

ESTUDOS ELETROCINÉTICOS NA REMEDIAÇÃO DE SOLO BIDIMENSIONAL: Influência da Concentração de um Metal, pH e Condutividade

Antônio Idivan Vieira Nunes¹

RESUMO - Este trabalho apresenta os resultados da eletromigração de um íon trivalente de ferro complexado com EDTA através dos perfis de pH, condutividade e concentração, distribuídos numa célula eletroquímica bidimensional construída em acrílico e com um meio poroso. Foi desenvolvido um procedimento de análise, por pesagens, para se observar o comportamento dos perfis dos parâmetros pH, condutividade e concentração, através dos fenômenos eletrocinéticos de eletromigração e eletro-osmose, bem como a eletrofocalização dos íons. Os resultados mostram que para ensaios independentes com um campo elétrico de 20 ou 30 V/cm, aplicado entre os eletrodos, por um período de 30 minutos ocorre a eletrofocalização na região de até 3,5 cm do ânodo, onde se encontra o pH favorável ao ponto iso-elétrico do íon trivalente, entre 2,0 e 4,0. Observou-se, ainda, que para um mesmo tempo de ensaio, quanto maior o campo elétrico aplicado, maior será a concentração do íon Fe^{3+} próximo ao ânodo.

ABSTRACT - This work presents the results of the electromigration of a trivalent iron ion complexed with EDTA through the profiles of pH, conductivity and concentration distributed in a bi-dimensional electrochemical cell built with acrylic with a porous medium. The analysis procedure was conducted by weigh in order to observe the behavior of the profiles pH, conductivity and concentration parameters, through the electrokinetic phenomena of electromigration and electro-osmosis, as well as the electrofocalization of the ions. The results show that, for independent tests with an electric field of 20 or 30 V/cm applied between the electrodes for a period of 30 minutes occurs the electrofocalization in the area of until 3.5 cm of the anode in which there is a favorable pH value to the isoelectric point of the trivalent ion, between 2.0 and 4.0. We noticed, moreover, that for a same test time, the higher the electric field applied, the higher the concentration of the Fe^{3+} ion close to the anode will be.

Palavras-chave: Fenômenos eletrocinéticos, Meios porosos, Remediação de solos.

1) Professor da Universidade Federal do Ceará – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Campus do Pici, 713, Fortaleza-CE , 60451-970, Brasil. e-mail: vieiranunes@yahoo.com.br

1 – INTRODUÇÃO

Os processos de eletromigração se realizam sempre em fase líquida e principalmente em fase aquosa. Constata-se que a corrente elétrica modifica consideravelmente a distribuição de diversos constituintes de uma fase líquida. Neste caso, logo que uma solução de diferentes eletrólitos é submetida à ação de um campo elétrico, pode-se constatar o deslocamento de moléculas ionizadas em direção aos eletrodos correspondentes. A força elétrica exercida em cada espécie depende do valor da carga efetiva que, para um eletrólito anfotérico, é função do pH e da força iônica do meio. O movimento das espécies carregadas, sob a ação do campo elétrico e dos processos farádicos nos eletrodos, modifica o meio e, observa-se que os cátions se acumulam próximo ao cátodo(-), elevando, assim, o pH, e que os ânions se concentram próximo ao ânodo(+) o que faz baixar o pH. Devido a estes fenômenos, o movimento dos íons do eletrólito e as reações nos eletrodos, gera um gradiente de pH no sentido do ânodo em direção ao cátodo. Este gradiente de pH provoca uma modificação na carga das substâncias anfotéricas e, por conseqüência, altera o sentido do seu movimento. Assim que a carga torna-se nula, a partícula não sofre mais influência do campo elétrico e ela se imobiliza, por outro lado, quando a carga muda de sinal, a substância anfotérica se desloca no outro sentido. Esta é uma das principais etapas da evolução dos processos eletroforéticos que pode ser chamada de etapa de deslocamento. A segunda etapa é caracterizada por uma estabilidade da posição que ocupam os diferentes constituintes entre o ânodo e o cátodo de acordo com o pK e o ponto isoelétrico (pI) destes constituintes. Esta repartição estável dos diferentes compostos durante a segunda etapa é devido ao equilíbrio das forças elétricas e da difusão.

