

## Recuperação de solos contaminados com zinco por técnica eletrocinética<sup>(1)</sup>.

**Fabiana Soares dos Santos<sup>(2)</sup>; Natanael Júnior Soares Bento<sup>(3)</sup>; Gilmar Clemente Silva<sup>(4)</sup>.**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da FAPERJ.

<sup>(2)</sup> Professor; Universidade Federal Fluminense; Volta Redonda, RJ; fabianasoaes@id.uff.br; <sup>(3)</sup> Estudante; Universidade Federal Fluminense; <sup>(4)</sup> Professor; Universidade Federal Fluminense.

**RESUMO:** A remediação eletrocinética do solo é uma tecnologia emergente que tem despertado interesse crescente entre os cientistas na última década. Este método visa remover poluentes dos solos sob influência de um campo elétrico aplicado. O objetivo do trabalho foi a aplicação de técnica eletrocinética visando a recuperação de solos contaminados com Zn. Amostras de solo, de textura média e argilosa, foram contaminadas com resíduo industrial e cloreto de zinco de modo que a concentração de Zn fosse igual, o dobro, 10 vezes e 20 vezes o valor de investigação ( $450 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em solos. As amostras foram colocadas em um reator eletroquímico, posicionando-se um eletrodo de grafite em cada extremidade e feita a aplicação de potencial elétrico de 16 V durante 72 horas. Após este período, os solos foram separados em três partes (região do anodo, região mediana e região do catodo) e analisados os teores pseudototais de Zn. Observa-se que a concentração de Zn na região próxima ao anodo foi menor que nas outras regiões, evidenciando que houve um deslocamento dos cátions metálicos provavelmente devido a redução do pH nessa região. Houve um maior movimento do Zn nos solos de textura média, provavelmente devido a menor quantidade de sítios de adsorção de cátions nesse solo quando comparado aos solos de textura argilosa. Nos solos de textura média contaminados com cloreto de zinco ocorreu uma remoção significativa de Zn dos solos, evidenciando a eficiência da remediação eletrocinética nessas condições.

**Termos de indexação:** resíduo industrial, metais pesados, remediação eletroquímica.

### INTRODUÇÃO

Ao contrário de muitos poluentes orgânicos, que são antrópicos e frequentemente degradados no solo por plantas, microrganismos ou fatores abióticos, os metais pesados podem ocorrer naturalmente e são estáveis no ambiente (Wade et al., 1993).

O interesse é contínuo no estudo de solos poluídos com metais pesados, por causa do efeito direto na toxicidade à biota e indireto pela ameaça à saúde humana com a contaminação do lençol freático e alimentos produzidos. Diversos procedimentos de descontaminação ou de estabilização dos metais no solo são conhecidos, sendo que a escolha de um ou combinação deles para determinado sítio deve levar em consideração, além da dimensão do impacto provocado pelo contaminante no ecossistema, a viabilidade econômica do processo de remediação (Mulligan et al., 2001).

A remediação eletrocinética é uma técnica *in situ* para áreas contaminadas com metais pesados, que utiliza campo elétrico gerado através de aplicação de corrente contínua de baixa intensidade entre eletrodos colocados no solo proporcionando a mobilização e extração dos contaminantes (Alshawabkeh, 2001).

Durante o processo de remediação eletrocinética, a decomposição eletrolítica de eletrólitos ocorre nos eletrodos, gerando assim íons  $\text{H}^+$  no anodo e íons  $\text{OH}^-$  no catodo. Esses íons migram no solo contaminado, resultando em mudanças no pH do solo em função do tempo e do espaço, contudo essa mudança no pH do solo pode mudar o comportamento dos contaminantes químicos. A maioria dos metais que causam contaminação nos solos pode ser solubilizada em um ambiente com baixo pH (Yeung & Gu, 2011).

O trabalho tem como objetivo a aplicação de técnica eletrocinética visando a recuperação de solos contaminados com Zn.

### MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de solo de textura média e argilosa no município de Pinheiral – RJ. A contaminação dos solos foi realizada com o resíduo da Companhia Mercantil e Industrial Ingá, resíduo Classe 1, originário do processo de extração de zinco da calamina, altamente contaminado com metais pesados, como o Zn.

Esse resíduo foi incorporado nos solos, de modo que a concentração de Zn fosse igual, o dobro, 10

vezes e 20 vezes o valor de investigação ( $450 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em solos de acordo com a Resolução CONAMA 420 (2009), simulando a contaminação das áreas vizinhas à indústria.

Além do Resíduo Ingá, foi utilizado o cloreto de zinco, visando comparar o efeito isolado da contaminação com zinco nos solos. As doses de cloreto de zinco também foram calculadas com o objetivo de se obter tratamentos com concentração igual, o dobro, 10 vezes e 20 vezes o valor de investigação de Zn ( $450 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em solos de acordo com a Resolução CONAMA 420 (2009).

Foram utilizadas 3 repetições de cada tratamento em solos de textura média e argilosa, totalizando 54 unidades experimentais distribuídas em um delineamento inteiramente casualizado. Esses tratamentos foram colocados em vasos de 1 kg e deixados incubados por um período de 30 dias.

