



PROJETO DE CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA ESTUDOS DA REMOÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EM SOLOS E ÁGUA

O.B.G. Assis¹, M.L. Simões¹, E.R. Silva¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13561-206 São Carlos, SP, odilio.assis@embrapa.br, marcelo.simoes@embrapa.br,

Resumo: Neste trabalho é apresentado um modelo de célula para avaliação, em escala laboratorial, da viabilidade do emprego de técnica eletroquímica na remoção de compostos orgânicos em solo e águas residuais. O método faz uso de dois eletrodos planos de titânio com polaridades elétricas opostas em uma cuba. A eletrificação dos dispositivos, provoca a migração de espécies polares ou ionizadas em direção aos eletrodos mantidos em potencial positivo ou negativo. O meio poroso avaliado foi solo do tipo Latossolo Roxo Distrófico, argiloso, comum na região sudeste do Brasil. Avaliou-se a eficiência de remoção de fenol (C_6H_5OH) e do herbicida atrazina ($C_8H_{14}ClN_5$), como contaminantes padrões. O teor de contaminante foi monitorado pelo gradiente de pH entre os eletrodos e por absorvância na região do ultravioleta em função do tempo. Os melhores resultados foram obtidos na água (remoção de fenol em 62% e de atrazina em 28%) quando comparados com a presença de solo (49% e 12% respectivamente). De um modo geral, a técnica mostra-se eficaz nos ensaios realizados em escala laboratorial.

Palavras-chave: Remediação eletroquímica, fenol, atrazina, técnica eletrocinética.

ELECTROCHEMICAL CELL MODEL FOR REMOVAL AVALUATION OF ORGANIC WASTES TÍTULO FROM SOIL AND WATER

Abstract: In this work a model of laboratory scale cell is presented aiming at the evaluation of the electrochemical technique for the removal of organic contaminants in soil and wastewaters. The method uses two titanium flat electrodes oppositely charged in the cell. The charge application provokes the migration of ionized or polar specimens in direction of the opposite charged electrode. The porous medium essayed was the purple red clay latosol, very common in southeast Brazilian region. The removal of phenol (C_6H_5OH) and herbicide atrazine ($C_8H_{14}ClN_5$), as standard contaminants, was evaluated. The testes were performed in function of charge application time, mapping the pH between electrodes and the concentration assessed by absorbance measurements in ultraviolet region. The best results were attained in water (a removal at 62% of phenol and 28% of 30%) as compared to soil (49% e 12% respectively). At a large, the technique was effective in tests performed in laboratory scale.

Keywords: Electrochemical remediation, phenol, atrazine, electrokinetic process.

1. Introdução

Em termos gerais, a eletrocinética consiste na avaliação e caracterização das forças geradas em função da aplicação de um campo elétrico em um meio provocando o movimento deste ou de espécies em direção às superfícies eletrificadas (DELGADO et al., 2007). Com base neste conceito, o uso de técnicas eletrocinéticas e suas variantes têm apresentado resultados promissores em processos de eliminação de contaminantes químicos presentes em águas e em meios porosos. Em meio aquoso a migração de espécies sob a ação de um campo elétrico aplicado gera no sistema uma camada difusa móvel que arrasta com ela os compostos polares presentes em solução. Na presença de um meio sólido, como solos ou demais sistemas particulados, estes são consideradas fixos com relação ao movimento da camada, sendo assim denominado de eletroosmose (CROCKFORD, 1997). O processo de migração por eletroosmose é mais eficaz quando os compostos a serem transportados estão eletricamente carregados. Nessas condições algumas substâncias dissociam-se em meio ácido e circunstâncias redox variadas. Em princípio, as técnicas eletrocinéticas são passíveis de aplicação em qualquer meio permeável umidificado no qual o contaminante a ser migrado pode ser um composto do tipo inorgânico, orgânico ou organometálico, adsorvido ou não, sob a superfície sólida, ou de espécies carregadas (iônicas) e não carregadas (polar e apolar) em solução. No processo eletrosmótico ocorre o estabelecimento de gradientes elétricos e hidráulicos no meio (GALE; ACAR, 1994). Processos de eletroosmose têm sido aplicados na contenção e drenagem em escavações ou para a estabilização de solos (SANTOS, 2012); na purificação de velas cerâmicas (ASSIS; SILVA, 2005) e avaliados na descontaminação de solos e águas (SILVA; ASSIS, 2004; ALMEIDA, 2010).

