UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

REMEDIÇÃO ELETROCINÉTICA – NOVAS TÉCNICAS

Ernesto Massayoshi Sumi

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e
pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e
Documentação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Sumi, Ernesto Massayoshi
Remediação Eletrocinética - Novas Técnicas /
Ernesto Massayoshi Sumi. - São Paulo, 2016.
118 f. : il.

Tese (Doutorado) : IGc/USP
Orient.: Hypolito, Raphael

1. Remediação Eletrocinética 2. Áreas
Contaminadas 3. Íons metálicos 4. Cobre 5. Água
subterrânea

AGRADECIMENTOS

Meu mais sincero agradecimento ao Professor Doutor Raphael Hypolito, pelos ensinamentos, amizade e paciência.

Às amigas do Laboratório de Hidrogeoquímica III, Daniela Gamito, Marisa Pugas e Danielle Rocha pelas discussões frutíferas, críticas construtivas, companheirismo e a melhor disposição em ajudar sempre. Seria difícil chegar ao final sem vocês.

Ao Ricardo Cadernete pela ajuda e amizade.

À Lúcia Helena e Soninha pelo apoio e amizade.

À Julia Ahmed e Mayara pelas revisões.

Ao Antônio Tadashi sempre pronto a ajudar na hora da impressão.

Ao Henrique e Claudionor (Gráfica), Kathe, Magali, Leonardo e Alexandre (Pós-Graduação) e Tadeu (Apoio Acadêmico) pela disponibilidade, atenção e gentileza constantes.

À FAPESP (Proc. 2012/14035-8).

À minha amada esposa Karina Sumi pelo encorajamento, ensinamentos, apoio e carinho.

À minha filha Estela Sumi pela alegria que sempre me dá forças.

A todos que ajudaram direta e indiretamente para a concretização deste trabalho.

RESUMO

O impacto ambiental causado por íons de metais pesados e compostos orgânicos iônicos tem forçado o aperfeiçoamento dos processos de remediação já existentes e mesmo a busca de novas técnicas. A maioria das atuais técnicas apresenta limitações especialmente para águas associadas a solos de baixa permeabilidade hidrodinâmica e para as aplicações *in situ* que são de menor custo. A eletrorremediação é uma técnica que se baseia na aplicação de uma corrente elétrica de baixa intensidade entre dois ou mais eletrodos em poços escavados no solo e vem de encontro com esses objetivos. Procurando contribuir para a melhoria dessas técnicas, neste trabalho foram estudados experimentalmente os principais parâmetros que envolvem a remediação eletrocínética e sua aplicação em campo. Nesses experimentos foram empregados como substrato areia, caulim, solo natural não contaminado e solo natural contaminado. Como representante dos íons de metais pesados utilizaram-se soluções de sulfato de cobre. O meio ácido se mostrou mais eficiente e foi obtido com uma solução de 5% de ácido acético. Os eletrodos que apresentaram melhores resultados foram aqueles com maior superfície útil (tela de aço) e que foram montados o mais próximo possível um do outro, não se tocando. Também foi estudada a evolução do cobre (II) em relação ao pH e Eh em função do tempo e tratou-se ainda de sua distribuição no interior das células eletrocínéticas após aplicação de eletricidade. Esses estudos culminaram no desenvolvimento de uma nova técnica que se mostrou bastante eficiente aplicada na eliminação de íons cobre em uma área contaminada na Região Metropolitana de São Paulo. Essa técnica, consiste em montar em um único poço, um sistema constituído por um par de eletrodos metálicos, ligados a uma fonte de energia que fornece corrente contínua.

ABSTRACT

The environmental impact caused by heavy metal ions and organic ionic compounds forced the improvement of remediation processes and the search for new techniques. The current techniques of remediation present limitations, especially for waters associated with low-hydrodynamic permeability soil and in situ applications that have lower cost. The electroremediation is a technique that is based on the application of a low intensity electric current between two or more electrodes in wells excavated in the soil. In order to contribute to the improvement of these techniques the main parameters involving electrokinetic remediation and its application on the field were studied in this research. The substrates used for the experiments were: sand, kaolin, uncontaminated natural soil and contaminated natural soil. As representative of heavy metal ions, copper sulphate solutions were used. The acid solutions was proved to be the most effective, and was obtained with a 5% acetic acid solution. The electrodes that presented the best results were those with the largest useful surface (steel mesh) and were set as close as possible from each other without direct contact. The evolution of copper (II) in relation to pH and Eh according to time was also studied, and its distribution within the electrokinetic cells were studied after the application of electricity. These studies culminated in the development of a new technique that proved to be very effective in the elimination of copper ions in a contaminated area in a Metropolitan Region of São Paulo. This technique consists in inserting a system, on a single well, constituted by a pair of metal electrodes connected to an energy source that provides direct current.

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1 – Imagem de superfície irregular do aço AISI 316L realçando os contornos dos cristais.	6
Figura 2 – (a) eletrodo de placas paralelas que formam campo elétrico uniforme e linhas de força homogêneas. (b) eletrodos cilíndricos na forma de bastões que produzem um campo elétrico heterogêneo com linhas de força com curvatura de trajetória e distâncias variadas.	7
Figura 3 – Polaridade da molécula de água.	10
Figura 4 – Interface Eletrodo/Solução, onde: (1) eletrodo metálico; (2) Camada de Stern e plano interior de Helmholtz; (3) Camada interna de Helmholtz; (4) Plano de Stern; (5) Plano externo de Helmholtz; (6) Camada difusa; (7) Dupla camada; (8) Plano de Gouy; (9) Interface sólido/solução.	11
Figura 5 - Interface Eletrodo/Solução; (a) cátions metálicos adsorvidos na superfície do eletrodo e (b) variação de carga no eletrodo cria regiões carregadas positivamente adsorvendo ânions (ânion especificamente adsorvido).	13
Figura 6 – (a) areia antes e (b) depois da lavagem com HCl e água.	15
Figura 7 – Mapa Geológico da área de estudo.	16
Figura 8 – Testemunhos de sondagens da área de estudo com minerais alterados de rocha granitóide foliada de porção félsica (A) e máfica (B).	17
Figura 9 – Execução de sondagem com perfuratriz Geoprobe.	19

