

Uso de técnica eletrocinética na recuperação de áreas contaminadas com cádmio⁽¹⁾.

Natanael Júnior Soares Bento⁽²⁾; Fabiana Soares dos Santos⁽³⁾, Gilmar Clemente Silva⁽³⁾, Alexandre Vieira Lemos⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da FAPERJ.

⁽²⁾ Estudante; Universidade Federal Fluminense; Volta Redonda, RJ; natanael.jsares@ig.com.br; ⁽³⁾ Professor; Universidade Federal Fluminense; ⁽⁴⁾ Técnico de Laboratório; Universidade Federal Fluminense.

RESUMO: A remediação eletrocinética é uma técnica *in situ* de recuperação de solos contaminados que consiste na aplicação direta de corrente de baixa intensidade entre eletrodos localizados no solo. O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência da técnica eletrocinética na recuperação de solos contaminados com cádmio. Foram coletadas amostras de solo de textura argilosa e média e contaminados com solução de cloreto de cádmio de modo que a concentração de Cd fosse igual, o dobro, 10 vezes e 20 vezes o valor de investigação (3 mg kg^{-1}) em solos. Para a aplicação da remediação eletrocinética, foi implementado um sistema experimental para simulação do processo de remediação eletrocinética aplicando-se um campo 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 Cd. A aplicação do potencial elétrico favoreceu a redução do pH na região próxima ao anodo, sendo removido quantidades significativas de Cd nessa região.

Termos de indexação: fracionamento geoquímico, metais pesados, remediação.

INTRODUÇÃO

Os metais pesados estão estreitamente relacionados com a degradação ambiental e, portanto, tem despertado interesse em todo o mundo. Além disso, esse campo de pesquisa tem recebido crescente atenção científica devido aos seus efeitos negativos sobre a vida, verificou-se que os metais se acumulam em células animais e vegetais, levando a graves efeitos negativos (HO & EL-KHAIARY, 2009).

O destino final dos metais pesados, geralmente, é a sua deposição e soterramento em solos e sedimentos, sendo lixiviados para lençóis freáticos e/ou carregados para bacias hidrográficas. Esses contaminantes acumulados nos solos ou solubilizados em água são acessíveis as raízes das plantas, que ao serem remobilizados, podem mudar de forma química e acumular-se em organismos vivos com resultados que podem chegar a

dizimação da biota ou, caso ocorra o processo de adaptação, apresentar concentrações milhares de vezes maiores do que os presentes no seu ecossistema (ANSELMO & JONES, 2005).

Solos contaminados com metais pesados constituem desafios científicos multifacetados, sendo a seleção de métodos de remediação dependente dos fatores ambientais, características do ambiente e considerações financeiras (HOPKINSON et al, 2009).

A remediação eletrocinética é definida como o transporte físico-químico de cargas, ação das partículas carregadas e efeito da aplicação de um potencial elétrico na formação e transporte de fluido em meio poroso por meio da aplicação de uma corrente contínua de baixa intensidade no solo através de dois ou mais eletrodos. Este método pode ser empregado para extrair radionuclídeos, metais pesados e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos saturados ou insaturados, lamas e sedimentos. Esta técnica 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).

O objetivo desse trabalho é a aplicação de técnica eletrocinética visando à recuperação de áreas contaminadas com cádmio.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de solo de textura média e argilosa foram contaminadas com solução de cloreto de cádmio ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), de modo que as concentração no solo ficassem igual, o dobro, 10 vezes e 20 vezes o valor de investigação de Cd (3 mg kg^{-1}) em solos de acordo com a Resolução CONAMA 420 (2009). Esses tratamentos foram colocados em vasos de 1kg e deixados incubados por um período de 30 dias para a realização das análises químicas e os estudos de remediação eletrocinética.

Após esse período amostras de cada tratamento foram coletadas para realização das análises químicas. Os teores pseudototais de Cd 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 analisados por espectrofotometria de absorção atômica com chama ar/acetileno, usando equipamento VARIAN AA-600, com limite de detecção de $0,021 \text{ mg L}^{-1}$ para Cd.

O fracionamento geoquímico foi realizado pelo método BCR (Community Bureau of Reference) desenvolvido por Ure et al. (1993) e utilizado no trabalho de Sahuquillo et al. (1999), visando determinar as frações químicas em que os metais se encontram associados. As frações geoquímicas determinadas foram definidas como solúvel em ácido [F1], ligados a óxidos de ferro e manganês [F2], ligados a matéria orgânica [F3] e fração residual [F4]. A marcha analítica se baseia em várias etapas de extração sequencial, usando soluções de menor energia e, posteriormente, de maior energia, adotando ataques químicos sucessivos na matriz do solo com soluções extratoras de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ [Solução A], cloridrato de hidroxilamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH $\pm 2,0$ [Solução B] e na terceira etapa solução de peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ estabilizado a pH $\pm 2,0-3,0$ [Solução C] e posteriormente acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH $\pm 2,0$ [Solução D]. As concentrações de Cd nas diferentes frações geoquímicas foram obtidas nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica.

Para a aplicação da remediação eletrocinética, foi implementado um sistema experimental para simulação do processo de remediação eletrocinética. 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 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 a aproximadamente 6 cm de comprimento do cilindro.

