	0,007	0,006	0,006	0,006	0,0005	4,7	14,2
7	68,00	0,005	0,006	0,007	0,006	0,0008	4,5	13,5
8	79,50	0,004	0,004	0,006	0,005	0,0009	3,5	10,5
9	91,67	0,005	0,004	0,005	0,005	0,0005	3,5	10,5
10	102,33	0,003	0,004	0,006	0,004	0,0012	3,2	9,7
11	115,67	0,005	0,006	0,003	0,005	0,0012	3,5	10,5
12	127,17	0,003	0,005	0,004	0,004	0,0008	3,0	9,0

TABELA 7 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO
ELETROCINÉTICA NA CÂMERA ANÓDICA 2

Amostra	Tempo (h)	(Conclusão)						
		1º medição	2º medição	3º medição	Média	Desvio padrão	Concentração final (ppm)	Concentração inicial (ppm)
13	139,83	0,003	0,002	0,003	0,003	0,0005	2,0	6,0
14	152,58	0,005	0,003	0,004	0,004	0,0008	3,0	9,0
15	165,83	0,002	0,001	0,003	0,002	0,0008	1,5	4,5
16	175,00	0,003	0,002	0,001	0,002	0,0008	1,5	4,5
17	187,33	0,001	0,000	0,003	0,001	0,0012	1,0	3,0
18	198,33	0,002	0,003	0,001	0,002	0,0008	1,5	4,5
19	213,52	0,001	0,002	0,003	0,002	0,0008	1,5	4,5
20	221,85	0,001	0,002	0,002	0,002	0,0005	1,2	3,7
21	237,78	0,002	0,001	0,001	0,001	0,0005	1,0	3,0

FONTE: O autor (2021)

TABELA 8 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA CÂMERA
ANÓDICA 3

Amostra	Tempo (h)	(Conclusão)						
		1º medição	2º medição	3º medição	Média	Desvio padrão	Concentração final (ppm)	Concentração inicial (ppm)
1	0,00	0,015	0,013	0,012	0,013	0,0012	10,0	29,9
2	7,17	0,013	0,013	0,013	0,013	0,0000	9,7	29,2
3	19,25	0,012	0,014	0,015	0,014	0,0012	10,2	30,7
4	31,33	0,012	0,013	0,012	0,012	0,0005	9,2	27,7
5	43,83	0,013	0,014	0,013	0,013	0,0005	10,0	29,9
6	55,47	0,009	0,012	0,010	0,010	0,0012	7,7	23,2
7	68,00	0,012	0,011	0,010	0,011	0,0008	8,2	24,7
8	79,50	0,011	0,010	0,009	0,010	0,0008	7,5	22,4
9	91,67	0,005	0,006	0,005	0,005	0,0005	4,0	12,0
10	102,33	0,007	0,008	0,006	0,007	0,0008	5,2	15,7
11	115,67	0,005	0,004	0,006	0,005	0,0008	3,7	11,2
12	127,17	0,003	0,003	0,005	0,004	0,0009	2,7	8,2
13	139,83	0,001	0,005	0,004	0,003	0,0017	2,5	7,5
14	152,58	0,003	0,003	0,001	0,002	0,0009	1,7	5,2
15	165,83	0,005	0,002	0,001	0,003	0,0017	2,0	6,0
16	175,00	0,001	0,000	0,003	0,001	0,0012	1,0	3,0
17	187,33	0,002	0,000	0,000	0,001	0,0009	0,5	1,5
18	198,33	0,003	0,001	0,002	0,002	0,0008	1,5	4,5
19	213,52	0,003	0,004	0,005	0,004	0,0008	3,0	9,0
20	221,85	0,002	0,002	0,002	0,002	0,0000	1,5	4,5
21	237,78	0,001	0,003	0,000	0,001	0,0012	1,0	3,0

FONTE: O autor (2021)

