

REMEDIÇÃO ELETROCINÉTICA - NOVAS TÉCNICAS

ELECTROKINETIC REMEDIATION - NEW TECHNIQUES

Raphael HYPOLITO, Ernesto SUMI

Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. R. do Lago, 562 – Cidade Universitária. Butantã, São Paulo - SP.
E-mail: rhypolito@usp.br; ernesto.sumi@gmail.com

Introdução
Experiências
 Experimento utilizando substrato caulim/areia
 Experimento utilizando substrato solo natural não contaminado
 Experimento utilizando substrato solo natural contaminado
 Remediação eletrocinética em poço único
Conclusões
Referências

RESUMO - Métodos de remediação eletroquímicos são aqueles que podem ser utilizados na separação/eliminação de poluentes iônicos como de metais pesados. Em estudos laboratoriais as técnicas eletrolíticas foram estudadas através de células eletroquímicas contendo eletrólitos em solução e eletrodos em substrato artificial de caulim, solo natural e solo natural contaminado. Constatou-se que as melhores condições de eletrólise consistiram de soluções fortemente ácidas, maior superfície útil dos eletrodos e menor distâncias entre eles. Estudos com solo natural coletado na Região Metropolitana de São Paulo artificialmente contaminado com Cu^{2+} indicaram que, apesar do solo ser constituído essencialmente por caulim, o comportamento da eletrodeposição dos íons cobre (II) não foi semelhante ao experimento com caulim. Certamente outros constituintes iônicos presentes no solo natural interferiram no processo eletrolítico diminuindo o rendimento da deposição. Sabendo das limitações técnicas utilizadas tradicionalmente nos processos de remediação eletrocinética, baseando-se nos resultados experimentais deste trabalho, esses processos foram inovados, aplicando os eletrodos minimamente separados em um único poço. Como essa nova técnica, inédita, a redução dos íons cobre na água subterrânea ocorreu em curto espaço de tempo. O desenvolvimento deste aparato/técnica possibilitou o pedido de patente junto à USP Inovação (RPI – página 127 –BR 10 2016018392-8 2.1).

Palavras-chave: Contaminação. Eletrocinética. Eletroremediação. Remediação.

ABSTRACT - Electrochemical remediation methods are those that can be used in the separation/elimination of ionic pollutants such as heavy metals. In laboratory studies, electrolytic techniques were studied using electrochemical cells containing electrolytes in solution and electrodes on artificial kaolin substrate, natural soil and contaminated natural soil. It was found that the best electrolysis conditions consisted of strongly acidic solutions, a larger useful surface of the electrodes and shorter distances between them. Studies with natural soil collected in the Metropolitan Region of São Paulo artificially contaminated with Cu^{2+} indicated that, despite the soil being essentially kaolin, the electrodeposition behavior of copper (II) ions was not similar to the experiment only with kaolin. Certainly other ionic constituents present in the natural soil interfered with the electrolytic process, decreasing the deposition. Knowing the technical limitations traditionally used in electrokinetic remediation processes, based on the experimental results, these processes were innovated, applying the electrodes minimally separated in a single well. As this new technique, unprecedented, the reduction of copper ions in groundwater occurred in a short period of time. The development of this apparatus/technique made it possible to apply for a patent with USP Inovação (RPI - page 127 –BR 10 2016018392-8 2.1).

Keywords: Contamination. Electrokinetics. Electroremediation. Remediation.

INTRODUÇÃO

Métodos de remediação eletroquímicos são aqueles que podem ser utilizados na separação e eliminação de agentes poluentes iônicos como os de metais pesados, em especial de interesse neste trabalho.

Uma das vantagens de aplicar o método eletrolítico na eliminação dos íons poluentes em águas contaminadas consiste na capacidade de remover esses contaminantes sem necessidade de adicionar reagentes químicos. Esse método permite remover agentes contaminantes em águas contaminadas e solos heterogêneos, argilosos de baixa condutividade hidráulica (Acar; Alshawabkeh, 1993). No processo de

remediação eletrocinética, o uso de aditivos tem sido utilizado para aumentar a eficiência de remoção de íons cobre no solo, onde chegou a atingir 51,72% no uso de técnicas eletrocinética (Baskara; Dhivakar; Gunasegaran, 2020). Já em situação real de campo a remoção de cobre pelo método eletrocinético com adição de aditivos e eletrodos bipolares chegou a 42% (Hansen; Rojo; Ottosen, 2007).

Nos processos de remediação eletrocinética de áreas contaminadas por íons poluentes, normalmente escavam-se vários poços distanciados uns dos outros. Em seguida instalam-se dois ou mais eletrodos e aplica-se

uma tensão adequada para separar os íons contaminantes.