Figura 10 – A Projeção da granulometria do solo utilizado nos experimentos em Diagrama Triangular de Sheppard 1954.	22
Figura 11 – Resultados representativas de Difração de Raios X das amostras A4 e A12 respectivamente.	23
Figura 12 – Separadores de fases de acrílico perfurado para areia (a) e cartucho do tipo soxhlet para substrato argiloso (b).	25
Figura 13 – Fonte de corrente contínua com tensão variável de 0 a 32 V e 0 a 6 A.	29
Figura 14 – Esquema dos sistemas montados para determinação da concentração ideal de HAc nos processos eletrolíticos deste trabalho.	32
Figura 15 – Projeção dos resultados da extração nítrica do cobre depositado no cátodo ($r = -0,83$).	33
Figura 16 – Experimento B com os mesmos parâmetros experimentais de A, utilizando cátodos com diferentes comprimentos.	34
Figura 17 – Resultado da extração nítrica do cobre depositado em função da área exposta dos eletrodos ($r = 0,97$).	36
Figura 18 – Esquema do experimento C com diferentes comprimentos de ânodo.	37
Figura 19 – Gráfico da extração nítrica do cobre depositado no cátodo em função da área do ânodo. O coeficiente de correlação é de r é de 0,99.	39
Figura 20 – Experimento D com diferentes distâncias entre os eletrodos.	40

Figura 21 – Resultado da extração nítrica do cobre depositado no cátodo em função da distância entre os eletrodos ($r = -0,98$).	42
Figura 22 - Equipamentos utilizados nos experimentos EPE 1 e 2. Célula eletrolítica (a) eletrodos e separadores de fases (b) multímetro (c) e fonte de alimentação DC (d).	43
Figura 23 – Representação gráfica das medidas de pH (A) e Eh (B) da Experiência EPE 1. Em vermelho tem-se os dados do ânodo e em azul do cátodo. Nas figuras estão apresentadas as linhas de tendências dos pH's e Eh's.	45
Figura 24 – Representação gráfica das medidas de pH (A) e Eh (B) da Experiências EPE 2. Em vermelho estão representados os dados do ânodo e em azul do cátodo. Nas figuras estão também apresentadas as linhas de tendências dos pH's e Eh's.	49
Figura 25 - Resultados da extração das fatias da célula eletrocinética da Experiência EPE 2.	51
Figura 26 - Foto dos equipamentos utilizados no experimento: célula eletrolítica (a), eletrodos (b), separadores de fases (c), fonte de alimentação DC (d) e peagametro (e).	52
Figura 27 - Figura esquemática da célula com as identificações das 9 regiões (A). Foto da célula com os separadores de fases em 9 regiões e nos eletrodos (B).	53
Figura 28 – Mapas de isovalores (A) e de relevo (B) de pH.	55
Figura 29 – Mapas de isovalores (A) e de relevo (B) de Eh.	56
Figura 30 – Mapas de isovalores (A) e de relevo (B) de concentrações de Cu^{2+} .	57
Figura 31 – Desenhos esquemáticos da célula eletrocinética do experimento EA e seus componentes.	60
Figura 32 – Gráficos indicando as evoluções de pH e Eh no ânodo (A e B) e no cátodo (C e D) dos experimentos EA-A, EA- B, EA-C e EA-D em função do tempo de duração.	63

Figura 33 – Gráficos da deposição dos íons cobre nos compartimentos anódico, na região mediana, e na zona catódica e da deposição de cobre metálico (EA-D) nos tempos dos experimentos.	66
Figura 34 – Gráfico dos resultados de cobre depositado no cátodo nos experimentos EA em função do tempo. A linha em azul é a projeção de deposição utilizando a equação de Faraday. A reta em laranja é a tendência de deposição considerando os três primeiros experimentos. A vermelha representa a linha de tendência de deposição do cobre metálico no cátodo considerando todos os experimentos.	67
Figura 35 – Gráficos indicando as evoluções de pH e Eh no ânodo (A e B) e no cátodo (C e D) dos experimentos EAC-A, EAC-B, EAC-C e EAC-D em função do tempo de duração.	71
Figura 36 – Gráficos representando a deposição dos íons cobre nos compartimentos da cela (regiões anódicas, medianas e zona catódica) e a deposição de cobre metálico dos experimentos EAC nos diferentes tempos dos experimentos.	74
Figura 37 – Gráfico do cobre depositado nos cátodos nos experimentos EAC em função do tempo. A linha tracejada representa a tendência de deposição do cobre metálico no cátodo levando em conta todos os experimentos.	75
Figura 38 – Diagramas indicando as evoluções de pH e Eh no ânodo (A e B) e no cátodo (C e D) dos experimentos A, B, C e D em função do tempo de duração.	79
Figura 39 – Os gráficos apresentam a concentração dos íons cobre nos compartimentos anódico, na região mediana, na zona catódica e da deposição de cobre metálico dos experimentos EC nos tempos dos experimentos.	82
Figura 40 – Gráfico dos resultados de deposição de cobre no cátodo nos experimentos EC em função do tempo. A linha de cor roxa representa tendência de deposição do cobre metálico no cátodo.	83
Figura 41 – Gráficos indicando a evolução de pH e Eh no ânodo (A e B) e no cátodo (C e D) em função do tempo de duração dos experimentos A, B, C e D.	87

Figura 42 – Gráficos da deposição dos íons cobre nos compartimentos anódico na região mediana, e na zona catódica e da deposição de cobre metálico dos experimentos ESNC nos tempos dos experimentos.	90
Figura 43 – Gráfico dos resultados de cobre depositado no cátodo nos experimentos ESN em função do tempo. A linha laranja representa a tendência de deposição do cobre metálico no cátodo.	91
Figura 44 – Gráficos indicando as evoluções de pH e Eh no ânodo (A e B) e no cátodo (C e D) dos experimentos ESNC (A, B, C e D) em função do tempo de duração.	95
Figura 45 – Gráficos da deposição dos íons cobre nos compartimentos anódico, na região mediana, e na zona catódica e da deposição de cobre metálico dos experimentos ESNC nos tempos empregados nos experimentos.	97
Figura 46 – Gráfico dos resultados de cobre depositado no cátodo nos experimentos ESNC em função do tempo. A linha tracejada representa a linha de tendência de deposição do cobre metálico no cátodo considerando todos os experimentos.	98
Figura 47 – Figura esquemática do equipamento de remediação eletrocinética para descontaminação de águas subterrâneas.	100
Figura 48 – Foto do equipamento aplicado em remediação eletrocinética realizado em campo para descontaminação de íons cobre (II) de águas subterrâneas.	101
Figura 49 – Instalação dos eletrodos em um poço localizado na RMSP.	102
Figura 50 – Recipiente cilíndrico de acrílico transparente e conjunto de eletrodos metálicos.	104
Figura 51 – (A) Imagens mostrando o eletrodo de aço ao centro (ânodo) rodeado por cátodos de cobre, ferro, alumínio e de tela de aço. (B) Representação esquemática da distribuição dos eletrodos.	105
Figura 52 – Gráfico dos resultados analíticos do experimento EAE.	107