Para avaliação do potencial desta técnica, apresenta-se neste trabalho um modelo de cela eletroquímica para uso em laboratório. O principal objetivo foi estabelecer uma metodologia mínima para aferir a eficiência da

migração de compostos orgânicos em meios particulados. Neste trabalho, o fenol e o herbicida atrazina foram eleitos como contaminantes testes.

2. Materiais e Métodos

A cela eletroquímica proposta foi confeccionada em acrílico (0,8 cm de espessura) para um volume fixo de líquido (1125 cm³) e sólido (850 cm³), com conexões laterais diagonalmente opostas para alimentação e vazão. Duas câmaras laterais para fixação dos eletrodos foram definidas por separação via membranas permeáveis de nylon monofilamento com abertura de malhas de 20 µm e espessura do fio de 60 µm diâmetro, de fabricação TEGAPE®. Essas membranas tem a função de limitar o espalhamento do sólido permitindo a remoção do contaminante migrado. O projeto está disposto na Figura 1 e o fluxograma geral de funcionamento na Figura 2. Os eletrodos foram confeccionados de titânio de composição comercial.

Para validação da metodologia, os testes preliminares foram realizados em água destilada e em solo do tipo Latossolo Roxo Distrófico, separadamente. As contaminações foram realizadas de forma controlada a partir de soluções estoques na concentração de 11 mg mL⁻¹ fenol (Synth) e atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina da Syngenta).

Após a inserção do meio contaminado, aplicou-se a tensão de 60 V (DC) e corrente constante de 5,0 mA diretamente nos eletrodos (fonte D.C. Power Supply MPC-300 3D da Minipa). As medidas realizadas foram: o pH ao longo do comprimento da cela, tomados do anodo para o cátodo e da absorção na região do ultravioleta em alíquotas extraídas dos compartimentos dos eletrodos. Utilizou-se espectroscopia de absorção de UV-vis (Shimadzu UV-1601PC), com análises nas bandas no comprimento de onda 270 nm para o fenol e em 223 nm para a atrazina. Curvas de calibração absorvância X concentração, para ambos os contaminantes, foram previamente estabelecidas (SILVA, 2001). A determinação da remoção é tomada como a relação numérica entre as concentrações iniciais e a resultante após o período avaliado. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 3(a) observa-se o perfil de valor de pH ao longo do comprimento da célula, com variação temporal, para a água contaminada com fenol sem presença de solo. De um modo geral, observa-se um comportamento similar em todos os tempos de aplicação de cargas avaliados. A partir de um valor de pH inicial homogêneo próximo a 6,4 (água destilada), existe um aumento gradual da acidez no anodo com proporcional neutralização no catodo. Este efeito é esperado em função da ocorrência de hidrólise. Com a manutenção da tensão a migração dos íons hidrogênio (H⁺) é favorecida em direção ao anodo e dos grupos hidroxilas para o catodo, drenando o fenol em solução.

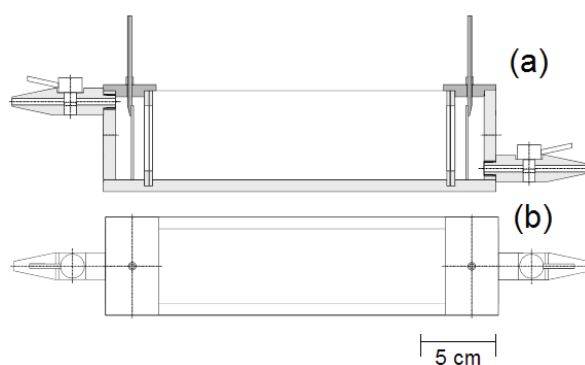


Figura 1. Representação esquemática da célula eletroquímica, com visão em perfil (a) e aérea (b).