Na aplicação desses métodos os eletrodos são

instalados afastados entre si em poços individuais, possuindo eficiência limitada (Figura 1).

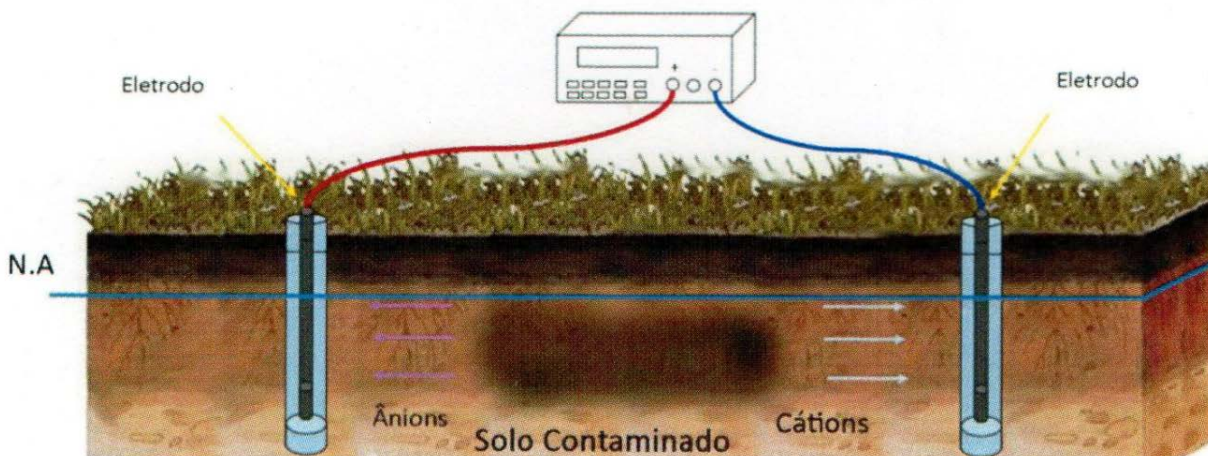


Figura 1. Desenho esquemático de aplicação eletroquímica em uma área contaminada (Sumi, 2016).

Em estudos laboratoriais as técnicas eletrolíticas são estudadas através de células eletroquímicas contendo eletrólitos em solução e eletrodos. Eletrodos são materiais condutores responsáveis pelo fornecimento e retirada de elétrons de uma solução. Neste trabalho foram testados eletrodos de cobre, alumínio, aço inoxidável e grafite, todos com as mesmas dimensões, ou seja: 10,00 cm de comprimento e 1,00 cm de diâmetro. Os que se apresentaram mais adequados foram os de grafite para o ânodo e aço para o cátodo Tabela 1.

Também foram testados vários tipos de células,

Tabela 1. Análises químicas de cobre dos cátodos.

Cátodo	Cu depositado (mg)
Cobre	159,67
Alumínio	79,37
Aço	204,95

entre as quais se escolheu as de plástico transparente com forma cilíndrica inspirados nas experiências realizadas por outros pesquisadores (Yeung et al., 1997), entretanto com modificações. A dimensão da célula utilizada possui 18,50 cm de comprimento e 6,50 cm de diâmetro (Figura 2).