LISTA DE TABELAS

	Páginas
Tabela 1 – Perfil de sondagem da área contaminada.	20
Tabela 2 - Análise granulométrica das amostras A4 e A12.	21
Tabela 3 - Resultado da composição das amostras A6 e A12 – elementos maiores.	24
Tabela 4 – Concentração de cobre nas amostras A6 e A12.	24
Tabela 5 - Resultados de ΔpH , matéria orgânica e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo.	25
Tabela 6 – Composição química do sulfato de cobre pentahidratado.	26
Tabela 7 – Identificação dos béqueres com o teor de ácido acético em porcentagem e molaridade.	32
Tabela 8 – Resultados de pH e das análises de cobre depositado no cátodo no Experimento A.	32
Tabela 9 – Dados do experimento B. Área útil mais adequada do cátodo para os experimentos.	35
Tabela 10 – Áreas úteis dos cátodos utilizados no experimento B.	35
Tabela 11 – A análise química dos íons cobre (II) - Experimento B.	36
Tabela 12 – As áreas úteis dos ânodos utilizados no experimento C.	38
Tabela 13 – Dados do experimento C para a determinação da área útil do ânodo na	38

deposição de cobre no cátodo.

Tabela 14 – Resultados das análises de cobre com ânodos imersos em diferentes profundidades.	39
Tabela 15 – Parâmetros utilizados nos experimentos D para análise da melhor distância entre os eletrodos.	41
Tabela 16 – Resultados analíticos do cobre do Experimento D-variação da concentração em função da distância entre os eletrodos.	41
Tabela 17 – Resultados de pH e Eh da Experiência EPE 1.	44
Tabela 18 – Parâmetros do Experimento EPE 2.	46
Tabela 19 – Dados de pH e Eh da Experiência EPE 2.	47
Tabela 20 - Resultado das extrações das fatias da célula eletrocinética após o experimento.	50
Tabela 21 – Resultados de pH, Eh e íons cobre (II) da Experiência DE.	54
Tabela 22 – pH e Eh medidos no final dos experimentos.	61
Tabela 23 – Resultados das análises químicas de cobre em porcentagem da região do ânodo, região mediana da célula, região do cátodo e cobre depositado no polo negativo.	64
Tabela 24 – pH e Eh medidos no final dos experimentos.	69
Tabela 25 – Resultados das análises químicas de cobre (%) das três regiões da cela e teor de cobre depositado no polo negativo.	72
Tabela 26 – pH e Eh medidos no final dos experimentos.	76

Tabela 27 – Análises químicas de cobre (%) em porcentagem das regiões anódica, mediana, catódica e cobre metálico depositado no cátodo.	80
Tabela 28 – pH e Eh medidos no final dos experimentos.	84
Tabela 29 – Análises químicas de cobre (%) das regiões anódicas da região mediana da célula, da região do cátodo e do cobre depositado no polo negativo.	88
Tabela 30 –pH e Eh medidos no final dos experimentos.	92
Tabela 31 – Análises químicas de cobre (%) das regiões do ânodo, mediana da célula, catódica e cobre depositado no cátodo.	95
Tabela 32 – pH, Eh, temperatura e condutividade hidráulica antes e depois da aplicação do método de remediação eletroquímica em poço perfurado em área contaminada.	103
Tabela 33 – Parâmetros utilizados no experimento EAE para determinação da eficiência de diferentes materiais utilizados como cátodo na deposição de cobre.	106
Tabela 34 – Análises químicas de cobre dos cátodos de EAE.	106

SUMÁRIO

	página
1 – INTRODUÇÃO-----	1
1.1 - Alguns Conceitos Básicos-----	4
1.1.1 – Célula Eletroquímica-----	4
1.1.2 – Eletrodos-----	5
1.1.3 – Comportamento de Íons em Solução-----	7
1.1.4 - Dupla Camada-----	9
2 - MATERIAIS E MÉTODOS-----	14
2.1 - Cuba Eletrolítica-----	14
2.2 – Areia-----	14
2.3 – Solo Natural-----	15
2.3.1 - Caracterização da Área de Origem do Solo-----	15
2.3.2 – Caracterização do Solo-----	18
2.4 - Separadores de Fases-----	25
2.5 - Solução de Íons Cobre-----	26
2.6 – Eletrodos-----	27
2.7 - Fonte de Energia Elétrica-----	28
3 – OBJETIVOS-----	30
4 - REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA – EXPERIMENTOS-----	31
4.1 - Experimentos em Solução-----	31

4.1.1 - Concentração Adequada de Ácido Acético - Experimento A-----	31
4.1.2 - Determinação da Área Útil dos Cátodos - Experimento B-----	34
4.1.3 - Determinação da Área Útil dos Ânodos - Experimento C-----	37
4.1.4 - Determinação da Distância Ideal Entre os Eletrodos - Experimento D--	40
4.2 - pH e Eh em função do tempo-----	42
4.2.1 - Experimento EpE 1-----	42
4.2.2 - Experimento EPE 2-----	46
4.3 - Distribuição Espacial de pH, Eh e Cu – Experimento DE-----	51
4.4 - Experimentos com Substratos Sólidos – Solos Artificiais e Naturais-----	59
4.4.1 - Substratos Sólidos Areia - Experimentos EA-----	59
4.4.2 - Substrato Sólido Caulim - Experimentos EC-----	76
4.4.3 - Substrato Sólido Solo Natural - Experimentos ESN-----	84
4.4.4 – Substrato Sólido Solo Natural Contaminado – Experimento ESNC----	91
4.5 – Experimentos EARE-----	99
4.6 – Experimentos EAE-----	104
5 – CONCLUSÕES-----	108
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	110

1 - INTRODUÇÃO

Uma área contaminada pode ser definida como um local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos (<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/>, acesso Junho de 2016).