2 - ELETROMIGRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

2.1 - Processos nos Eletrodos e Gradiente de pH

Para melhor entender o fenômeno da focalização sem a convecção forçada de uma solução, devemos inicialmente formar um íon metálico complexado com EDTA, para que ele sofra uma melhor influência do campo elétrico e distribuí-lo uniformemente na célula. Em seguida, com a aplicação de uma diferença de potencial entre o ânodo e cátodo ocorre à formação quase imediata de um gradiente de potencial uniforme na célula. A corrente, inicialmente igual à relação da tensão aplicada pela resistência da célula, circula

entre os eletrodos e a mudança das cargas nas interfaces metal-solução é devido aos processos farádicos. O EDTA é um ácido que tem 4 grupos carboxílicos que o torna uma substância anfotérica. Sendo assim, qualquer que seja sua forma (ácido ou base) os equilíbrios correspondentes às dissociações dos íons HY^{-3} , H_2Y^{-2} , H_3Y^{-} , H_4Y e Y^{-4} devem ser respeitados de acordo com as constantes de equilíbrios (Geier e Karlen, 1971). Se considerarmos a representação M^{3+} como sendo um metal trivalente, a complexação ocorre segundo as seguintes equações:



Schwarzenbach et al. (1954) propuseram a formação da espécie HMY por protonação do íon MY^{-} de acordo com o pH da solução. Os valores da constante K_{HMY} para os elementos Nd^{3+} e Pr^{3+} determinados por polarografia são da ordem de 10^2 . Valores mais precisos foram determinados por (Vieira Nunes, 1999) para os mesmos elementos aplicando uma outra técnica. No lado da célula onde se encontra o cátodo ocorre a formação dos íons OH^{-} de acordo como a reação,



o que faz elevar o pH nas proximidades do cátodo. Por outro lado, o fluxo de íons H^{+} é gerado no ânodo,



tornando ácidas as proximidades deste eletrodo e, também, neutraliza os íons OH^{-} produzidos no cátodo.

2.2 - Focalização e Distribuição das Cargas:

A formação do gradiente de pH tem por conseqüência a existência predominante da forma catiônica M^{3+} , nas proximidades do ânodo e da forma complexada MY^- próximo ao cátodo. O complexo MY^- sofre eletromigração na direção do ânodo, ou seja, para uma zona de baixo pH e de condições menos propícia à complexação. Nas proximidades de cada eletrodo existe o princípio da “ação”, constituída pela existência de uma forma iônica majoritária, e da “reação”, pelo movimento da espécie iônica na direção das zonas onde ela terá tendência a desaparecer com relação ao perfil da espécie de carga oposta. Pode-se, então, deduzir que a focalização é o resultado de dois movimentos antagônicos que se produz nas proximidades do ponto isoeletrico. A dinâmica dos processos de separação que envolve a isoeletrofocalização foi estudada experimentalmente por (Vesterberg et al., 1966) e mais recentemente por (Thormann et al., 1986 e Vieira Nunes, 1999) através de aproximações teóricas acompanhadas por estudos experimentais.

2.3. - Eletro-osmose em Meios Porosos

O fenômeno da eletro-osmose é definido como sendo o deslocamento de um líquido ao longo de uma parede sólida sob o efeito de um campo elétrico paralelo àquela. Geralmente, a superfície de um sólido adquire uma carga elétrica no contato com certos líquidos que favorecem a ionização. Sendo assim, a superfície da sílica ou do vidro em contato com a água adquire carga negativa quando perde íons H^+ , isso quando se trata da sílica, e íons Na^+ no caso do vidro. Mesmo para o caso de partículas que não tenham capacidade de perder íons, podem, assim mesmo, adquirir uma carga superficial quando em contato com o líquido, isso é conseqüência da adsorção preferencial dos íons. Os íons de cargas opostas são atraídos à superfície da partícula e forma-se, então, a dupla camada elétrica (Gouy, 1910 e Stern, 1924). Quando o campo elétrico é aplicado, as partículas carregadas do líquido se deslocam arrastando a massa líquida e criando, assim, um escoamento com velocidade proporcional ao campo elétrico aplicado. As aplicações do efeito eletro-osmótico não se limitam apenas às partículas que apresentam polaridades diferentes, pois as substâncias apolares, muito embora não sofram influência do campo elétrico podem ser arrastadas pelo fluxo hidrodinâmico do líquido.