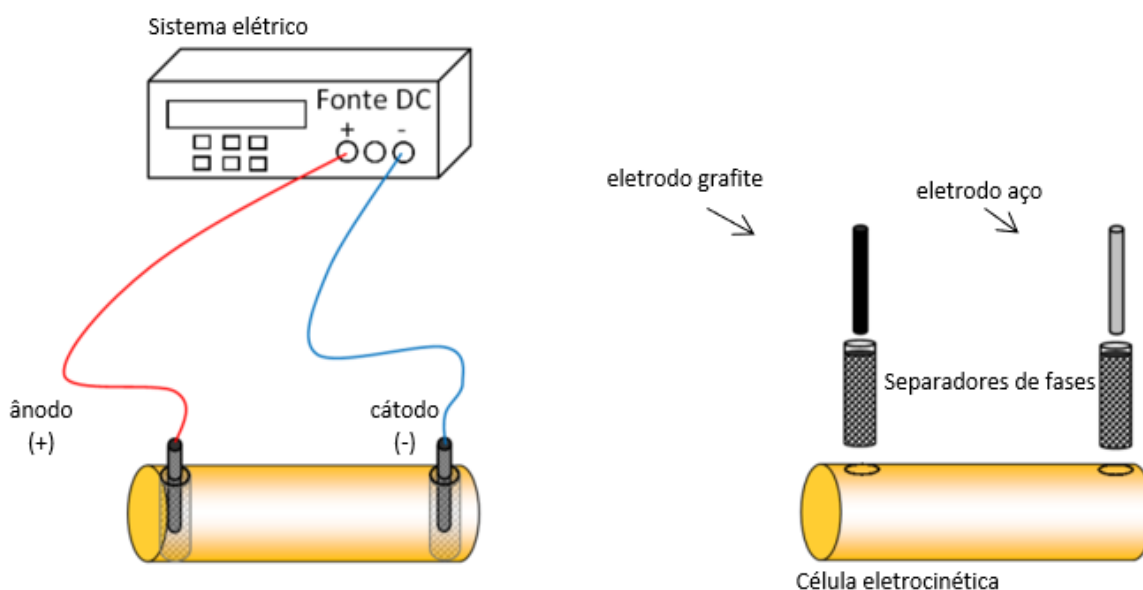


Figura 2. Desenho esquemático de células eletrolíticas.

Para determinar a eficiência da deposição dos íons metálicos nos cátodos em função da distância entre os eletrodos foram realizados testes em béqueres com separação entre eles que

variaram de 1,00 a 5,00 cm. Os resultados das distâncias entre os eletrodos em função dos teores de cobre metálico depositados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Distâncias entre os eletrodos em função dos teores de cobre depositados nos cátodos.

Distância entre os eletrodos (cm)	Teor de cobre depositado (mg)
1,00	10,13
3,00	7,94
4,00	5,20
5,00	4,08

Na figura 3 tem-se projetado graficamente os dados da distância entre os eletrodos em função do teor de cobre depositado, elemento escolhido para os experimentos.

Nota-se que a distância de 1,00 cm entre os eletrodos o teor de cobre depositado foi maior que o dobro que aquele com 5,00 cm indicando que quanto menor a distância entre eles maior será a deposição do metal. O motivo para escolha

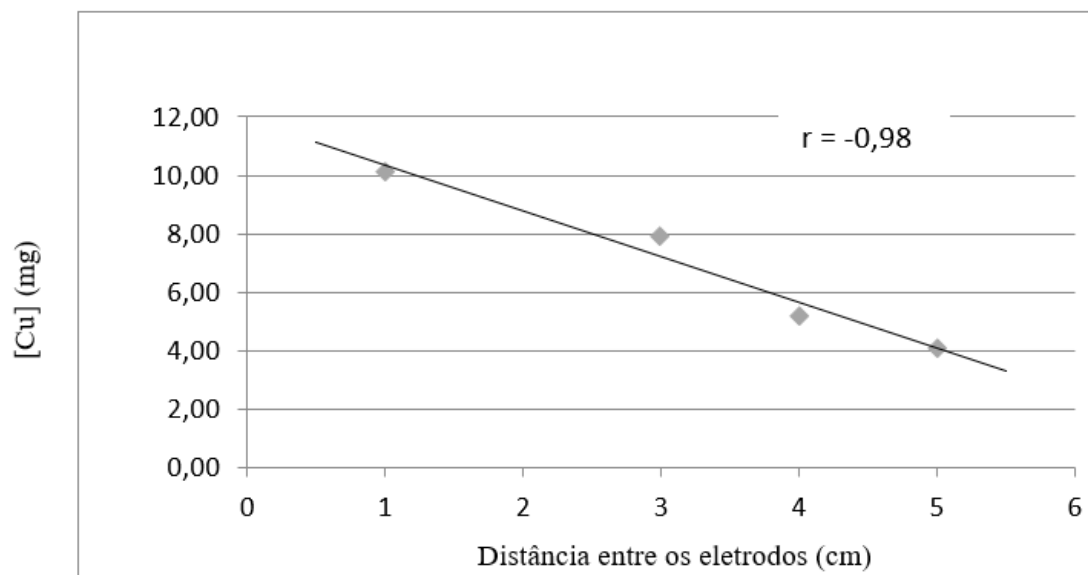


Figura 3. Teor de cobre em mg em função da distância entre os eletrodos (r = desvio padrão).

Nota-se que a distância de 1,00 cm entre os eletrodos o teor de cobre depositado foi maior que o dobro que aquele com 5,00 cm indicando que quanto menor a distância entre eles maior será a deposição do metal. O motivo para escolha desse elemento deveu-se principalmente às suas características contaminantes, toxicológicas, químicas e pela facilidade de acesso às amostragens em uma indústria com solo contaminado com altos teores de cobre.

Também foram escolhidos os íons de cobre (II) devido seu potencial normal de oxirredução positivo ($E^0=+0,34$ V), superior ao valor do potencial normal do hidrogênio ($E^0=0,00$ V), possibilitando a preferência de sua redução no cátodo em relação ao H^+ .