Dentre os agentes contaminantes destacam-se os íons de metais pesados, que são elementos com densidades superiores a $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (HYPOLITO; ANDRADE; EZAKI, 2011) e apresentam elevados potenciais tóxicos. Na grande maioria o acúmulo natural desses íons no meio ambiente está associado aos processos geológicos tais como, vulcânicos, sedimentares, etc. As principais atividades artificiais causadoras de contaminação por metais pesados são as emissões por indústrias e atividades agrícolas. Os íons de metais pesados oriundos de processos de alteração, bem como das atividades humanas, são liberados nos solos e nas águas e entram na cadeia alimentar onde o homem é o consumidor final.

Para solucionar o problema das áreas contaminadas existem técnicas mitigadoras, chamadas **Remediação Ambiental**, que removem ou tornam inertes os contaminantes prejudiciais ao ser humano e ao meio ambiente. A Agência de Proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA) define remediação como um conjunto de ações corretivas aplicáveis a um determinado sítio contaminado por resíduos perigosos. Na prática essas ações minimizam os efeitos da contaminação, o que significa que dificilmente pode-se recuperar totalmente o sítio (BERTERFELDER, 1992). A remediação ambiental também pode ser definida como técnicas de tratamento que

destinados a eliminar, neutralizar, imobilizar, confinar ou transformar elementos ou substâncias presentes no ambiente e, assim, alcançar a estabilidade química do ambiente (BITAR, 1997).

Os tipos de técnicas utilizadas na recuperação das áreas degradadas podem ser *in situ*, quando a técnica é empregada diretamente no local onde ocorre a contaminação, e *ex situ*, quando são removidas a terra ou água contaminada para um local onde será feito o tratamento.

O tratamento *ex situ* até recentemente era o método mais comum de recuperação de solo contaminado e esse método consiste em escavar o solo contaminado e encaminhá-lo para aterros especiais ou para incineração. Para tratamento de águas subterrâneas contaminadas o processo mais comum também era *ex situ* que consistia no bombeamento da água contaminada em poços e destinada a estações de tratamento.

Atualmente a tendência é dar preferência às técnicas de remediação *in situ*, por apresentarem pouca alteração ambiental, baixos custos e não provocarem contaminações secundárias. Dessa forma, várias técnicas *in situ* foram desenvolvidas, como a adição de agentes oxidantes, a injeção de gases, tecnologias térmicas, etc.

Dentre as técnicas de remediação ambiental *in situ*, para tratamento de contaminações por metais pesados, pode-se destacar a **Remediação Eletrocinética**.

Na técnica de remediação eletrocinética utiliza-se eletrodos inseridos em poços e aplica-se eletricidade de corrente contínua de baixa intensidade. O campo elétrico acionado induz vários processos físico-químicos, provocando o transporte de contaminantes para os eletrodos, de onde são retirados e tratados.

Uma de suas vantagens em relação aos outros métodos consiste na capacidade de remover contaminantes em solos heterogêneos e argilosos de baixa condutividade

hidráulica (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993). Destaca-se ainda, sua flexibilidade de utilização tanto em *in situ* como em *ex situ*, sua utilização em solos saturados e insaturados, aplicável em ambos tipos de contaminantes (inorgânicos e orgânicos) e, além disso, integra-se facilmente com outros métodos de remediação (REDDY; CAMESELLE, 2009).

O principal tipo pedológico do Estado de São Paulo é o latossolo (EMBRAPA, <https://www.embrapa.br/solos/sibcs/classificacao-de-solos/ordens>; acesso: março de 2016) rico em argila o que torna a condutividade hidráulica muito baixa. Nesse contexto, a técnica de remediação eletrocinética possui grande potencial para ser aplicada em áreas contaminadas.

Neste trabalho foi utilizado o cobre como representante dos metais pesados. Nos solos a média mundial da concentração de cobre no mundo situa-se entre 14 e 109 mg . kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS, 2011). Ker (1997) apresenta, para os solos brasileiros, o teor de cobre nos intervalos de 16 mg . kg⁻¹ a 365 mg . kg⁻¹ e para o Estado de São Paulo, Valadares (1975) divulga concentração de cobre que varia entre 1,8 mg . kg⁻¹ a 389,2 mg . kg⁻¹.

Os íons cobre são nutrientes essenciais para as plantas, sendo que sua deficiência afeta seu desenvolvimento. Geralmente solos ricos em matéria orgânica são pobres em cobre disponível para as plantas, uma vez que ele forma complexos com a matéria orgânica do solo tornando-o inacessível para as plantas. Em solos arenosos, devido a facilidade de lixiviação também são pobres em cobre (VALADARES, 1975).

Para os experimentos de remediação eletrocinética uma das características químicas mais importantes para a escolha do cobre refere-se ao seu potencial normal de

oxirredução E^0 (+0,34 V) que, sendo superior ao valor do potencial do hidrogênio possibilita a preferência de sua redução no cátodo em relação ao H^+ .

Neste trabalho são estudadas as condições químicas e físico-químicas para aplicação de processos de remediação eletrocinética de ambiente contaminado com íons de metais pesados. Utilizou-se como representante dos íons de metais pesados o cobre (II) que foi estudado sob várias condições experimentais tais como natureza dos eletrodos, concentração, condições de pH, de força eletromotriz, intensidade de corrente, rendimento, etc. Uma vez determinados em escalas laboratoriais, os parâmetros ideais para uma aplicação dos processos eletrolíticos foram aplicados em campo com excelentes resultados.

Finalmente, ressalta-se que este trabalho resultou em um pedido de Patente de Invenção junto à “Propriedade Intelectual – Agência USP de Inovação – Universidade de São Paulo: Pedido de patente de invenção”, intitulado: “Dispositivo para remediação eletrocinética de águas contaminadas por íons de metais pesados e compostos orgânicos” (RPI – pág 127 - BR 10 2016 018392-8 2.1).

1.1 - Alguns Conceitos Básicos

1.1.1 – Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica é um equipamento utilizado para as reações eletroquímicas. Ela é composta basicamente por um recipiente (cuba eletrolítica) contendo eletrólitos em solução em contato com os eletrodos. Os eletrodos são materiais condutores de eletricidade responsáveis por fornecer ou retirar elétrons de uma célula eletroquímica. A célula eletroquímica pode ser galvânica e eletrolítica. A primeira gera

corrente elétrica como as pilhas, em decorrência dos processos de oxirredução. Na segunda, como as utilizadas neste trabalho, aplica-se energia elétrica de uma fonte externa, que faz com que os íons em solução migrem para os eletrodos. Esta célula pode ter forma cilíndrica ou paralelepipedal.