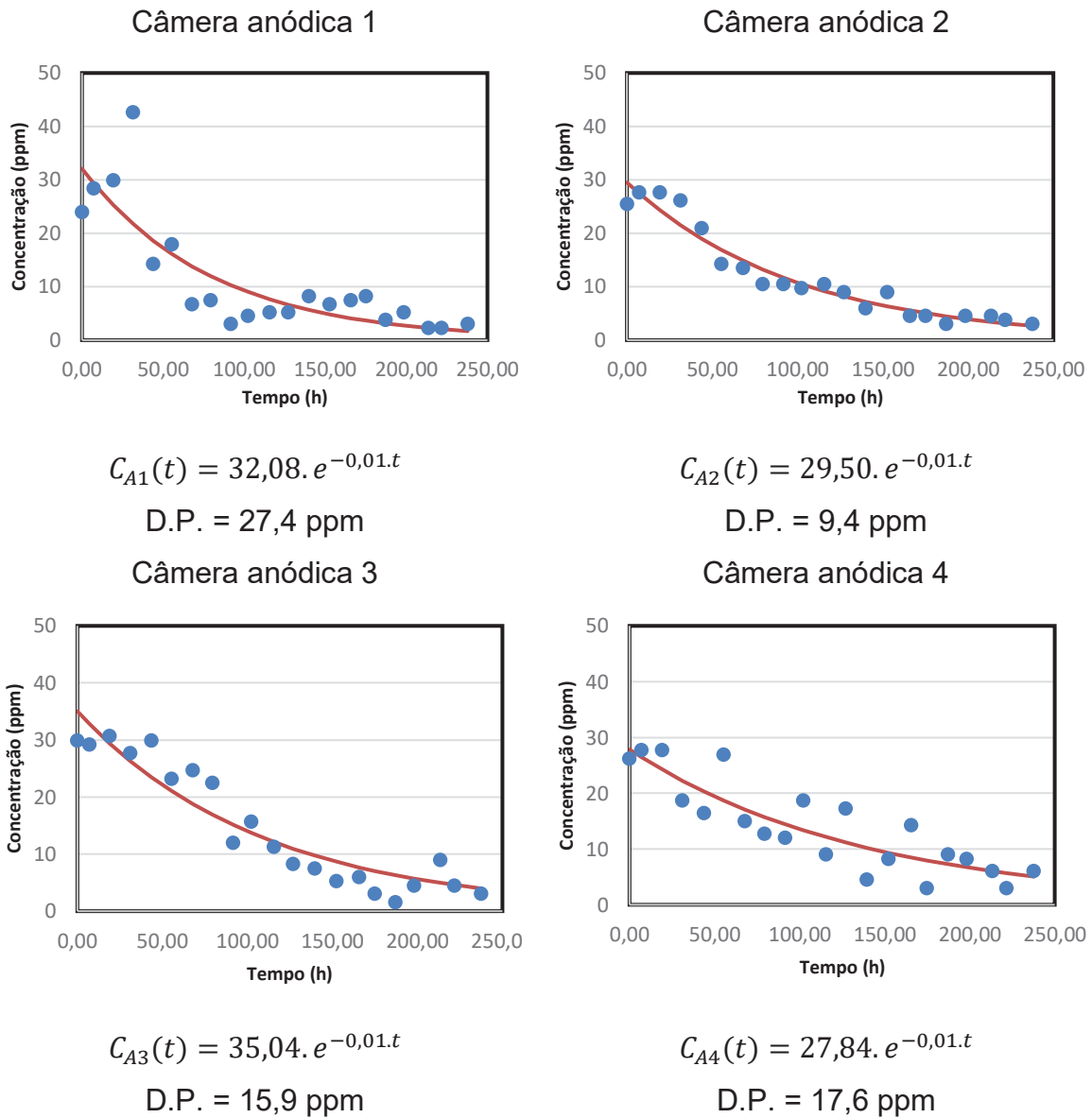
TABELA 9 – DADOS COLETADOS AO LONGO DA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA
CÂMERA ANÓDICA 4