3 - REMEDIAÇÃO DE SOLOS. PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

A remediação de solos consiste na remoção ou neutralização de certos constituintes químicos com concentrações inadequadas àquele solo ou região que esteja sofrendo grande impacto ao meio ambiente. O processo de remediação depende de vários fatores, tais como: tipo de solos, umidade, porosidade, pH, profundidade, distribuição e configuração dos poços-eletrodos, bem como do tipo de substâncias contaminantes. Neste caso, quando da aplicação dos fenômenos eletrocinéticos os mais importantes são: a eletromigração e a eletro-osmose como descritos anteriormente. A aplicação desta nova tecnologia, mais limpa e ecologicamente correta, trás benefícios não só com relação aos impactos ambientais, sobretudo, quanto ao custo-benefício, apesar do investimento inicial ser elevado.

4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 - Descrições da Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada construída em Acrílico e consiste de uma placa quadrada de 110 mm de lado e 10 mm de altura. No centro desta placa existe uma cavidade, também, quadrada com 100 mm de lado e 1 mm de profundidade, como mostra a Figura 1, onde é colocado o suporte poroso constituído de pó de vidro (150 μm de diâmetro), como sendo um suposto solo. Paralelos entre si em dois lados da célula, encontram-se dois eletrodos de titânio platinados, com 150 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro, que são ligados à fonte de alimentação geradora do potencial aplicado.

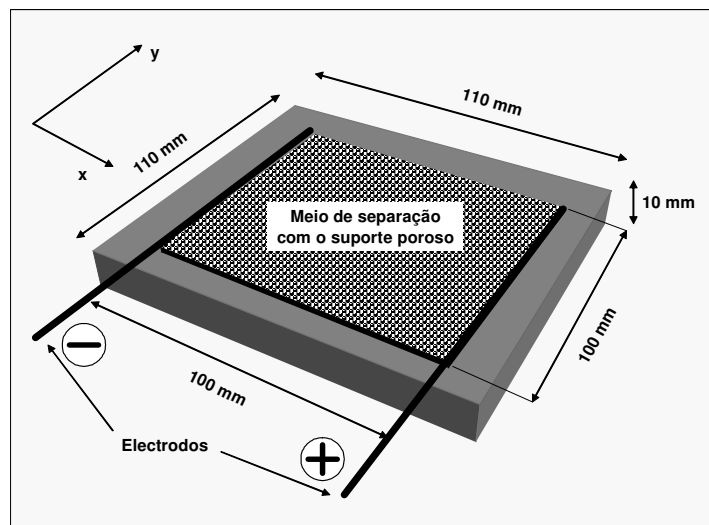


Figura 1: Configuração da célula eletroquímica.

4.2 Procedimentos Experimentais e Analíticos

Inicialmente, a célula foi pesada antes e depois de ser colocada uma camada do suporte poroso de pó de vidro de $150\ \mu\text{m}$ de diâmetro, o que nos dá a massa do suporte poroso utilizada em cada experimento. O suporte foi distribuído na cavidade de separação de forma a se obter uma camada mais uniforme possível. Em seguida foi adicionado 6 mL de uma solução $5,0 \times 10^{-3}$ molar do complexo FeY^- , previamente preparada a partir de uma mistura (1:1) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($5,0 \times 10^{-3}\text{M}$) e $\text{K}_2\text{-EDTA}$ ($5,0 \times 10^{-3}\text{M}$). Todos os reagentes foram fornecidos pela Aldrich-Sigma. Novamente, pesou-se a célula para se determinar o peso real da solução adicionada.