1.1.2 - Eletrodos

Eletrodo é um material condutor de eletricidade responsável pela transferência de elétrons nas células eletroquímicas. Nos eletrodos metálicos os átomos possuem elétrons da camada de valência ligados aos núcleos através de forças muito fracas que permitem que os elétrons se movimentem livremente permitindo a transmissão da corrente elétrica.

Os eletrodos podem ser inertes ou ativos. Inertes são os que não se alteram durante a eletrólise e os ativos que sofrem transferência de massa associada à corrente elétrica. Os eletrodos inertes como os de carbono grafite e platina são muito bons condutores de eletricidade, embora, o grafite, dependendo das condições a que é submetido, não resista a ação do oxigênio produzindo CO_2 . Por apresentar menor condutividade que os metais nobres, o grafite acarreta menor transferência de elétrons, produzindo reações eletroquímicas mais lentas em sua superfície (BAIO; RAMOS; CAVALHEIRO, 2014).

Muitos metais, por serem bons condutores de eletricidade, podem ser utilizados como eletrodos, no entanto, alguns podem, no ânodo, sofrer reações de oxidação (corrosão). Algumas ligas metálicas são bastante resistentes à corrosão, como o aço comercial AISI 316L composto por Cr (16 – 19%), níquel (10 – 14%), molibdênio (2 – 3%) e ferro. Devido à alta resistência esta liga é muito utilizada nas indústrias e em

instrumentos médicos-cirúrgicos. Na liga AISI 316L, assim como em outras ligas metálicas, há uma estrutura interna policristalina que afeta as reações eletroquímicas em suas superfícies. Em alguns experimentos realizados neste trabalho, utilizaram-se o grafite e a liga metálica AISI 316L.

Observa-se na liga AISI 316L (**Figura 1**) que os “contornos dos grãos” possuem características variadas.

Figura 1 – Imagem de superfície irregular do aço AISI 316L realçando os contornos dos cristais. (Foto de Sílvia A. S. Cucatti, <https://engenhariadesuperficies.wordpress.com/?s=cucatti>, acessado em 05/2016).

A geometria dos eletrodos interfere significativamente no processo eletrolítico: na maior área superficial em contato com a solução tem-se aumento da condutividade e, conseqüentemente, maior a eficiência no processo eletrolítico. Sua geometria determina as linhas do campo elétrico e a direção do fluxo de íons (BRETT; BRETT, 1996).

Nos eletrodos em placas, quando aplicada a tensão, forma-se um campo elétrico uniforme com os vetores de força apontados para a placa de carga oposta (**Figura 2a**). Os eletrodos na forma de bastões formam um campo elétrico radial e, no caso da interação de dois eletrodos de cargas opostas, criam-se linhas de força em curvatura com diferentes trajetórias e comprimentos (**Figura 2b**).

Figura 2 – (a) eletrodo de placas paralelas que formam campo elétrico uniforme e linhas de força homogêneas. (b) eletrodos cilíndricos na forma de bastões que produzem um campo elétrico heterogêneo com linhas de força com curvatura de trajetória e distâncias variadas.

1.1.3 – Comportamento de Íons em Solução

Os sais solúveis em contato com a água têm seus retículos cristalinos rompidos (energia reticular) e, em seguida, são imediatamente hidratados (energia de hidratação). A quantidade de moléculas de água ligadas aos cátions corresponde ao seu número de coordenação sendo a ligação cátion/água realizada através dos oxigênios com densidade de carga negativa da água.

Em uma célula eletrolítica os íons solvatados estão em solução aquosa, inicialmente em equilíbrio. Ligando os eletrodos a uma fonte de corrente contínua os

íons se movem com diferentes velocidades em direção aos eletrodos de cargas contrárias: os cátions migram para o cátodo (polo negativo) e recebem elétrons, já os ânions deslocam-se para o ânodo (polo positivo), cedendo elétrons.

A aptidão de uma espécie química em receber ou ceder elétrons corresponde ao potencial de oxirredução medido relacionado ao eletrodo padrão de hidrogênio cujo potencial E^0 é, por convenção, igual a zero volt medido nas condições padrões (Me^{x+} 1 M, H^{+1} , 1 atm e 25°C).

Quanto maior for o valor de E^0 maior é o poder de oxidação do cátion. Por exemplo a eletrólise de uma solução aquosa de cobre (II) o E^0 do sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ é +0,34 V e do hidrogênio $2\text{H}^+/\text{H}_2$ 0 V. Sendo o E^0 do cobre maior que do hidrogênio o cobre tende a se reduzir preferencialmente no eletrodo. A medida que o cobre se deposita seu E_h diminui gradativamente e quando se iguala ao da redução do hidrogênio inicia o desprendimento do gás hidrogênio no cátodo.

$$E_h = E^0 - \frac{0,0591}{n} \cdot \log \left(\frac{a_{\text{produto}}}{a_{\text{reagente}}} \right) \quad (\text{Equação 1})$$

a – atividade;

n – número de elétrons;

Na eletrólise os elementos mais nobres que o hidrogênio depositam-se em pH ácido e os menos nobres, com E^0 menor que do hidrogênio, devido a formação

preferencial de hidrogênio gasoso é necessário para a deposição um meio fracamente ácido, neutro ou alcalino.

Para os experimentos deste trabalho o sal utilizado foi o sulfato de cobre cujo ânion se encontra em seu grau de oxidação máximo. Desta forma, na eletrólise ocorrerá a oxidação de hidroxila (OH^-) com desenvolvimento de gás oxigênio segundo a relação:

1.1.4 - Dupla Camada

Na aplicação dos métodos eletrocinéticos é de fundamental importância conhecer os mecanismos de adsorção de partículas iônicas nos eletrodos. A seguir serão tratadas as principais propriedades de sistemas eletrodo/íon.

Como (dito no subitem 1.1.2), nas superfícies expostas dos eletrodos metálicos têm-se átomos neutros e íons ligados por nuvens de elétrons. Quando um eletrodo metálico é mergulhado em água pura, as moléculas de água são adsorvidas na superfície metálica através de seus hidrogênios com maior densidade eletrônica (**Figura 3**).

Figura 3 – Polaridade da molécula de água.

Entretanto, se os íons estivessem dissolvidos na água, estarão na forma hidratada e competirão com as moléculas de água ligando-se à superfície do metal através de fenômenos de adsorção catódica – transferência de massa. Nos fenômenos de adsorção o mecanismo de fixação dos íons na superfície sólida ocorre essencialmente por ligações químicas, eletrostáticas e por forças de van der Waals.

