

## APLICAÇÃO DA REMEDIAÇÃO ELETROQUÍMICA PARA REMOÇÃO DE CHUMBO E NÍQUEL EM SOLOS DE LANDFARMING DE REFINARIAS DE PETRÓLEO.

**Viviane Ventura Guaracho**

Universidade Federal do Paraná (UFPR), Departamento de Engenharia Mecânica, Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo e Gás Natural (PRH-24/ANP), Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA), Centro Politécnico - Curitiba/PR, 81531-990  
[vguaracho@ufpr.br](mailto:vguaracho@ufpr.br)

**Maria José Jerônimo de Santana Ponte**

Universidade Federal do Paraná (UFPR), Departamento de Engenharia Mecânica, Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo e Gás Natural (PRH-24/ANP), Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA), Centro Politécnico - Curitiba/PR, 81531-990  
[mponte@demec.ufpr.br](mailto:mponte@demec.ufpr.br)

**Resumo.** Em muitas áreas no mundo, o solo tem sido seriamente contaminado, devido às práticas de disposição inadequadas e atividades industriais poluentes. O solo poluído torna-se uma ameaça ao meio ambiente por apresentar substâncias tóxicas, entre estas substâncias podemos citar os metais pesados. É importante considerar que os metais, além de causar danos ao meio ambiente, também oferecem sérios riscos à saúde humana. Como alternativa para solucionar esta ameaça, técnicas são desenvolvidas na tentativa de extrair estes contaminantes do solo, sendo uma delas a técnica da remediação eletroquímica, que tem sido considerada promissora porque apresenta um excelente potencial de recuperação de locais contaminados por metais pesados. Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho da técnica de remediação eletroquímica para remoção dos metais pesados, chumbo e níquel, com composições destes metais na ordem das encontradas nos solos de landfarming de refinarias. O solo foi simulado utilizando areia contaminada com nitrato de chumbo e sulfato de níquel e introduzido no interior do reator com concentrações previamente estabelecidas. Para uma redução nos custos experimentais deste trabalho foi utilizada uma técnica de planejamento estatístico. Foram alterados parâmetros como: concentração dos íons, potencial aplicado e tempo. Buscando uma função resposta para eficiência de remoção do íon chumbo (Pb) e para o íon Níquel (Ni).

*Palavras chave:* chumbo, níquel, remediação eletroquímica, solos landfarming.

### 1. Introdução

O aumento no interesse de encontrar novas e inovadoras soluções para remoção de contaminantes de solos, minimizando sua poluição, tem mobilizado vários pesquisadores em busca de tecnologias para solucionar este problema. Dentre estas tecnologias, a remediação eletroquímica tem sido considerada uma boa alternativa.

A remediação eletroquímica, também conhecida como processamento eletroquímico do solo, eletromigração, descontaminação eletroquímica, ou eletrocorreção, pode ser usada para extrair metais pesados e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos e sedimentos (Acar *et al.*, 1995).

Esta técnica baseia-se na aplicação de uma corrente direta, na ordem de mA/cm<sup>2</sup>, ou de um potencial através do solo entre dois ou mais eletrodos. Os contaminantes são mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas, a corrente aplicada mobiliza espécies carregadas eletricamente, partículas e íons no solo pelos seguintes processos:

- Eletromigração: transporte de espécies químicas carregadas sob um gradiente elétrico;
- Eletro-osmose: transporte de fluido intersticial sob um gradiente elétrico;
- Eletroforese: movimento de partículas carregadas sob um gradiente elétrico;
- Eletrólise: reações químicas associadas com o campo elétrico.

A Figura 1 apresenta um diagrama do processo de aplicação típica da correção eletroquímica.