Feito isto, aplicou-se, durante 30 minutos, uma diferença de potencial conhecida. Neste experimento foram utilizados dois diferentes potenciais de 200 e 300 Volts, a fim de se comparar os resultados obtidos. Após o término do tempo pré-estabelecido, pesou-se a célula para a determinação da massa da solução evaporada. Em seguida, foram recolhidas 10 amostras ao longo de todo o eixo “y” da célula e, com o cuidado de serem aproximadamente iguais numa faixa de 10 mm, como mostra a Figura 2. Depois de retiradas as amostras, a célula foi pesada com o que sobrou (resto). As amostras, recolhidas, foram levadas a tubos de ensaio previamente pesados. Então, pesou-se novamente os 10 tubos contendo as amostras, obtendo-se, assim, a massa do suporte mais solução. A estes tubos foram adicionados 20 mL de água destilada para diluição e efetuadas medidas de pH e condutividade. Finalmente, nas 10 amostras foram analisadas as concentrações de Fe^{3+} por espectroscopia de absorção atômica.

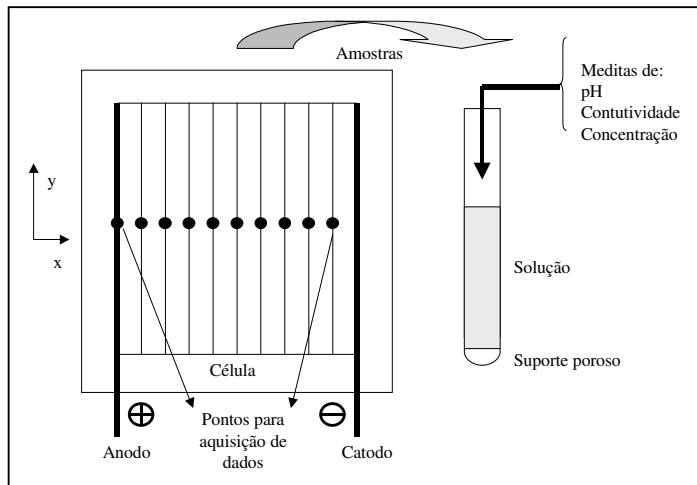


Figura 2: Configuração da célula para o procedimento de análise.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados nas Figuras 3, 4, 5 e 6 foram obtidos a partir da Tabela 1. A Figura 3 mostra o gráfico da curva de calibração para o íon de ferro Fe^{3+} obtido a partir da análise de Espectroscopia de Absorção Atômica.

Os resultados de pH e condutividades são mostrados na Figura 4 para os ensaios realizados a 200 Volts, onde podemos observar uma curva sigmoidal do pH com valores entre 2,0 e 4,0 numa região até 3,5 cm do ânodo. É nessa região onde se encontram os índices de maior concentração do íon de ferro complexado com EDTA, como mostra as Figuras 5 e 6 para ambas as tensões aplicadas de 200 e 300 Volts, respectivamente. Isso se explica pelo fato de haver uma faixa de pH favorável ao ponto isoelétrico dos íons trivalentes. Particularmente, neste caso, estudamos um íon trivalente (Fe^{3+}) complexado com EDTA (Y^{4-}), formando o complexo (FeY^-) que tem carga negativa, o que torna a eletromigração do Fe^{3+} no sentido do ânodo (+). Sendo assim, podemos concluir que a eletromigração não ocorre por ionoforese, definida com sendo o deslocamento de um íon isolado sob a ação de um campo elétrico, e sim por eletroforese que é o caso do deslocamento de uma partícula ou macro-íon sob a ação do campo elétrico.

Comparando os resultados das Figuras 5 e 6, podemos ver que quanto maior o potencial aplicado (300 Volts) maior a concentração, mais próximo, ainda, do ânodo para o mesmo tempo de ensaio de 30 minutos.

6 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos da eletromigração são fundamentais para um caso prático de aplicação em campo da remediação de solos contaminados com metais pesados, no que se refere às definições e dimensionamentos de alguns parâmetros a serem utilizados em prática.

A eletro-osmose tem um papel importante na migração iônica, já que obsevou-se uma concentração maior de íons complexados (MY^-) próximo ao ânodo.

A aplicabilidade deste estudo pode se estender a um possível remediação de um sítio contaminado com uma pluma, seja de metais pesados (substâncias polares) ou, por exemplo, hidrocarbonetos (substâncias apolares), através da sucção de água de um poço, onde se encontra o ânodo, já que neste eletrodo há acúmulo de água pelo efeito eletro-osmótico.