Amostra	Tempo (h)	1º medição	2º medição	3º medição	Média	Desvio padrão	Concentração final (ppm)	Concentração inicial (ppm)
1	0,00	0,015	0,010	0,010	0,012	0,0024	8,7	26,2
2	7,17	0,010	0,013	0,014	0,012	0,0017	9,2	27,7
3	19,25	0,009	0,015	0,013	0,012	0,0025	9,2	27,7
4	31,33	0,008	0,009	0,008	0,008	0,0005	6,2	18,7
5	43,83	0,007	0,006	0,009	0,007	0,0012	5,5	16,5
6	55,47	0,012	0,011	0,013	0,012	0,0008	9,0	26,9
7	68,00	0,006	0,008	0,006	0,007	0,0009	5,0	15,0
8	79,50	0,006	0,004	0,007	0,006	0,0012	4,2	12,7
9	91,67	0,006	0,007	0,003	0,005	0,0017	4,0	12,0
10	102,33	0,008	0,009	0,008	0,008	0,0005	6,2	18,7
11	115,67	0,003	0,004	0,005	0,004	0,0008	3,0	9,0
12	127,17	0,008	0,009	0,006	0,008	0,0012	5,7	17,2
13	139,83	0,003	0,002	0,001	0,002	0,0008	1,5	4,5
14	152,58	0,003	0,005	0,003	0,004	0,0009	2,7	8,2
15	165,83	0,006	0,006	0,007	0,006	0,0005	4,7	14,2
16	175,00	0,002	0,001	0,001	0,001	0,0005	1,0	3,0
17	187,33	0,003	0,004	0,005	0,004	0,0008	3,0	9,0
18	198,33	0,006	0,002	0,003	0,004	0,0017	2,7	8,2
19	213,52	0,004	0,003	0,001	0,003	0,0012	2,0	6,0
20	221,85	0,000	0,004	0,000	0,001	0,0019	1,0	3,0
21	237,78	0,003	0,002	0,003	0,003	0,0005	2,0	6,0

FONTE: O autor (2021)

Com os dados de concentração obtidos para cada câmara anódica, pode-se construir os gráficos (FIGURA 36), onde se encontram as concentrações de Pb para as 4 câmaras anódicas (A1, A2, A3 e A4) ao longo do tempo, juntamente com a curva que mais se adequou aos resultados.

FIGURA 36 – CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO NAS CÂMERAS ANÓDICAS DURANTE AS PRIMEIRAS 21 AMOSTRAS



FONTE: O autor (2021)

As câmeras anódicas apresentaram comportamento semelhantes, com tendência de diminuição na concentração de Pb ao longo do tempo, pois os íons Pb^{2+} tende a migrarem para o polo negativo (cátodo). As curvas ajustadas que mais se adequaram aos pontos amostras apresentaram um comportamento exponencial decrescente, apresentando um desvio padrão variando entre 9 a 28 ppm.

5.7 CONSUMO ENERGÉTICO

O consumo energético durante as 1500 h, tempo este até a estabilização dos parâmetros da remediação eletrocinética, pode ser calculado usando a equação (14):

$$E = \frac{U^2 \cdot t}{R_m \cdot 1000} \quad (14)$$

Onde:

U → Diferença de potencial (ddp) em V;

R_m → Resistência do solo média em Ω ;

t → Tempo de remediação eletrocinética em h;

E → Energia em kWh;

Para a remediação foi utilizado uma ddp constante de 32 V, durante 1500 h e como a resistência média durante a remediação foi de 16 Ω (TABELA 4), tem-se a energia gasta de 96 kWh.

5.8 RENDIMENTO

De acordo com as dimensões e a altura de solo utilizada no recipiente reativo, o volume de solo utilizado para a eletroremediação foi de 46 dm³ (L), juntamente com análise composicional do solo, a quantidade presente de Pb no solo foi de 780 mg.

O sistema de eletrodo catódico possui um diâmetro interno de 2,8 cm e altura de eletrólitos de 22,7 cm, dando um volume de 0,14 dm³. Desta forma, após o período de estabilização na concentração de Pb, o qual ocorreu aproximadamente 1.500 h após o início da remediação eletrocinética, conferiu uma concentração de 276 ppm, assim pode-se determinar a quantidade de Pb retirada do solo, que foi de 38,6 mg, dando um rendimento, durante o período apresentado de 1824 h, de 5%.