Após esse período, amostras de cada tratamento foram coletadas para realização das análises químicas. Os teores pseudototais de Zn foram determinados utilizando como extrator água-régia ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ , na proporção 3:1) de acordo com ISO 11466 (1995). Em seguida, as concentrações de Zn foram determinadas nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica com chama ar/acetileno, usando equipamento VARIAN AA-600, com limite de detecção de  $0,025 \text{ mg L}^{-1}$  para Zn.

Para a aplicação da remediação eletrocinética, foi implementado um sistema experimental para simulação do processo. Foi construído um reator eletroquímico cilíndrico com 6 cm de diâmetro, 18 cm de comprimento e capacidade de aproximadamente 500 mL. Nesse reator foi posicionado um eletrodo de grafite em cada extremidade e feita a aplicação de potencial elétrico de 16 V durante 72 horas. Através do campo gerado por este potencial foram criados gradientes de potencial, de concentração de íons metálicos e de pH. Estes gradientes foram registrados e analisados para determinação das condições ótimas do processo.

Após 72 horas de aplicação do potencial elétrico, os tratamentos foram retirados do reator, separando-os em três partes, região do anodo, região mediana e região do catodo, cada região correspondeu aproximadamente a 6 cm de comprimento do cilindro.

Os teores pseudototais de Zn foram determinados utilizando como extrator água-régia ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ , na proporção 3:1) de acordo com ISO 11466 (1995). Em seguida os extratos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com chama ar/acetileno.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **tabela 1** apresenta os resultados da análise granulométrica, pH e concentrações pseudototais de Zn nos solos que estão sendo utilizados nos estudos. De acordo com a tabela, temos dois solos com granulometrias diferentes o que será possível avaliar a eficiência da técnica em solos com predominância de argila e de areia.

**Tabela 1** - Análise granulométrica, pH e concentrações pseudototais de Zn nos solos.

Solo de textura média	
areia; silte; argila (%)	67; 18; 15
pH $\text{H}_2\text{O}$	5,8
Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	25,16
Solo textura argilosa	
areia; silte; argila (%)	29; 14; 57
pH $\text{H}_2\text{O}$	4,6
Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	20,45

Observa-se que os solos possuem pH tendendo a acidez, o que aumenta a disponibilidade de Zn. Segundo Trevizam et al. (2010), o pH é um importante parâmetro que influencia a partição do metal entre o solo e a solução solo, ou seja, na adsorção e dessorção dos metais.

Na **tabela 2** são apresentados os resultados dos teores pseudototais de metais pesados nos diferentes tratamentos de contaminação dos solos com Zn. Observa-se que os teores de metais pesados ficaram dentro dos limites estabelecidos de acordo com as doses programadas de contaminação, de forma que os tratamentos apresentaram contaminação crescente com Zn.

Na **tabela 3** são apresentados os teores pseudototais de Zn, nos diferentes tratamentos submetidos à remediação eletrocinética após contaminação com o resíduo Ingá. Observa-se que a concentração de Zn na região próxima ao anodo foi menor que nas outras regiões, evidenciando que houve um deslocamento dos cátions metálicos provavelmente devido a redução do pH nessa região.

Nos solos de textura média, as maiores concentrações de Zn foram encontradas na região do catodo e nos solos de textura argilosa na região mediana (**Tabela 3**). Isso evidencia o maior movimento de Zn nos solos de textura média, provavelmente devido a menor quantidade de sítios de adsorção de cátions nesse solo quando comparado aos solos de textura argilosa.

Apesar do movimento dos cátions metálicos, não foi evidenciado remoção significativa de Zn dos



tratamentos, havendo necessidade de mais estudos para otimizar o processo. Com o aumento do pH na região próxima ao catodo, os metais pesados provavelmente foram adsorvidos ou precipitados, reduzindo a sua eficiência de remoção.

Na **tabela 4** são apresentados os teores pseudototais de Zn, nos diferentes tratamentos submetidos à remediação eletrocinética após contaminação com o cloreto de zinco. A concentração de Zn na região próxima ao anodo foi menor que nas outras regiões, apresentando um comportamento semelhante aos solos contaminados com o resíduo Ingá.

Nos solos de textura média, observa-se uma remoção significativa de Zn dos tratamentos (**Tabela 4**), evidenciando que a técnica aplicada está promovendo uma limpeza gradativa dos solos, pois os teores pseudototais de Zn estão bem menores que os teores originais (**Tabela 2**). Essa maior eficiência da técnica nos solos contaminados com cloreto de zinco quando comparado aos tratamentos com resíduo Ingá deve-se provavelmente a aplicação de Zn solúvel nos solos, o que confere uma menor força de adsorção às partículas de solo e conseqüentemente maior deslocamento pela corrente elétrica aplicada.

## CONCLUSÕES

A aplicação do potencial elétrico favorece a redução do pH na região próxima ao anodo, sendo removido quantidades significativas de Zn nessa região.