A medida que ocorrem os fenômenos eletrolíticos os íons vão sofrendo redução no cátodo e oxidação no ânodo. Desta forma, as concentrações iônicas da solução vão diminuindo formando no meio líquido um gradiente de concentração (difusão).

Durante a eletrólise a distribuição das partículas no conjunto eletrodo/solução tem sido, desde longa data, estudada pelos pesquisadores e continua intensamente ainda nos dias de hoje. Neste processo as partículas da solução iônica se distribuem em camadas sendo a ordem de deposição em função de grande número de parâmetros como carga dos íons, concentração, difusão, migração, temperatura, potencial elétrico aplicado, outros íons que possam interferir no processo, etc.

Vários foram os modelos referentes às características das camadas, iônicas sendo que o primeiro se deve a Helmholtz, desenvolvido em 1879. Para o autor as cargas positivas e negativas do conjunto eletrodos/solução encontram-se ordenadas de modo rígido em ambos os lados da interface formando uma camada compacta, denominada Dupla Camada. Na **Figura 4 (9)** é representada a interface que separa as duas camadas formadas por partículas do eletrodo e eletrólitos da solução.

Figura 4 – Interface Eletrodo/Solução, onde: (1) eletrodo metálico; (2) Camada de Stern e plano interior de Helmholtz; (3) Camada interna de Helmholtz; (4) Plano de Stern; (5) Plano externo de Helmholtz; (6) Camada difusa; (7) Dupla camada; (8) Plano de Gouy; (9) Interface sólido/solução.

Segundo Helmholtz, as partículas sólidas da superfície metálica, mesmo em contato com água pura, sempre contêm adsorvidas suas moléculas formando com elas uma dupla camada rígida.

Independentemente, Gouy, em 1910, e Chapman, em 1913, concluíram em seus estudos que as cargas não estariam fixas na superfície metálica e que a concentração iônica diminui com o afastamento da distância do eletrodo, formando a Camada Difusa (**Figura 4** (6)) (BRETT; BRETT, 1993).

Em 1924, Stern combina os dois modelos acima e considera uma camada de íons rígida e compacta – Camada de Stern e plano de Stern (**Figura 4** (2) e (4)). Para

soluções concentradas a maior parte da carga encontra-se comprimida dentro do Plano de Helmholtz. Afastada do cátodo a solução torna-se mais diluída.

Para Graham, em 1947, na formação da dupla camada, pode-se ter os cátions parcialmente hidratados ligados ao eletrodo – adsorção específica. Esses íons especificamente adsorvidos localizam-se na Camada de Stern (**Figura 5 (a)**); os íons perdem parcialmente moléculas de hidratação e ligam-se diretamente a superfície metálica. Neste caso, por haver íons com cargas opostas tem-se uma forte interação íon/eletrodo. No caso de íons especificamente adsorvidos a Camada Interna de Helmholtz passa pelo centro desses íons (**Figura 5 (b)**).

Figura 5 - Interface Eletrodo/Solução; (a) cátions metálicos adsorvidos na superfície do eletrodo e (b) variação de carga no eletrodo cria regiões carregadas positivamente adsorvendo ânions (ânion especificamente adsorvido).

Alguns fatores provocam a redução da dupla camada tais como constante dielétrica, concentração de eletrólitos, substituição de cátions de menor valência por aqueles de maior carga (raio iônico), etc.

A teoria da dupla camada continuou sendo pesquisada em 1963 por Bockris, Devanathan e Müller propuseram um modelo com intensa interação entre dipolo (água) e eletrodo, uma vez que a água se encontra sempre em maior concentração ($55,5 \text{ mol L}^{-1}$) que o soluto.

Atualmente desenvolve-se grande número de trabalhos com base química empregando técnicas analíticas modernas podendo-se destacar Damaskin e Frunkin, Trasati e Parsons, entre outros.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

As principais características dos equipamentos, bem como as propriedades dos materiais utilizados nos experimentos deste trabalho são apresentadas neste capítulo. É necessário ressaltar que os experimentos visam essencialmente determinar os parâmetros experimentais a serem aplicados nesta tese.

2.1 - CUBA ELETROLÍTICA

A cuba é o recipiente que faz parte da célula eletrocinética e é onde ficam dispostos os eletrodos, os solos artificiais e naturais contaminados, as soluções e os equipamentos. Esses recipientes devem ser de material inerte com dimensões e formas variadas. A maioria das pesquisas de remediação eletrocinética utilizam recipientes cilíndricos tal como proposto por Yeung et al. (1997) ou de forma paralelepipedal; neste trabalho foram utilizados recipientes com ambas as formas.

2.2 - Areia

A areia escolhida para os experimentos é a mesma utilizada como pré-filtro na construção de poços de monitoramento. Ela é constituída de grão com diâmetro entre 1 mm e 2 mm, com esfericidade média a baixa, arredondamento angular a subangular com aproximadamente 90% de quartzo, 9% de feldspatos e 1 % de opacos, na sua maioria cristais de turmalina (**Figura 6a**).

A areia foi lavada com HCl diluída em água para eliminação das impurezas como oxihidróxidos de ferro e alumínio adsorvidos em superfície (**Figura 6 (b)**).

Figura 6 – (a) areia antes e (b) depois da lavagem com HCl e água.

2.3 – Solo Natural

2.3.1 - Caracterização da Área de Origem do Solo

A área de origem do solo de estudo está localizada na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), no Município de Guarulhos, na proximidade das Rodovias Presidente Dutra (BR 116) e Fernão Dias (BR 381).

De acordo com o mapa de macrozoneamento da cidade de Guarulhos, a área de estudo está situada numa Macrozona de Dinamização Econômica e Urbana, em local de ocupação mista, intensamente ocupada com presença de instalações residenciais, comerciais, industriais etc., além da presença de corpos d'água (GUARULHOS, 2008).

O solo utilizado para os experimentos foi obtido na área da borda de rochas granitóides predominantemente orientadas ou foliadas com a Bacia de São Paulo (**Figura 7**). Os granitóides juntamente com outras rochas cristalinas tais como as rochas

metamórficas de idade Proterozóico, formadas por xistos, filitos, migmatitos, gnaisses, migmatitos, quartzitos, metassiltitos, anfibolitos e rochas calciossilicatadas fazem parte do embasamento da Bacia Sedimentar de São Paulo.

Figura 7 – Mapa Geológico da área de estudo (Plano da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, 2009).