7 - NOMENCLATURA

EDTA – Ácido etilenodiaminotetracético

[] – Concentração molar

M^{3+} - Metal trivalente

Y^{4-} - Grupo do ânion do EDTA

FeY^- - Íon de ferro complexado

HMY – Íon protonado

Fe^{3+} - Íon trivalente de ferro

μm –Micrômetro

x – Distância entre os eletrodos

PV – Pó de vidro

Sol. – Solução

D1 – Fator de diluição

ABS – Absorbância

cm – Centímetros

m - Massa

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GEIER, G. e KARLEN, U. (1971). *Die Koordinationszahl von Lanthaniden : Thermodynamik der (LnIII)EDTA - Mischkomplexe mit den Anionen der 8-Hydroxychinolin 5-Sulfonsäure, Iminodiessigsäure und Nitritotriessigsäure.*, Helv. Chim. Acta, Vol. 54, p135-153.
- [2] SCHWARZENBACH, G.; GUT, R. e ANDEREGG, G. (1954). *Komplexone XXV. Die Polarographische Untersuchung von Austauschgleichgewichten. Neue Daten der Bildungskonstanten von Metallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure und der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure.*, Helv. Chim. Acta, Vol. 37, p.937-957.
- [3] VIEIRA NUNES, A.I. (1999) .*Transport d'ions sous l'effet d'un champ électrique en milieu poreux: Application à la séparation de terres rares par électrophorèse à focalisation*, INPL-CNRS-LSGC- Nancy-França. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011215/fr/>.
- [4] VESTERBERG, O. e SVENSSON, H. (1966). *Isoelectric Fractionation, Analysis and Characterization of Ampholytes in Natural pH Gradients . Part IV .*, Acta Chem. Scand., Vol. 20, p. 820-834.
- [5] THORMANN, W.; MOSHER, R. A. e BIER, M. (1986). *Experimental and Theoretical Dynamics of Isoelectric Focusing. Elucidation of a General Separation Mechanism.*, Journal Chromatography, Vol. 351, p. 17-29.
- [6] GOUY, G. (1910). *Sur la Condition de la Charge Electrique à la Surface d'un Electrolyte.*, J. Phys. Radium. Vol. 9, p.457.
- [7] STERN, O. (1924). *Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht.*, Z. Elektrochem., Vol. 30, p. 508-516.

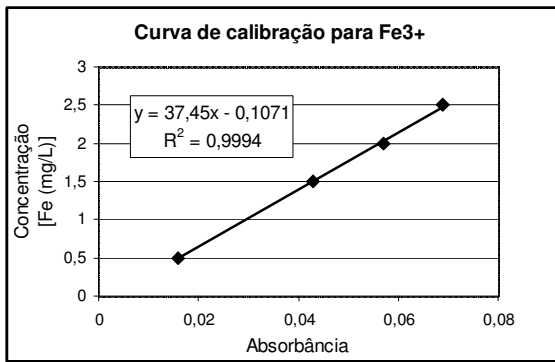


Figura 3: Resultados da calibração para Fe³⁺.

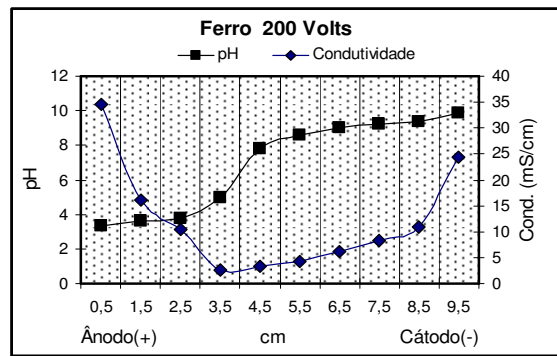


Figura 4: Resultados do pH e condutividade.

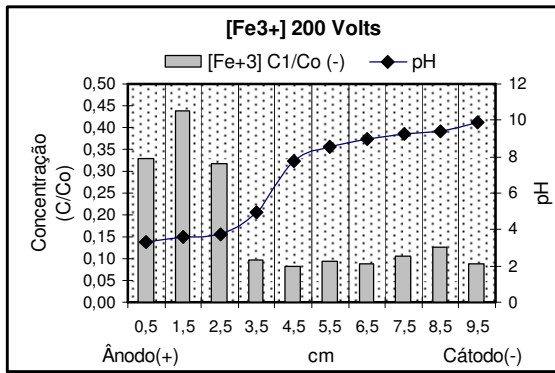


Figura 5: Concentração e pH em função da distância entre os eletrodos, 200 Volts.