O sal utilizado foi o sulfato de cobre (II) penta hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), selecionado pela sua elevada solubilidade e pelo ânion sulfato que se encontra em seu grau máximo de oxidação sendo praticamente inerte às reações de eletrólise. A energia elétrica aplicada nos testes foi de uma fonte de corrente contínua e tensão de 5,00V.

Segundo Kabata-Pendias (2011) na média mundial a concentração do cobre no solo situa-se entre 14 mg.kg^{-1} e 109 mg.kg^{-1} . O teor

apresentado por Valadares (1975) a concentração varia entre $1,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $389,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. Em águas subterrâneas o teor de cobre regulamentado pela CETESB (2014) é de $2000 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Para os experimentos deste trabalho foram adotadas concentrações variadas de Cu^{2+} e os tempos de duração das eletrólises foram: 50, 150, 400 e 900 minutos.

Em cada experimento foram medidos os valores de Eh, pH e os teores de cobre depositados nos cátodos. Um parâmetro de extrema importância nos processos químicos e geoquímicos que ocorrem no meio natural é o pH. Neste trabalho, para seu ajuste o ácido utilizado foi o acético (HAc), um ácido orgânico que no meio natural é de fácil degradação. A deposição dos íons de cobre (II) foi estudada com várias concentrações e em diferentes condições de pH. No cátodo, no processo de redução, os íons Cu^{2+} e H^+ competem pelo recebimento de elétrons que é decidido pela concentração e pela capacidade de atração dos elétrons devido o potencial de oxirredução. Primeiramente ocorre deposição do cobre metálico e o teor dos íons da solução diminui podendo seu E^0 tornar-se menor que do hidrogênio ocorrendo formação e despen-

dimento de hidrogênio gasoso com diminuição também de H^+ . Sabe-se que em ambientes com baixos valores de pH obtém-se melhores resultados de deposição do cobre. Através de testes decidiu-se adotar soluções de HAc 5 % com pH ao redor de 2,5. Trata-se de um valor razoável, uma vez que concentrações maiores do ácido dificultariam sua aplicação em situações

reais de descontaminação. Com a finalidade de impedir o contato dos eletrodos com os substratos sólidos nas células, nos testes foram utilizados separadores de fases. Para os experimentos tendo como substratos sólidos caulim e solo natural os separadores foram cartuchos os mesmos utilizados para extratores do tipo Soxhlet fabricado com celulose (Figura 4).



Figura 4. Cartucho do tipo Soxhlet fabricado com celulose.

EXPERIÊNCIAS

Experimento utilizando substrato caulim/areia

Com o objetivo de se determinar os parâmetros a serem utilizados experimentalmente e posterior aplicação em solos contaminados foram desenvolvidas técnicas baseadas em testes com caulim/areia e solo não contaminado/cobre.

As células foram preenchidas com 800,00 g de caulim em mistura com areia na proporção 1:8. A areia foi misturada ao caulim para facilitar a mobilidade iônica do sistema. A mistura foi saturada com 200 mL de solução de cobre (II) (200 mg.L^{-1}) acidulada com 5 % de HAc e aplicou-se uma tensão de 30,00 V. Nesses experimentos utilizou-se caulim praticamente

puro fornecido pela Empresa “Horii Caulim”. A temperatura média foi de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ e os valores médios de pH e Eh foram 2,43 e 261,00 mV. As porcentagens de cobre depositadas nos cátodos são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3. Teor de cobre nos tempos de execução dos experimentos.

Tempo (min)	50	150	400	900
[Cu] (%)	5,80	16,60	26,49	66,17

A deposição do cobre metálico em função do tempo de eletrólise é apresentada na figura 5.