Nos testemunhos de sondagens realizados na área de estudos foram encontrados quartzo, feldspatos e minerais máficos alterados com estruturas da rocha original. Na

Figura 8 tem-se fotografias dos testemunhos de sondagem de profundidade 12,50 m (A) e 13,00 m (B).

Figura 8 – Testemunhos de sondagens da área de estudo com minerais alterados de rocha granitóide foliada de porção félsica (A) e máfica (B).

O processo de formação de solos em regiões tropicais úmidas é predominantemente químico. A água ataca os minerais primários das rochas modificando-os para outros minerais, tais como caulinita, illita, vermiculita, etc.

O mapa pedológico do Estado de São Paulo (2000) identifica a região sudoeste do Município de Guarulhos como argissolo. O Instituto Agrônomo (IAC) define argissolos como solos minerais com nítida diferenciação entre as camadas ou horizontes, reconhecida em campo especialmente pelo aumento nos teores de argila em profundidades. (<http://www.iac.sp.gov.br/solosp/pdf/Argissolos.pdf>) (Acesso junho de 2016).

No mapa geomorfológico do Estado de São Paulo (Ross, 1997) a área é interpretada como sendo um relevo denudacionais, isto é, são basicamente morros médios e altos

com topo convexo, pertencentes a uma unidade que na classificação Morfoestrutural é nomeado de Planalto Paulistano/Alto Tietê.

Em consequência do tipo litológico e da camada pedológica a hidrogeologia local na área de estudo encontram-se dois tipos de aquíferos: aquífero livre, de menor profundidade, associado a solos de alteração e aquífero confinado, associado a falhas e fraturas das unidades que incluem rochas granitóides.

2.3.2 – Caracterização do Solo

Os solos utilizados para os experimentos com solo natural (ESN) e solos natural contaminado (ESNC) foram obtidos em uma área onde se localiza uma indústria que apresenta sérios problemas de contaminação por cobre. Nela foi executada uma sondagem para identificar as condições do subsolo e coletar amostras de solo. A 4 metros de profundidade foi coletada amostra de solo que representa o solo natural sem contaminação e, identificada como A4. Na mesma perfuração, foi coletada outra amostra de solo, identificada como A12, na franja capilar, região que se encontra contaminada por íons de cobre (II). A amostra A4 foi utilizada no experimento ESN e a amostra A12 no experimento ESNC.

A perfuração para a coleta foi efetuada com auxílio de perfuratriz Geoprobe (Figura 9), com método “direct push” para retirada de amostras com liners. A descrição do perfil de sondagem está apresentada na **Tabela 1**:

Figura 9 – Execução de sondagem com perfuratriz Geoprobe.

Tabela 1 – Perfil de sondagem da área contaminada.

Profundidade (m)	Material
0,0 – 0,3	Concreto.
0,3 – 6,0	Argila arenosa. Solo vermelho pouco plástico, pouco compacto e pouca umidade (4,00m – A4).
6,0 – 6,5	Areia argilosa. Com diferença de cor, a porção arenosa é branca e a porção argilosa vermelha. Pouca umidade.
5,0 – 9,0	Argila arenosa. Marrom vermelho – Variegado (branco, amarelo, laranja, vermelho). Em 8,5m identificou-se presença de seixos de quartzo. Pouco úmido.
9,0 – 13,0	Silte areno-argiloso. Cor variegada (roxo, branco, bege, marrom). Com grânulos de quartzo vermelho-laranja e porções brancas de feldspato e mica. Moderadamente plástico. Franja capilar em 12,0 m. (12,00 – A12).
13,0 – 16,0	Silte arenoso. Vermelho, branco, preto e amarelo, moderadamente plástico. Presença de fragmentos de quartzo. Saturado.
16,0 – 21,5	Areia siltosa. Cor variegada (bege, ocre, cinza-esverdeada). Com muita mica (cinza-esverdeada, preto), quartzo e feldspato alterado (branco). Pouco plástico. Saturado.

Tratamentos Laboratoriais

As amostras A4 e A12 foram levadas para o Laboratório de Hidrogeoquímica III do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS), separadas, secas, pesadas e encaminhadas para caracterização textural, análise mineralógica, análise química, pH e capacidade de troca catiônica.

Caracterização Textural

A análise granulométrica do solo foi realizada pelos Métodos de Peneiramento e Pipeta de Robson no Laboratório de Geoquímica – GSA/IGc-USP. Os resultados encontram-se na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Análise granulométrica das amostras A4 e A12.

Granulação Amostra	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
A4	44,40	3,10	52,50
A12	27,40	52,40	20,20

Os resultados granulométricos foram projetados no diagrama triangular de Sheppard e classificados como argila arenosa (A4) e silte arenoso (A12) (**Figura 10**).

Figura 10 – A Projeção da granulometria do solo utilizado nos experimentos em Diagrama Triangular de Shepard, de 1954, classifica como argila arenosa (A4) e silte arenoso (A12).

Análise Mineralógica

A composição mineralógica do solo foi determinada por Difração de Raios X. Os difratogramas variaram de 2 a 65 graus, passo 0,05° e contagem de 1,0 passo/seg (Figura 11).

Figura 11 – Resultados representativas de Difração de Raios X das amostras A4 e A12 respectivamente.

Os resultados indicam caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) como argila predominante nas amostras de solo.

Análises Químicas

A composição química do solo foi determinada por Fluorescência de Raios X no Laboratório de Química - GMG/IGc-USP, (**Tabelas 3 e 4**).

Tabela 3 - Resultado da composição das amostras A6 e A12 – elementos maiores.

Elementos (%) Amostras	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
A4	79,28	0,66	10,38	3,24	0,01	< 0,01	0,10	< 0,02	0,08	0,04
A12	54,64	1,20	26,10	6,51	0,08	0,25	0,04	< 0,02	1,07	0,12

Tabela 4 – Concentração de cobre nas amostras A6 e A12.

Amostras	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	La	Nb	Nd	Ni	Pb	Rb	Sc	Sr
	(mg kg ⁻¹)													
A4	65	51	7	64	14	30	<28	28	18	9	39	<3	<14	25
A12	492	381	26	30	311	35	110	26	66	44	44	71	<14	103

O pH e a Capacidade de Troca Catiônica

As determinações de pH e da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo foram realizadas no Laboratório de Fertilidade dos Solos – ESALQ, Piracicaba – SP e apresentadas na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Resultados de ΔpH , matéria orgânica e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo.