6 CONCLUSÕES

Durante os 10 dias (primeiras 21 amostras) de remediação eletrocinética, houve um aumento de, aproximadamente, 43% na resistividade e uma diminuição de 50% na corrente elétrica no solo, acompanhadas por uma elevação na taxa de remoção de Pb de $0,01 \text{ ppm}\cdot\text{h}^{-1}$ a $1,58 \text{ ppm}\cdot\text{h}^{-1}$, devido à migração mais efetiva dos íons próximos à câmara catódica durante as últimas horas. Nesse período das primeiras 21 amostras, o comportamento de crescimento foi exponencial, e foi o qual conferiu a maior remoção de Pb.

No período posterior às primeiras 21 amostras (amostras numeradas de 22 a 26), pode-se verificar que o comportamento da concentração de Pb tendeu a uma estabilização em torno de 1.500 h após o início da remediação eletrocinética, tendo uma concentração de, aproximadamente, 275 ppm na câmara catódica. Este comportamento é observado, normalmente, devido ao efeito contrário de transporte por difusão.

Juntamente com a estabilização de Pb no cátodo, houve uma estabilização no decaimento de corrente elétrica a partir das 1.500 h de remediação, o que conferiu uma corrente de 0,5 mA. Igualmente à corrente elétrica, a resistividade do solo também se estabilizou após as 1.500 h de remediação, fornecendo uma resistividade de $3000 \Omega\cdot\text{cm}$.

Nas 4 câmaras anódicas foi possível verificar uma semelhança na diminuição da concentração de Pb ao longo das 21 primeiras amostras, apresentando um comportamento exponencial decrescente até atingir valores muito reduzidos. Este comportamento indica que a configuração utilizada para a confecção dos eletrodos se mostrou promissor.

A estabilização dos parâmetros após as 1.500 h iniciais se deveu muito a compactação do solo, o qual trouxe um aumento na resistividade e, por consequência, uma diminuição de corrente elétrica no solo e a difusão contrária.

O rendimento obtido com todo o processo de remediação eletrocinética foi de 5%. O valor pode parecer baixo, porém como o processo de remoção da solução no cátodo não era contínuo e como não havia o processo de troca iônica na câmara catódica, a remediação eletrocinética, usando a configuração do sistema de eletrodos apresentados, que apresenta áreas de não atuação de campo elétrico (áreas mortas

nas bordas), mostrou ser promissor. Com todos os dados obtidos, foi possível verificar que nas condições de tensão (32 V), a concentração de ácido acético ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e o tipo de eletrodo, foi possível verificar a remoção de Pb no eletrodo catódico, de todo o chumbo presente no solo, durante o período de 1824 h, foi possível retirar 38,6 mg, de um total de 780 mg de chumbo, dando um consumo total de 96 kWh.

REFERÊNCIAS

- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Adrianópolis**. Disponível em : <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/adrianopolis/panorama>>. Acesso em: 11 de janeiro de 2022.
- 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. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 13, p. 2638–2647, 1993.
- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N.; GALES, R. J. **Fundamentals of Extracting Species from Soils by Electrokinetics**. Waste Management, [s.l.], v. 13, p. 141–151, 1993.
- ALSHAWABKEH, B. A. N. et al. **Practical aspects of In-Situ electrokinetic Extraction**. Journal of Environmental Engineering, [s.l.], v. 125, n. 1, p.27-25, January, 1999. American Society of Civil Engineers
- ANDRADE, L. S. et al. **Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica**. Química Nova, v. 27, p. 866–872, 2004.
- ARMSTRONG, R. D.; TODD, M. **Ionic Mobilities in PVC Membranes**. Electrochimica Acta, [s.l.], v. 32, n. 1, p. 155–157, 1986. Elsevier BV.
- CAI, Z. P. et al. Improvement in electrokinetic remediation of Pb-contaminated soil near lead acid battery factory. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 25, n. 9, p. 3088–3095, 2015.
- CAMESELLE, C.; GOUVEIA, S.; CABO, A. Enhanced electrokinetic remediation for the removal of heavy metals from contaminated soils. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 4, p. 1–12, 2021.
- CUNHA, F. et al. **Contaminação Humana e Ambiental por Chumbo em Adrianópolis, no Alto Vale do Ribeira, Paraná**. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/gestao_territorial/geologia_medica/Painel10.pdf>. Acesso em 11/01/2022.
- EPA - Office of Solid Waste and Emergency Response. 1997. **"Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils"**. Technology Innovation Office Washington D.C.: [s.n.].
- GUARACHO, V. V. **Remediação Eletrocínética de Chumbo e Níquel em solos de Landfarming de refinaria**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2005.
- HOLZBACH, J. C. et al. Chumbo : Uma introdução à extração e a fitorremediação Lead : An introduction to extraction and phytoremediation. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, n. November, p. 178–183, 2012.
- IRYODA, K. **Estudo da Influência da Caolinita na Remediação Eletrocínética em**

Solo Contaminado com Chumbo. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2008.