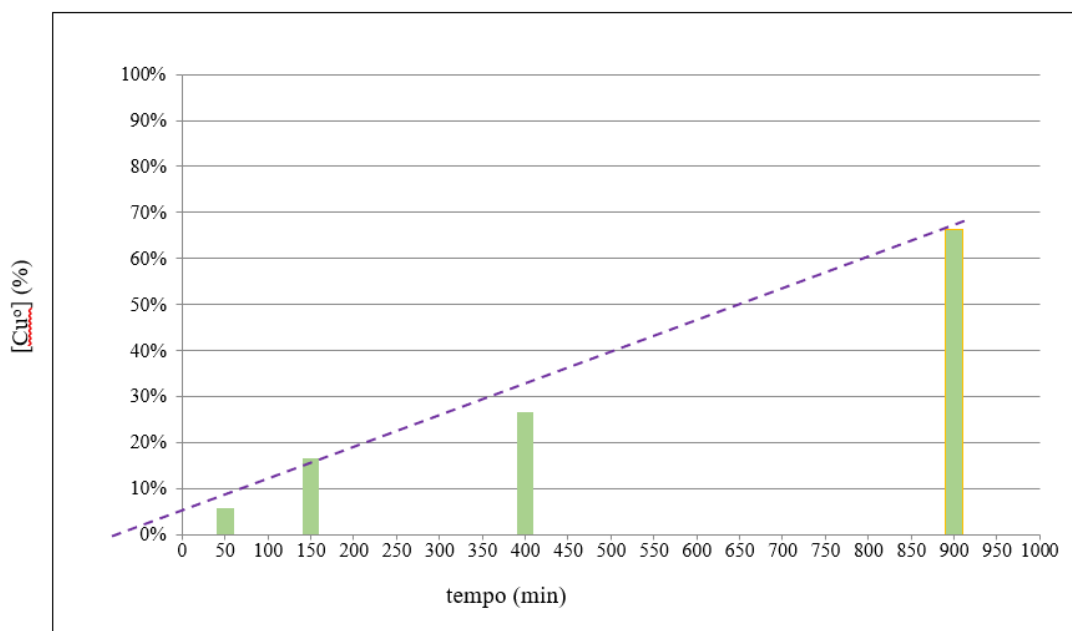


Figura 5. Deposição de cobre no cátodo em função do tempo.

O resultado do experimento Cu/tempo, a deposição máxima de cobre atingiu 66,17 % com 900 minutos.

O caulim, por sofrer intensa influência da ação capilar, apesar de possuir menor condutividade hidráulica, apresentou expressiva facilidade de mobilização iônica.

Experimento utilizando substrato solo natural não contaminado

O principal tipo pedológico do Estado de São Paulo é o latossolo rico em argila que torna sua condutividade hidráulica muito baixa (Santos et al., 2018).

Nesse contexto, a técnica de remediação eletrocinética possui grande potencial para ser aplicada em áreas contaminadas.

A área de origem do solo destes estudos está localizada na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), no Município de Guarulhos, nas proximidades das Rodovias Presidente Dutra (BR 116) e Fernão Dias (BR 381).

O solo utilizado nos experimentos foi obtido na área da borda de rochas granitóides predominantemente orientadas ou foliadas. Coletaram-se amostras a quatro metros de profundidade que representaram o solo natural sem contaminação. As análises granulométricas do solo deram como resultados em porcentagens:

argila 44,40, silte 3,19 e areia 52,50. Esses dados projetados no Diagrama Triangular de Sheppard (1954) classificam o solo como “Argila Arenosa”.

Os resultados mineralógicos das amostras indicaram a caulinita ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$) como a argila predominante e as análises químicas de cobre no solo foram $14,00 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Para estudar o comportamento dos íons cobre associados ao solo não contaminado, as células eletrolíticas foram preenchidas com 500,00 g de solo, 300,00 mL de solução de cobre (200 mg.L^{-1}) e HAc 5 %. A tensão aplicada foi de 30,00V. A temperatura média dos experimentos foi $24 \text{ }^\circ\text{C}$ e os valores médios de pH e Eh da solução, nas proximidades dos eletrodos, foram respectivamente 2,32 e 263,50 mV. Os tempos dos experimentos foram os mesmos dos anteriores, ou seja: 50, 150, 400 minutos, e de 900 minutos.

Os dados da deposição do cobre em função do tempo são apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Tempos de eletrólise e respectivos teores de cobre.

Tempo (min)	50	150	400	900
[Cu] (%)	12,06	16,92	22,92	26,30

Os resultados dos quatro experimentos projetados em gráfico são apresentados na figura 6.