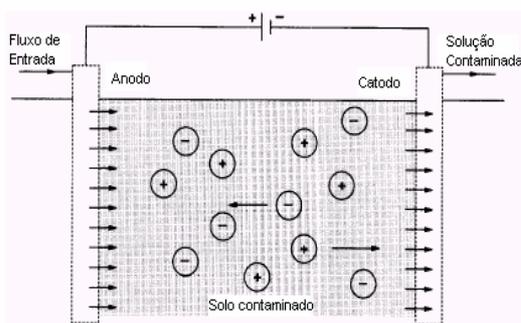


Figura 1. Diagrama sistemático do processo de remediação eletroquímica.

A variação do pH nos eletrodos resulta da eletrólise da água. A solução torna-se ácida no ânodo porque os íons hidrogênio são produzidos e o gás oxigênio é liberado, seu pH poderia cair até abaixo de 2. No cátodo a solução torna-se básica, onde os íons hidróxido são gerados e o gás hidrogênio é liberado e seu pH poderia aumentar até acima de 12, em ambos casos depende da corrente total aplicada (Acar *et al.*, 1997).

A frente ácida eventualmente migra do ânodo para o cátodo. A movimentação da frente ácida por migração resulta na dessorção de contaminantes do solo. O processo conduz à acidificação temporária do solo tratado, e não há um procedimento estabelecido para a determinação do tempo necessário para o restabelecimento do equilíbrio.

Estudos têm indicado que eletrodos metálicos podem dissolver-se como resultado da eletrólise e introdução de produtos corrosivos no solo. Porém, se eletrodos inertes, tais como carbono grafite ou platina forem usados, não serão introduzidos resíduos no solo tratado como resultado do processo.

Antes de a remediação eletrocinética ser adotada em um local, um número de diferentes campos e testes laboratoriais de filtragem devem ser realizados para determinar se o local é propício à técnica de tratamento.

Pretende-se aplicar esta técnica de tratamento em solos de sistema de landfarming de uma refinaria de petróleo, visto que com o aumento da necessidade de processamento de mais petróleo decorre a formação de mais resíduos.

O sistema de landfarming pode ser definido como um processo biotecnológico para tratamento de resíduos sólidos biodegradáveis na camada reativa do solo.

Este processo utiliza microorganismos do solo para tratamento dos resíduos industriais orgânicos biodegradáveis. Para isto, é mantida uma população microbiana aderida nas partículas do solo, que é colocada em contato com o resíduo a ser degradado.

O landfarming geralmente é utilizado para tratar resíduos oleosos provenientes da atividade petrolífera, recebendo os seguintes resíduos:

- Lodos químico e biológico, gerados diariamente na unidade de tratamento de despejos industriais;
- Lodos da estação de tratamento de água;
- Borras oleosas, provenientes da limpeza de fundo de tanques de petróleo e de tanques da estação de tratamento de despejos líquidos industriais (tratamentos primário e secundário).

No caso dos resíduos gerados nas refinarias, promove-se uma mistura entre a borra oleosa, por exemplo, e o solo, em condições favoráveis a biodegradação, dentre elas: ser passível de biodegradação pela população microbiana da camada reativa do solo; ser tolerado, em relação à toxicidade, pela população microbiana da camada reativa de solo e possuir propriedades físicas, principalmente viscosidade, compatíveis com as operações de aplicação e incorporação no solo.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Para o estudo da recuperação dos íons dos metais pesados (chumbo e níquel) foi projetada uma unidade experimental, representada esquematicamente na Fig. 2.

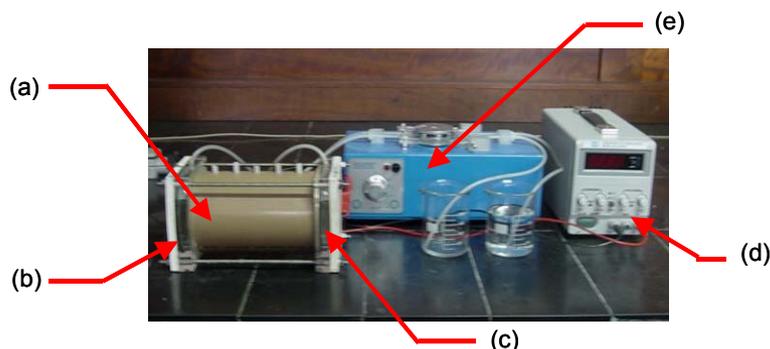


Figura 2. Representação da unidade experimental utilizada.  
(a) reator eletroquímico; (b) compartimento anódico;  
(c) compartimento catódico; (d) fonte e (e) bomba dosadora.