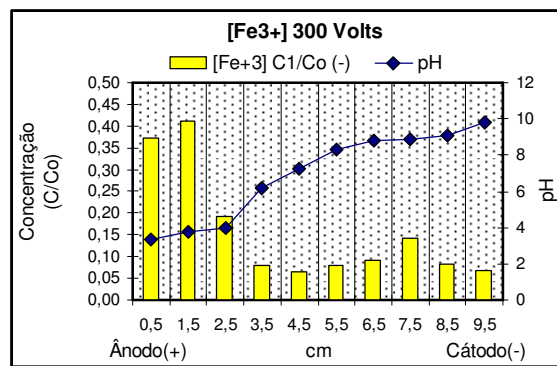


Figura 6: Concentração e pH em função da distância entre os eletrodos, 300 Volts

Quadro 1: Resultados experimentais, 200 Volts

200 V Amostra (cm)	m(Sol+PV+Tubo) (g)	m(Tubo) (g)	m(PV+Sol) (g)	m(Sol) (g)	Vol. Dil. (ml)	D1
0,5	24,6313	22,0844	2,5469	0,3904	20,0	52,2359
1,5	24,0470	21,6058	2,4412	0,3742	20,0	54,4543
2,5	23,9191	21,5332	2,3859	0,3657	20,0	55,6932
3,5	23,2277	21,1692	2,0585	0,3155	20,0	64,3921
4,5	24,6376	22,2142	2,4234	0,3714	20,0	54,8469
5,5	24,4726	21,8961	2,5765	0,3949	20,0	51,6472
6,5	24,2221	21,8535	2,3686	0,3630	20,0	56,0927
7,5	22,8691	20,7677	2,1014	0,3221	20,0	63,0979
8,5	23,7824	21,5232	2,2592	0,3463	20,0	58,7605
9,5	23,2885	21,0369	2,2516	0,3451	20,0	58,9555
SOMA	239,0974	215,6842	23,4132	3,5884		

ABS	[Fe+3] C2(mg/L)	[Fe+3] C1(mg/L)	[Fe+3] C1/Co (-)	pH	Cond. (µS/cm)
0,083	3,001	156,7729	0,6589	3,34	34,50
0,105	3,825	208,2958	0,8754	3,61	16,15
0,075	2,702	150,4637	0,6324	3,76	10,41
0,022	0,717	46,1562	0,1940	4,96	2,62
0,022	0,717	39,3143	0,1652	7,80	3,36
0,026	0,867	44,7575	0,1881	8,56	4,20
0,023	0,754	42,3079	0,1778	8,99	6,04
0,024	0,792	49,9546	0,2099	9,24	8,21
0,030	1,016	59,7242	0,2510	9,40	10,78
0,022	0,717	42,2593	0,1776	9,85	24,40

Massa da Célula =	321,57
Massa da Célula + PV =	344,00
Massa da Célula + PV + Sol. =	349,98
Massa da Célula + PV + Sol. (Após Focalização) =	348,06
Massa da Célula + PV+ Sol (Resto) =	324,20
Massa PV =	22,43
Massa Sol. =	5,98
Massa PV+Sol.(Inicial) =	28,41
Massa de Sol. (Evaporada) =	1,92
Massa Sol. (Após Focalização) =	4,06
Massa PV (Após Focalização) =	22,43
Massa Sol. (Util) =	3,59
Massa PV (Util) =	19,82
Soma =	23,41
Massa PV + Sol. (Após Focalização) =	26,49
Massa PV + Sol. (Resto) =	2,63
Massa PV + Sol. (Util) =	23,86
Perda total (PV+Sol.) =	3,08
Fração (Sol)/(Sol+PV) Util =	0,1533
Fração (PV)/(Sol+PV) Util =	0,8467
Fração da Sol. Util =	0,6001
Fração de perda da Sol. =	0,3999
Temperatura =	27 C
Massa específica da Sol. [g/mL]=	1
Co (Fe+3) [mg/L] =	233,25