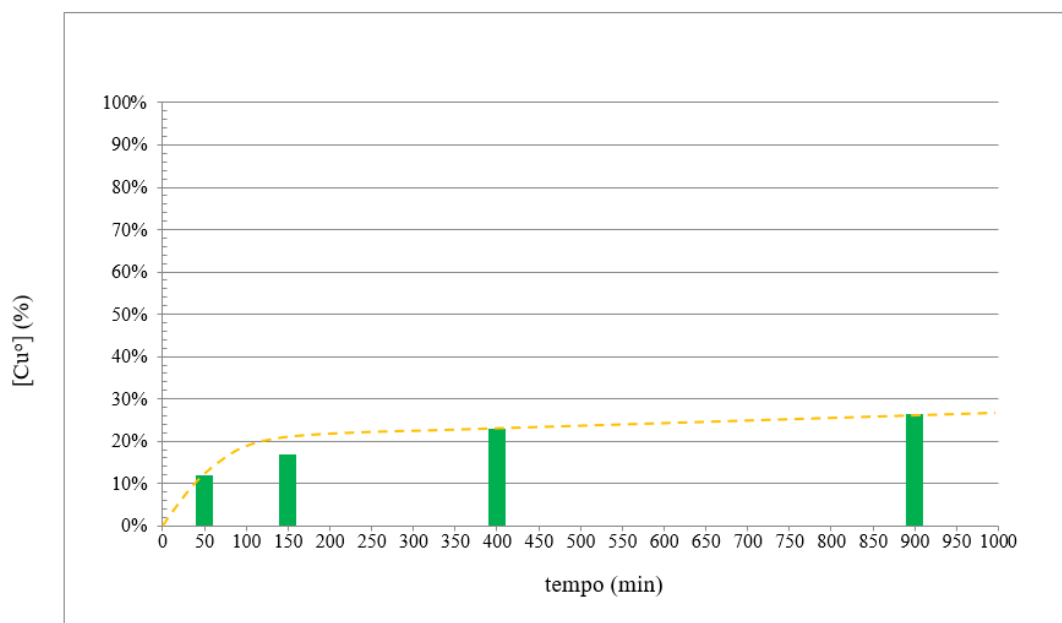


Figura 6. Porcentagem de cobre depositado no cátodo em função do tempo.

Em tracejado tem-se a linha de tendência da deposição do cobre em função do tempo. Ela indica que a deposição dos íons cobre (II) aos 900 minutos se dá em torno de 30 %.

Os resultados foram baixos devido à baixa condutividade hidráulica e à elevada capacidade

de adsorção do solo.

Experimento utilizando substrato solo natural contaminado

A coleta de amostras de solo contaminado foi obtida no terreno de uma indústria que apresenta sérios problemas de contaminação por cobre. O

solo é classificado como silte-arenoso.

Nesses experimentos as células foram preenchidas com 500,00 g de solo contaminado e 300,00 mL de água aciduladas com HAc 5 %. A tensão aplicada foi de 30,00 V e a temperatura média de 23 °C. Os valores de pH e Eh da solução, nas proximidades dos eletrodos foram 2,40 e 262,5 mV e o teor de cobre 311,00 mg.kg⁻¹. Os tempos dos experimentos foram os mesmos dos anteriores, ou seja: 50, 150, 400 minutos, e de 900 minutos. Os resultados das análises químicas

das soluções nos diferentes tempos são apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Porcentagem de cobre em função do tempo em minutos.

Tempo (min)	50	150	400	900
[Cu] (%)	0,93	4,73	16,61	38,04

Na figura 7 tem-se a projeção da porcentagem de cobre em função do tempo.

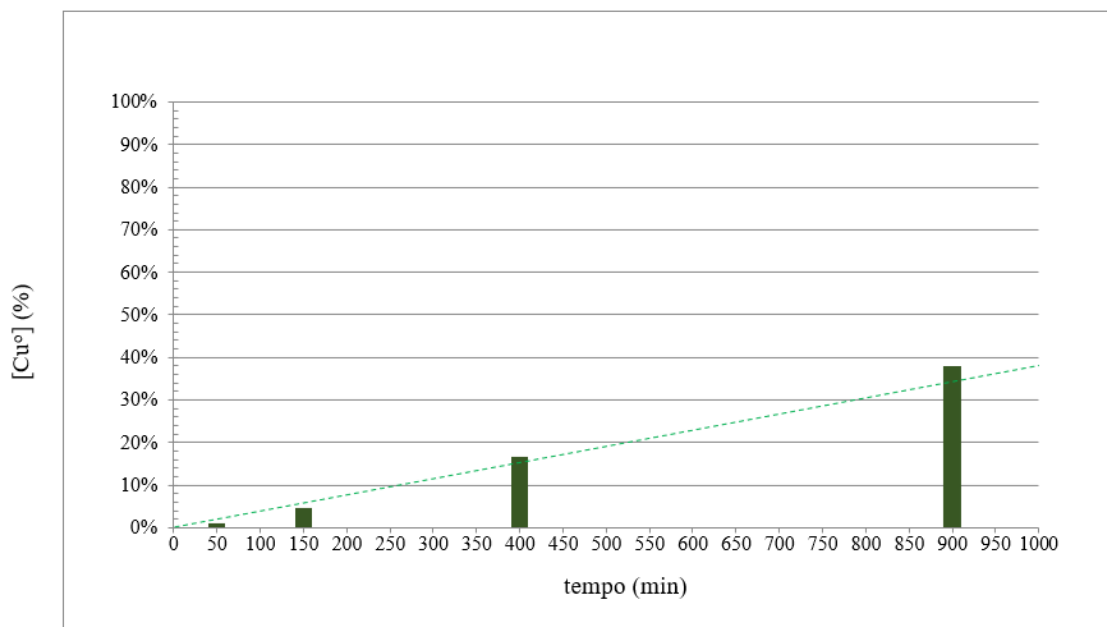


Figura 7. Porcentagem de cobre depositado no cátodo em função do tempo.