Esta unidade é constituída pelos seguintes componentes:

- Reator eletroquímico (ou célula eletroquímica) composto por compartimento anódico e catódico;
- Fonte da marca Power Supply modelo EMG 18134, com capacidade de fornecer 30 V;
- Bomba dosadora peristáltica marca Milan com potência de 1,0 HP.

O reator eletrocinético a ser utilizado para o processo de remediação apresentado na Fig. 2 foi projetado e construído segundo literatura (Yeung *et al.*, 1997), apresenta uma configuração cilíndrica e nas suas extremidades estão

localizados, como placa alimentadora de corrente (cátodo) o material utilizado será Chumbo e como contra-eletrodo (ânodo) sendo o material de aço inox 304.

## 2.2. Métodos

A técnica utilizada para operação do reator é o planejamento estatístico fatorial, em especial o planejamento composto central (PCC).

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas, é classificado como um método do tipo simultâneo, em que as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos, ocasionando um menor custo experimental.

O planejamento composto central é na verdade o planejamento fatorial clássico em dois níveis (2k), utilizado para ajuste em equação de primeira ordem, acrescido de alguns pontos experimentais que permitem a estimação dos coeficientes de uma superfície de 2ª ordem.

No planejamento composto central é comum codificar os níveis das variáveis. Geralmente, assumem-se três níveis igualmente espaçados, de forma que assumam os valores de -1, 0 e 1, respectivamente para o valor inferior, intermediário e superior.

A atribuição dos sinais de codificação aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou na interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento. As matrizes de planejamento são tabelas utilizadas para organizar as informações relacionadas ao desenvolvimento de um planejamento fatorial.

A Tabela 1 apresenta a matriz de planejamento experimental para os íons Chumbo e Níquel, gerada através do programa Statistica.

Tabela 1. Matriz de planejamento experimental

Corrida Experimental	Concentração (ppm)	Potencial Aplicado (V)	Tempo (h)
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

Cada linha da matriz de planejamento corresponde a uma corrida experimental, que deve ser realizada com as variáveis assumindo o valor correspondente à sua coluna.

Para a realização desse trabalho foram selecionados três fatores (variáveis) para avaliar a influência nas seguintes respostas: eficiência de corrente e consumo energético. Esses fatores são: concentração de chumbo; potencial aplicado e tempo e estão codificados de acordo com a Tab. 2 para o Chumbo e Tab. 3 para o Níquel.

Tabela 2. Codificação das variáveis para o Chumbo

Variável	-1,68	-1	0	1	1,68
Concentração de Chumbo (ppm)	2000	2750	3500	4250	5000
Potencial Aplicado (V)	5	10	15	20	25
Tempo (h)	8	24	32	48	72

Tabela 3. Codificação das variáveis para o Níquel

Variável	-1,68	-1	0	1	1,68
Concentração de Níquel (ppm)	400	800	1200	1600	2000
Potencial Aplicado (V)	5	10	15	20	25
Tempo (h)	2	4	8	24	48

Para a realização de cada corrida experimental foram seguidas algumas etapas:

- Tratamento do solo para simular as condições de um solo contaminado:  
O solo utilizado foi areia passada em peneira 60 mesh. Em seguida, foi mantida em solução 10% de ácido clorídrico por 24h para não ocorrer formação de óxidos e, posteriormente, realizado enxágue com água deionizada. Após este processo de lavagem, permaneceu em repouso por 24h em solução 10% de ácido sulfúrico para retirada de orgânicos e, novamente efetuado enxágue com água deionizada e, mantida em estufa para secagem.
- Contaminação da areia (solo):  
Realizada a homogeneização da solução de Nitrato de Chumbo, para a simulação da contaminação do íon Chumbo e solução de Sulfato de Níquel, para a simulação da contaminação do íon Níquel, na concentração de acordo com a corrida a ser realizada, com a areia seca.
- Preencher o reator com a areia de maneira uniforme e compacta que não haja vazios.
- Ligar os eletrodos à fonte.
- Ligar a bomba dosadora para circulação de água deionizada. Esta água foi utilizada com uma vazão de 20mL/h para auxiliar no fluxo eletrosmótico.

Para a execução desta análise do Chumbo utilizou-se um espectrofotômetro, modelo FEMTO 600 PLUS, para análise da concentração do íon chumbo durante cada corrida experimental. As soluções a serem analisadas foram diluídas até a faixa de detecção do aparelho. Para determinação da concentração de níquel foi utilizado espectrofotômetro SpectrAA-200, marca Varian.

### 3. Resultados

A Tabela 4 apresenta as corridas experimentais para o elemento Chumbo.

Tabela 4. Resultados experimentais para o Chumbo

Corrida Experimental	Concentração de Chumbo (C) [ppm]	Potencial Aplicado (E) [V]	Tempo (t) [h]	Eficiência de Remoção (R) [%]
1	2750	10	24	98,55
2	2750	10	48	99,56
3	2750	20	24	98,92
4	2750	20	48	96,70
5	4250	10	24	92,42
6	4250	10	48	99,04
7	4250	20	24	98,84
8	4250	20	48	98,97
9	2000	15	32	97,36

CONTINUA

Continuação da Tabela 4. Resultados experimentais para o Chumbo

Corrida Experimental	Concentração de Chumbo (C) [ppm]	Potencial Aplicado (E) [V]	Tempo (t) [h]	Eficiência de Remoção (R) [%]
11	3500	5	32	98,90
12	3500	25	32	95,40
13	3500	15	8	96,52
14	3500	15	72	99,27
15	3500	15	32	98,31
16	3500	15	32	98,39
17	3500	15	32	98,67
18	3500	15	32	98,05
19	3500	15	32	98,82
20	3500	15	32	97,75

Os resultados obtidos para a taxa de remoção estão todos na faixa de 90-100%, indicando que esse processo se mostrou bastante eficiente. As taxas de menor e maior remoção foram de 92,42% (corrida experimental 5) e de 99,56% (corrida experimental 2) respectivamente.

Utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados foram estimados os coeficientes ( $\beta$ ), adotando um nível de 5% de significância e considerando os respectivos erros-padrão, testes t de Student a Eq. (1) empírica que relaciona eficiência de remoção do ion chumbo às variáveis estudadas tem a seguinte forma:

$$R_{pb} = 97,96 + 1,49t + 2,21CE + 1,99Ct - 2,43Et \quad (1)$$

A análise de variância para o ajuste da Eq. (1) determina o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado  $R^2=0,6986$  e os valores calculados  $F_c=34,77$  e tabelado  $F_t=5,86$  da distribuição F para um nível de significância de 5% do modelo.

A Tabela 5 apresenta as corridas experimentais para o elemento Níquel.