KAMINARI, N. M. S. **Estudo dos Eletrodos a serem utilizados na técnica de remediação eletrocinética.** Intercorr, 2010.

KOLJONEN, T. et al. **Geochemical Atlas of Finland : preliminary aspects.** Journal of Geochemical Exploration. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam v. 32, p. 231-242, 1989.

MAKISHI, L. M. M. **Reativação de catalisadores de FCC através de processo de remediação eletrocinética.** [s.l.: s.n.]. Relatório técnico-científico de projetos PNPDI Institucional, Departamento de Engenharia Mecânica UFPR. 2014.

MARCZENKO, Z. **Spectrophotometric Determination of Elements.** Microchemical Journal. Ellis Horwood, p. 641, 1976.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, F. F. **Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an avaluation.** Engineering Geology, [s.l.], v. 60, n. 1-4, p. 193–207, jun. 2001. Elsevier BV.

OLIVEIRA, R. S.; GOMES, E. S.; AFONSO, J. C. **O lixo eletrônico: Uma Abordagem para o Ensino Fundamental e Médio.** [s.l.] Química Nova na Escola. v. 32, n. 4. 2010.

PEDRAZZONI, C. D. **Remediação Eletrocinética de Chumbo em resíduos Industriais.** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2004.

PIRES, C. **Extração de Ítrio de Solo Arenoso Via Mineração Assistida por Campo Elétrico.** 103 f. Dissertação (Mestrados em engenharia mecânica), setor de tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

PROBSTEIN, R. F.; HICKS, R. E. **Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields.** Science. v. 260, n. April, p. 498–504, 1993.

PUPPALA, S. K. et al. **Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil.** v. 55, p. 203–220, 1997.

RAMÍREZ, E. M. et al. **Electrochimica Acta Feasibility Of Coupling Permeable Bio-Barriers And Electrokinetics For The Treatment Of Diesel Hydrocarbons Polluted Soils.** Electrochimica Acta, v. 181, p. 192–199, 2015.

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

SEBBEN, I. C. **Avaliação da Remediação Eletroninética na Remoção de Chumbo de Atividades de Mineração em Painéis de Brejaúva, Adrianópolis.** Dissertação (Mestrados em ciência dos materiais), setor de tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

SHAPIRO, A. P.; PROBSTEIN, R. F. **Removal of Contaminants from Saturated Clay by Electroosmosis.** Environmental Science & Technology, [s.l.], v. 27, n. 2, p. 6065–6073, 1993. American Chemical Society (ACS).

TANG, J. et al. **Biosurfactants enhanced heavy metals removal from sludge in the electrokinetic treatment** GRAPHICAL ABSTRACT. Chemical Engineering Journal, v. 334, n. 73, p. 2579–2592, 2018.

VIRKUTYTE, J.; SILLANPÄÄ, M.; LATOSTENMAA, P. **Electrokinetic soil remediation** - critical overview. Science of the Total Environment, [s.l.], v. 289, n. 1-3, p. 97-121, abr. 2002. Elsevier BV.

YEUNG, A. T.; HSU, C.; MENON, R. M. **Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction**. Journal of Hazardous Materials, [s.l.], v. 55, n. 1-3 p. 221–237, ago. 1997. Elsevier BV.

ZHU, S. et al. **Electrochimica Acta Ammonia enhanced electrokinetics coupled with bamboo charcoal adsorption for remediation of fl uorine-contaminated kaolin clay**. Electrochimica Acta, v. 198, p. 241–248, 2016.

ZULFIQAR, W.; IQBAL, M. A.; BUTT, M. K. **Pb²⁺ ions mobility perturbation by iron particles during electrokinetic remediation of contaminated soil**. Chemosphere, v. 169, p. 257–261, 2017.