A linha de tendência retilínea da deposição do cobre em função do tempo indica que nas condições aplicadas no tempo de 900 min ainda não houve a estabilização da deposição do cobre no cátodo.

Remediação eletrocinética em poço único

Experimentos em bancada e em campo permitem o desenvolvimento de um equipamento para aplicar o processo de remediação em um único poço.

Esse equipamento consiste basicamente de eletrodos instalados paralelamente, afastados poucos centímetros entre si por separadores de material isolante.

Na base do cátodo instala-se um recipiente para receber os materiais depositados em excesso no cátodo (figura 8 A e B).

O equipamento foi testado em campo na mesma área já intensamente estudada neste trabalho (Região Metropolitana de São Paulo) agora contaminada por íons de cobre (II). As perfurações foram executadas com perfuratriz mecanizada (Figura 9).

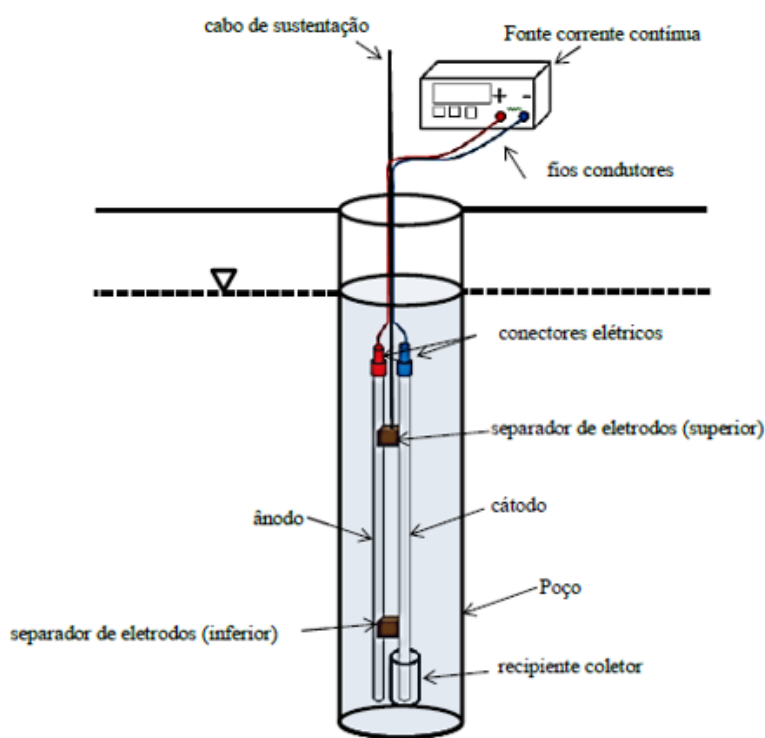
Os eletrodos, sustentados por cabos, foram mergulhados no poço e ligados a uma fonte de eletricidade de corrente contínua.

No início e no final dos experimentos foram realizadas medições de pH, Eh, temperatura e condutividade. Nos experimentos foram observadas poucas variações desses parâmetros.

Os valores médios foram: pH 3,78, Eh 179 mV, T 28,2 °C e condutividade 11,85 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Após a eletrólise o equipamento foi retirado do poço e o cobre aderido ao cátodo (20,47 mg) bem como os resíduos depositados no frasco coletor (8,01 mg) foram separadamente dissolvidos com ácido nítrico e analisados quimicamente. Os resultados antes e depois do experimento resultaram respectivamente em 10,00 mg.L⁻¹ e 5,00 mg.L⁻¹.

O pH e o Eh da água subterrânea medidos no final dos experimentos pouco variaram quando comparados aos valores iniciais. Isso ocorreu porque os íons H⁺ formados no ânodo e os OH⁻ do cátodo reagiram entre si de forma a neutralizar a solução. O encontro desses íons foi facilitado



(A)

(B)

Figura 8. Desenho esquemático e foto do equipamento para remediação eletrocinética.

pela proximidade do ânodo e cátodo.