Nos solos de textura média contaminados com cloreto de zinco ocorreu uma remoção significativa de Zn dos solos, evidenciando a eficiência da remediação eletrocinética nessas condições.

## REFERÊNCIAS

ALSHAWABKEH, A. N. Basics and applications of electrokinetic remediation. Boston: Department of Civil and Environmental Engineering, 2001. 95 p.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009.

ISO 11466 International Standard: Soil quality– Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03–01, 1995.

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

TREVIZAM, A. R.; VILLANUEVA, F. C. A.; MURAOKA, T.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ABREU JUNIOR, C. H.

Aplicação de fósforo para imobilização química do cádmio em solo contaminado. Química Nova, 33:1235-1241, 2010.

WADE, M. J.; DAVIS, B. K.; CARLISLE, J. S.; KLEIN, A. K.; VALOPPI, L. M. Environmental transformation of toxic metals. Occupational Medicine, 8:575 601, 1993.

YEUNG, A. T.; GU, Y. Y. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. Journal of Hazardous materials, 195:11-29, 2011.

**Tabela 2** - Teores pseudototais de Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos diferentes tratamentos de contaminação dos solos.

Contaminante	Testemunha	VI <sup>1</sup>	2x VI	10x VI	20x VI
Solo de textura média					
Cloreto de Zinco	20,45	483,87	878,67	4075,01	8811,13
Resíduo Ingá	20,45	541,20	978,61	4895,31	9318,41
Solo de textura argilosa					
Cloreto de Zinco	25,16	366,31	873,04	3874,59	7805,64
Resíduo Ingá	25,16	395,24	969,82	3928,55	8317,69

<sup>1</sup>VI: Valor de Investigação ( $450 \text{ mg kg}^{-1}$ ) segundo CONAMA (2009)

**Tabela 3** - Teores pseudototais de Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos solos contaminados com Resíduo Ingá após remediação eletrocinética.

Região	Testemunha	VI <sup>1</sup>	2x VI	10x VI	20x VI
Solo Textura Média					
Anodo	19,69 $\pm 0,32$	411,80 $\pm 4,74$	734,67 $\pm 14,97$	3586,91 $\pm 228,48$	8305,89 $\pm 153,79$
Mediana	20,11 $\pm 0,19$	591,60 $\pm 17,70$	960,49 $\pm 14,37$	4720,54 $\pm 151,30$	10715,60 $\pm 255,02$
Catodo	20,47 $\pm 0,37$	671,69 $\pm 9,37$	1277,25 $\pm 25,94$	5345,93 $\pm 139,25$	10648,53 $\pm 189,13$
Solo Textura Argilosa					
Anodo	24,10 $\pm 0,03$	305,93 $\pm 2,47$	728,63 $\pm 28,56$	3574,85 $\pm 64,74$	7599,11 $\pm 22,91$
Mediana	24,95 $\pm 0,47$	473,45 $\pm 13,04$	970,89 $\pm 38,28$	4278,09 $\pm 28,06$	9260,08 $\pm 411,75$
Catodo	25,24 $\pm 0,40$	373,77 $\pm 4,21$	1011,30 $\pm 58,56$	3983,64 $\pm 10,89$	8279,99 $\pm 62,45$

VI: Valor de Investigação ( $450 \text{ mg kg}^{-1}$ ), segundo CONAMA (2009). Cada valor corresponde a uma média de três repetições  $\pm$  erro padrão.

**Tabela 4** - Teores pseudototais de Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos solos contaminados com cloreto de Zn após remediação eletrocinética.

Região	Testemunha	VI <sup>1</sup>	2x VI	10x VI	20x VI
Solo Textura Média					
Anodo	25,32 $\pm 3,47$	359,72 $\pm 26,00$	688,55 $\pm 102,48$	853,51 $\pm 0,89$	1755,49 $\pm 144,39$
Mediana	20,01 $\pm 0,80$	487,23 $\pm 24,59$	854,57 $\pm 56,86$	1660,54 $\pm 34,53$	1956,12 $\pm 117,67$
Catodo	17,75 $\pm 2,06$	536,33 $\pm 23,16$	970,54 $\pm 25,23$	2071,60 $\pm 112,27$	1851,91 $\pm 54,71$
Solo Textura Argilosa					
Anodo	30,07 $\pm 5,63$	201,22 $\pm 2,88$	175,24 $\pm 4,50$	1002,89 $\pm 98,70$	1734,43 $\pm 75,20$
Mediana	25,02 $\pm 0,02$	269,52 $\pm 5,45$	690,72 $\pm 32,18$	3719,93 $\pm 182,72$	6339,98 $\pm 358,92$
Catodo	24,11 $\pm 0,46$	594,71 $\pm 10,84$	1304,67 $\pm 31,73$	5907,53 $\pm 136,12$	10410,22 $\pm 268,40$

VI: Valor de Investigação ( $450 \text{ mg kg}^{-1}$ ), segundo CONAMA (2009). Cada valor corresponde a uma média de três repetições  $\pm$  erro padrão.