Os teores pseudototais de Cd foram determinados utilizando como extrator água-régia (HCl:HNO₃, 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

Na **tabela 1** são apresentados as porcentagens de Cd nas diferentes frações geoquímicas dos solos.

Tabela 1 - Porcentagens de Cd, em relação ao pseudototal, nas diferentes frações geoquímicas nos solos contaminados com Cloreto de Cádmio.

Frações	Testemunha	VI ¹	2x VI	10x VI	20x VI
Solo de Textura Média					
F1	0,00	75,0	79,7	96,2	88,7
F2	0,00	13,9	17,6	1,3	10,9
F3	0,00	3,5	1,3	0,4	0,2
F4	0,00	7,6	1,4	2,2	0,2
Solo de Textura Argilosa					
F1	0,00	71,0	89,9	86,4	85,9
F2	0,00	20,7	8,7	11,0	12,2
F3	0,00	0,0	0,0	0,8	1,1
F4	0,00	8,3	1,4	1,8	0,8

¹VI: Valor de Investigação (3 mg kg^{-1}), segundo CONAMA (2009). F1 = fração solúvel; F2 = fração associada à óxidos; F3 = fração associada à matéria orgânica; F4 = fração residual.

De acordo com a **tabela 1**, observa-se que a maior parte do cádmio está presente na fração de maior biodisponibilidade (F1). Esse resultado provavelmente ocorre devido ao baixo pH dos solos (5,8 e 4,6 para os solos de textura média e argilosa, respectivamente), o que favorece a biodisponibilidade de metais pesados nos solos. Em geral, nos solos de textura média, ocorreu maior porcentagem de Cd biodisponíveis quando comparado ao solo de textura argilosa, provavelmente porque os elevados percentuais da fração areia contribuíram para uma maior biodisponibilidade desses elementos no solo.

Essa elevada porcentagem de Cd na fração de maior disponibilidade tende a facilitar a remediação eletrocinética, visto que os metais estão mais fracamente adsorvidos as partículas de solos e podem se deslocar mais facilmente para os eletrodos.

Na **tabela 2** são apresentados os teores pseudototais de Cd, nos solos submetidos à remediação eletrocinética após contaminação com o cloreto de cádmio. Observa-se que a concentração de Cd 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 (**Tabela 2**).

Com o aumento do pH na região próxima ao catodo (**Tabela 2**), os metais pesados provavelmente foram adsorvidos ou precipitados, reduzindo a sua eficiência de remoção. Apesar do movimento dos cátions metálicos, não foi evidenciado remoção significativa de Cd dos tratamentos, havendo necessidade de mais estudos para otimizar o processo.

CONCLUSÕES

Apesar do movimento dos cátions metálicos para a região próxima ao catodo, não houve redução significativa nas concentrações de Cd nos diferentes tratamentos após a remediação eletrocinética, sendo necessários novos estudos para otimizar o processo.

REFERÊNCIAS

ANSELMO, A. L. F.; JONES, C. M. Fitorremediação de solos contaminados: O estado da arte. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. XXV, 2005, Porto Alegre. *Anais...* Rio de Janeiro: UERJ, 2005, 8 p.

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.

HO, Y.; EL-KHAIARY, M. I. Metal Research Trends in the Environmental Field. In: _____. Heavy Metals In The Environment. United States of America: CRC Press, 2009. 489 p., cap. 1.

HOPKINSON, L. CUNDY, A. FAULKNER, D. HANSEN, A. POLLOCK, R. Remediation of Heavy Metals and Other Inorganic Pollutants: Electrokinetic Stabilization of Chromium (VI)-Contaminated Soils. In: REEDY, K.R. (Ed.), CAMASELLE, C. (Ed). In: _____. Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater. Hoboken, New Jersey, 2009. 719 p., cap. 8.

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

SAHUQUILLO, A.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R. P.; DAVIDSON, C. M.; URE, A. Use of certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382: 317-327, 1999.

URE, A.; QUEVAUVILLER, P. M.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 135-151, 1993.

Tabela 2 - Teores pseudototais de Cd (mg kg^{-1}) nos solos contaminados com cloreto de Cd após remediação eletrocinética.

Região	Testemunha	VI ¹	2x VI	10x VI	20x VI
Solo de Textura Média					
Anodo	0 ±0	2,72 ±0,21	5,42 ±0,57	17,67 ±1,76	35,98 ±7,99
Mediana	0 ±0	2,80 ±0,31	7,62 ±0,08	30,83 ±0,58	61,68 ±2,50
Catodo	0 ±0	2,77 ±0,23	9,10 ±0,13	29,50 ±3,12	64,22 ±2,82
Solo de Textura Argilosa					
Anodo	0 ±0	1,93 ±0,10	2,48 ±0,73	14,65 ±0,51	35,50 ±3,72
Mediana	0 ±0	3,47 ±0,16	5,78 ±0,25	25,92 ±0,46	55,62 ±1,22
Catodo	0 ±0	3,83 ±0,08	6,33 ±0,35	30,78 ±0,45	56,50 ±4,64

VI: Valor de Investigação (3 mg kg^{-1}), segundo CONAMA (2009). Cada valor corresponde a uma média de três repetições \pm erro padrão.