Para períodos superiores a 30 min tem-se um abaixamento nos valores de pH a partir do catodo, com estabilização em torno do valor de 4,5 próximo ao anodo. A queda do pH inicial não pode ser interpretada apenas como resultado da migração do fenol, mas também por processo simultâneo de eletrólise promovendo a movimentação de subprodutos da eletrólise da água (OH⁻ e H⁺) estabelecendo um fluxo de moléculas ao longo do gradiente elétrico (ACAR & ALSHAWABKEH, 1993). Como a molécula de fenol apresenta alta solubilidade em água, ou seja, é polar, espera-se que os grupos OH⁻ do fenol sofram o mesmo efeito de migração dos grupos OH⁻ resultantes do processo eletrolítico da água. Outro indicativo do efeito da migração do fenol pode ser comparado, observando os espectros de absorção de UV-vis, realizadas em amostras coletadas na região dos eletrodos.

Na Figura 3(b) ilustra-se as intensidades das absorvâncias em alíquotas obtidas inicialmente e após os 90 minutos de aplicação da carga em amostra recolhida próxima ao anodo. Os espectros indicam uma redução significativa das intensidades da absorção em seu comprimento de onda típico, próximo a 240-270 nm. A variação do valor do pH e da absorvância utilizando a atrazina como contaminante, apresenta resultados similares, porém menos significativos em relação ao fenol, indicando uma menor mobilidade das moléculas deste herbicida.

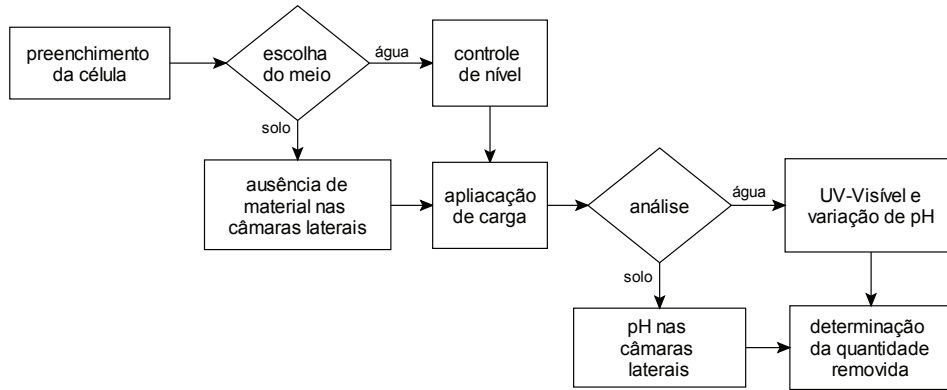


Figura 2. Fluxograma geral de funcionamento e análise da célula eletroquímica.

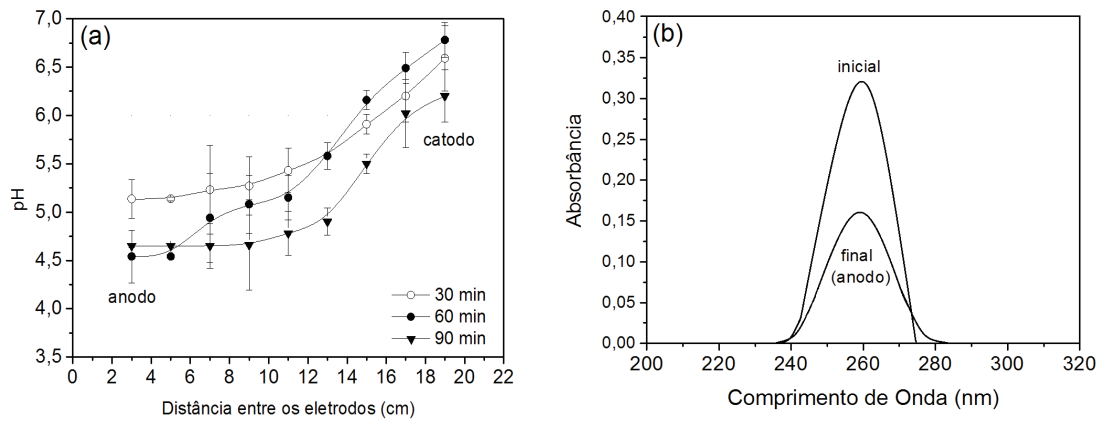


Figura 3. (a) Variação do valor de pH entre os eletrodos para tempos crescentes de aplicação de carga; (b) Exemplo de pico de absorbância na região do anodo para o fenol após 90 minutos.