Tabela 5. Resultados experimentais para o Níquel

Corrida Experimental	Concentração de Níquel (C) [ppm]	Potencial Aplicado (E) [V]	Tempo (t) [h]	Eficiência de Remoção (R) [%]
1	800	10	4	30,50
2	800	10	24	67,00
3	800	20	4	37,00
4	800	20	24	71,50
5	1600	10	4	32,79
6	1600	10	24	55,38
7	1600	20	4	38,00
8	1600	20	24	76,24
9	400	15	8	54,96
10	2000	15	8	56,24
11	1200	5	8	66,53
12	1200	25	8	76,80
13	1200	15	2	21,60
14	1200	15	48	77,93
15	1200	15	8	47,67
16	1200	15	8	48,25
17	1200	15	8	43,50
18	1200	15	8	46,31
19	1200	15	8	47,86
20	1200	15	8	49,25

Os resultados obtidos para a taxa de remoção do níquel estão todos na faixa de 30 a 78%, indicando que esse processo não se mostrou tão eficiente como às taxas de remoção que foram obtidas para o chumbo. As taxas de menor e maior remoção foram de 30,50% (corrida experimental 1) e de 77,93% (corrida experimental 14) respectivamente.

Utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados foram estimados os coeficientes ( $\beta$ ), adotando um nível de 5% de significância e considerando os respectivos erros-padrão, testes t de Student a Eq. (2) empírica que relaciona eficiência de remoção do íon níquel às variáveis estudadas tem a seguinte forma:

$$R_{Ni} = 47,61 + 7,96E + 33,18t + 13,63E^2 \quad (2)$$

A análise de variância para o ajuste da Eq. (2) determina o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado  $R^2=0,9191$  e os valores calculados  $F_c=181,76$  e tabelado  $F_t=8,69$  da distribuição F para um nível de significância de 5% do modelo.

#### 4. Conclusão

Na correlação obtida para a eficiência de remoção do íon Chumbo, Eq. (1), o valor do teste F calculado (34,77) foi superior ao tabelado (5,86) para um nível de significância (5%) do ajuste de 95%. Logo, a Eq. (1) é estatisticamente significativa. O valor do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ) foi de 0,6986 que implica em uma qualidade moderada do ajuste dos pontos experimentais. Isto significa que 69,86% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando apenas 30,14% com os resíduos.

Li *et al.* 1997 obtiveram eficiência de remoção na ordem de 83% para um tempo de remediação de 78 horas.

No caso do níquel, a correlação obtida para a eficiência de remoção, Eq. (2), o valor do teste F calculado (181,76) foi superior ao tabelado (8,69) para um nível de significância (5%) do ajuste de 95%. Logo, a Eq. (2) é estatisticamente significativa. O valor do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ) foi de 0,9191 que implica em uma boa qualidade do ajuste dos pontos experimentais. Isto significa que 91,91% da variação total em torno da média são explicadas pela regressão, ficando apenas 8,09% com os resíduos.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Agência Nacional do Petróleo (ANP) através do Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo e Gás Natural da Universidade Federal do Paraná (PRH-24) e da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

#### 6. Referências

- Acar Y.B., Alshwabkeh, A.N. Principles of Electrokinetic Remediation. Environ. Sci. Technol., v. 27, n. 13 p. 2638-2647, 1993.
- Acar Y.B., Alshwabkeh, A.N., Parker, R.A. Theoretical and experimental modeling of multi-species transport in soils under electric fields. EPA/600/R-97/054, August 1997.
- Acar, Y.B., Gale, R.J., Alshwabkeh, A.N., Marks, R.E., Puppala, S., Bricka, M., Parker, R. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. Journal of Hazardous Materials v. 40, p. 117-137, 1995.
- Achar, J.A. Planejamento de Experimentos em Engenharia e Indústria, ICMSC-USP São Carlos, p. 226-238, 1995.
- Li, Z., Yu, J.W., Neretnieks, I. Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration. Journal of Hazardous Materials, v. 55, p. 295-304, 1997.
- Statsoft, Inc. STATISTICA for Windows, release 6, 2001, 1 CD. Programa para análises estatísticas.
- Yeung, A.T., Scott, T.B., Gopinath, S., Menon, R.M., Hsu, C. Design, fabrication, and assembly of an apparatus for electrokinetic remediation studies. Geotechnical Testing Journal, v. 20, n. 2, p. 199-210, 1997.