A deposição total de cobre de 28,48 mg foi abaixo do consumo de corrente de 3,69 A. Isto significa que concomitantemente ocorrem outras reações de eletrólise.

Nesse novo aparelho a deposição dos cátions no cátodo aumenta significativamente sua superfície facilitando a deposição do metal. É necessário, portanto, que se evite contato

cátodo/ânodo especialmente para águas com altos teores de íons metálicos poluentes.

Especialmente para águas com elevados teores de poluição, para impedir que o acúmulo do metal depositado e evitar contato entre os dois eletrodos deve-se usar como separador uma placa de matéria plástica inerte, por exemplo, tubo de plástico, desses utilizados para canalização cortado pela metade no sentido do comprimento.

CONCLUSÕES

Inicialmente determinaram-se os parâmetros experimentais mais adequados para os estudos da deposição eletrocinética do Cu^{2+} escolhido como representante dos metais pesados.

Constatou-se que as melhores condições de eletrólise consistiram de soluções fortemente ácidas, maior superfície útil dos eletrodos e menor distâncias entre eles.

Os estudos com solo natural coletado na Região Metropolitana de São Paulo artificialmente contaminado com Cu^{2+} indicaram que, apesar do solo ser constituído essencialmente por caulim, o comportamento da eletrodeposição dos íons cobre (II) não foi semelhante ao experimento com caulim. Certamente outros constituintes iônicos presentes no solo natural interferiram no processo eletrolítico diminuindo o rendimento da deposição.

Conhecendo as limitações técnicas utilizadas tradicionalmente nos processos de remediação eletrocinética e baseando-se nos resultados experimentais deste trabalho, tais processos foram inovados, aplicando os eletrodos minimamente separados em um único poço.

Procurando melhorar a eficiência desses experimentos testou-se em bancada, também com bons resultados, o uso de cátodos na forma de tubos de tela metálica.

Sabendo das limitações técnicas utilizadas tradicionalmente nos processos de remediação eletrocinética, baseando nos resultados experimentais deste trabalho, inovaram-se esses processos com bastante êxito, aplicando os eletrodos em um único poço. Como essa nova técnica, inédita, a redução dos íons cobre na água subterrânea ocorreu em curto espaço de

tempo. O desenvolvimento deste aparato/técnica possibilitou o pedido de patente junto à USP Inovação (RPI – página 127 –BR 10 2016018392-8 2.1).

Os experimentos, portanto, permitiram desenvolver um equipamento que possibilita a remoção de íons metálicos contaminantes princi-

palmente em águas subterrâneas.

Finalmente, é necessário lembrar que, especialmente em poços caseiros, na impossibilidade de se dispor de uma fonte de corrente contínua para instalação dos eletrodos elétricos, pode-se utilizar como fonte de corrente contínua tais como baterias automotivas de 12 V.

REFERÊNCIAS

- ACAR, Y.B.; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology*, v. 27, n. 13, p. 2638-2647, 1993.
- BASKARAN, V.; DHIVAKAR, M. R.; GUNASEGARAN, V. Electrokinetic remediation of copper polluted soil concatenated with an adsorption zone. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 14, 2020.
- CETESB. Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo, 2014. Disponível em: <http://solo.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/34/2014/12/valores-orientadoresnov-2014.pdf>, acesso em: maio de 2016.
- HANSEN, K. H.; ROJO, A.; OTTOSEN, L.M. Electrokinetic remediation of copper mine tailing: Implementing bipolar electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 52, issue. 10, p. 3355-3359, 2007.
- KABATA-PENDIAS, A. Trace Elements in Soil and Plants. 4th ed. CRC Press, 2011.
- KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. *Geonomos*, v. 5, n. 1, p. 17-40, 1997.
- SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A.; ARAUJO FILHO, J.C.; OLIVEIRA, J.B.; CUNHA, T.J.F. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Embrapa, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1107206/sistema-brasileiro-de-classificacao-de-solos>, acesso em 23 maio de 2021.
- SHEPARD, F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal Sedimentary Petrology*, v. 24, n. 3, p. 151-158, 1954.
- Sumi, E. M. Remediação eletrocinética – Novas técnicas. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. São Paulo. p. 118.
- VALADARES, J. M. A. S. Cobre em solos do Estado de São Paulo I: cobre total. *Bragantia*, v. 34, p. 125-132, 1975.
- YEUNG, A.; SCOTT, T.; GOPINATH, S.; MENON, R.; HSU, C. Design, fabrication, and assembly of an apparatus for electrokinetic remediation studies. *Geotechnical Testing Journal*, v. 20, n. 2, p. 199-210, 1997.

Submetido em 27 de maio de 2021

Aceito para publicação em 18 de setembro de 2021