O fenol e a atrazina possuem estruturas similares, caracterizados por nitrogenados heterocíclicos. Em ambos os casos pode ser estabelecida relação entre as absorbâncias e o gradiente de acidez medido ao longo da célula. Na presença de solo (sem compactação intensiva), o comportamento apresentou similar comportamento, porém com perfil menos acentuado em relação apenas em solução com água (uma menor eficiência no processo eletroquímico para a atrazina com relação ao fenol). A Tabela 1 sumariza os resultados numéricos obtidos nos ensaios realizados pós um período de 120 min de aplicação de carga, em alíquotas tomadas na região central dos meios (bulk das amostras).

Tabela 1. Valores numéricos da remoção de contaminantes em água e solo, tomando por referência a concentração inicial de contaminantes.

Célula eletroquímica (preenchimento)	Eficiência de remoção (%)	
	Fenol	Atrazina
Água destilada	62,3 ± 2,3	28,4 ± 1,9
Água e solo	49,5 ± 1,4	12,6 ± 2,4

4. Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi o de validar o experimento, por meio do uso de uma célula eletroquímica de fácil confecção e uma montagem instrumental simples, possibilitando inferir em potenciais aplicações ex-situ. A aplicação de carga em água resultou em um maior grau de migração dos contaminantes quando comparado à solução com a presença de solo. O fenol apresentou uma maior mobilidade sob a ação do campo se comparados com a atrazina. Embora a eficiência dos processos eletrocínéticos seja dependente do tipo de espécie a ser migrada e, principalmente, do meio em que o contaminante interage, os resultados obtidos em ensaios realizados nesta célula laboratorial confirmam o potencial do uso de técnicas eletroquímicas, se não para uma completa remoção, como um processo coadjuvante de remediação ou purificação de meio líquidos ou solução do solo.

Agradecimentos

Ao CNPq e Embrapa por recursos disponibilizados.

Referências

- ACAR, Y.B.; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of Electrokinetic Remediation. *Environmental Science Technology*. v.27, n. 13. p.2638-2647, 1993.
- ALMEIDA, M.S.S. Estudo dos efeitos da remediação eletrocinética em um solo contaminado por hidrocarbonetos. 2010, 113p. Trabalho de Formatura, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- ASSIS, O.B.G.; SILVA, E.R. The use of electrochemical techniques for ceramic filtration medium cleaning. *Materials Science Forum*, Aedermannsdorf .v. 498, p. 464-469, 2005
- CROCKFORD, H. D. Fundamentos de Físico-química. 1a ed. Rio de Janeiro: Editora LTC. 1977. 382p.
- DELGADO A.V.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; HUNTER, R.J.; KOOPAL, L.K.; LYKLEMA, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.309, n. 2, p.194-224, 2007.
- GALE, R.W.; LI, H.; ACAR, Y. B. Soil Decontamination Using Electrokinetic Processing. In: *Environmental Oriented Electrochemistry. Studies in Environmental Sciences*, v. 59. (SEQUEIRA, C.A.C. ed.), Elsevier. Amsterdam. 1994. pp. 601-654.
- SANTOS, J.A.N. Uso de métodos eléctricos para aceleração da consolidação em solos finos argilosos. 2012. 121p. Dissertação. (Mestrado Integrado em Engenharia Civil) - Universidade Técnica de Lisboa, UTL. Lisboa, 2012.
- SILVA, E.R.; ASSIS, O.B.G. Avaliação de Técnica Eletroquímica na Remoção de Resíduos Orgânicos em Água em Escala de Laboratório. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, R. Janeiro, v. 9, n.3, p. 193-196, 2004.
- SILVA, E.R. Uso de Técnicas de Eletroosmose para Purificação de Sistemas Particulados. 2001, 89p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2001.