Amostras	pH			M.O. Titulação	CTC
	pH KCl	pH H ₂ O	Δ pH KCl – H ₂ O	g.kg. ⁻¹	mmolc.kg. ⁻¹
A4	6,9	6,9	0,0	7	61,2
A12	4,2	4,3	-0,1	2	43,0

T = CTC a pH 7 / t = CTC específica, m = % de saturação por Al, SB = % de saturação por bases.

2.4 - Separadores de Fases

Os separadores de fases têm por finalidade impedir o contato eletrodo/substrato. Os separadores utilizados nos experimentos foram construídos com material plástico, acrílico ou polipropileno, perfurados com furos de 0,50 mm, dimensão adequada para a passagem de solução e retenção dos grãos de areia (**Figura 12a**). Para os experimentos que utilizaram como substrato sólido caulim ou solo natural os separadores utilizados foram cartuchos para extratores do tipo Soxhlet (**Figura 12b**) fabricado com celulose.

Figura 12 – Separadores de fases de acrílico perfurado para areia (a) e cartucho do tipo soxhlet para substrato argiloso (b).

2.5 - Solução de Íons Cobre (II)

Nos experimentos deste trabalho, devido às suas características contaminantes, toxicológicas e químicas, foram utilizados íons cobre (II) como agente contaminante.

O cobre (II) utilizado neste experimento foi preparado a partir do sulfato penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em grau analítico (**Tabela 6**). A escolha desse sal foi devido a sua solubilidade e o seu ânion ser praticamente inerte às reações de eletrólise devido ao seu grau máximo de oxidação.

Tabela 6 – Composição química do sulfato de cobre pentahidratado utilizado nos experimentos (fornecido pelo fabricante).

Parâmetros	(%)
Pureza	99,0 – 100,5
Material insolúvel	$\leq 0,005$
Cloreto	$\leq 0,0005$
Nitrogênio total	$\leq 0,001$
Cálcio	$\leq 0,005$
Ferro	$\leq 0,003$
Potássio	$\leq 0,001$
Sódio	$\leq 0,005$
Níquel	$\leq 0,005$
Chumbo	$\leq 0,005$
Zinco	$\leq 0,03$

Levando em consideração a concentração máxima de cobre total em solos do Estado de São Paulo apresentado por Valadares (1975) ($389,2 \text{ mg Kg}^{-1}$), a concentração de cobre para água subterrânea regulamentada pela CETESB (2014) de $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ e, a

concentração de 2000,00 mg L⁻¹ encontrada em situação real de contaminação de água subterrânea foi adotada a concentração de 200 mg L⁻¹ de cobre (II) para os experimentos.

Foi escolhido o ácido acético como agente acidificante pois se trata de um ácido orgânico de fácil degradação em meios naturais.

2.6 - Eletrodos

Eletrodos são condutores de elétrons nos quais ocorrem transferências de massa associadas à corrente elétrica e têm como função fornecer ou remover elétrons.

Nos eletrodos metálicos os átomos possuem elétrons da camada de valência ligados aos núcleos através de forças muito fracas que permitem a esses elétrons movimentarem-se livremente, permitindo a transmissão da corrente elétrica dos metais e a formação de íons positivos. Assim, os metais apresentam um conjunto de cátions e átomos neutros imóveis ligados por uma nuvem de elétrons.

O grafite apresenta menor condutividade que os metais mais nobres que o hidrogênio, o que acarreta menor transferência de elétrons e reações eletroquímicas mais lentas em sua superfície (BAIO; RAMOS; CAVALHEIRO, 2004).

Muitos metais, por serem bons condutores de eletricidade, podem ser utilizados como eletrodos. Os ativos, no entanto, podem sofrer no ânodo reações de oxidação.

Foram testados como eletrodo materiais como cobre, ferro, aço e grafite. Os eletrodos de grafite para o ânodo e aço para o cátodo apresentaram-se mais adequados.

Como mencionado, a geometria do eletrodo interfere no processo eletrolítico em que na maior área superficial tem-se maior eficiência no processo eletrolítico. Além da área de superfície, a geometria do eletrodo determina as linhas do campo elétrico e a direção do fluxo de íons na remediação eletrocinética.

2.7 - Fonte de Energia Elétrica

Toda a rede de energia elétrica é alimentada sob a forma de tensão alternada. Essa tensão da rede também chamada de Corrente Alternada oscila invertendo a sua polaridade em intervalos de tempo de 60 ciclos por segundo (60 Hz).

Os experimentos de remediação eletrocinética precisam de energia elétrica constante sem a inversão de polaridade, daí a necessidade de utilizar uma fonte de corrente contínua. Basicamente, a fonte de corrente contínua possui duas funções: a primeira é transformar a corrente alternada da rede elétrica em corrente contínua, a segunda é regularizar a tensão conforme a necessidade de uso e cada equipamento. Ela tem a capacidade máxima de tensão e corrente contínua de saída especificada pelo método de fabricação. Em caso de fontes comerciais, as especificações são fornecidas pelo fabricante.

As características da energia elétrica utilizada em processos eletrolíticos afetam a deposição de metais (TRIACA; ARVIA, 1990) e, portanto, é importante que a energia utilizada nos experimentos seja de boa qualidade. O equipamento utilizado nos experimentos foi da marca Tektronix PWS 2326 com tensão máxima de saída de 32 V e corrente máxima de 6 A (**Figura 13**).

Figura 13 – Fonte de corrente contínua com tensão variável de 0 a 32 V e 0 a 6 A.

3 – OBJETIVOS

Determinar por meio de experimentos em bancada e em campo, os principais parâmetros empregados em processos de remediação eletrocinética utilizando substratos sólidos de diversas naturezas.

Estudar, para emprego na eletrólise, as propriedades dos eletrodos quanto à sua constituição, sua área útil e dimensões.

Testar os eletrodos mais adequados para eletrodeposição catódica dos íons Cu^{2+} aqui representando os metais pesados.

Aplicar em trabalhos de campo em áreas contaminadas os parâmetros determinados em bancada.

Contribuir para o aprimoramento das atuais técnicas de remediação eletrocinética.

4 - REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA - EXPERIMENTOS

4.1 - EXPERIMENTOS EM SOLUÇÃO

4.1.1 - Concentração Adequada de Ácido Acético - Experimento A

A diminuição do pH melhora a condutividade elétrica das soluções facilitando os processos eletrolíticos. Nos experimentos A, estudou-se a deposição dos íons cobre (II) em diferentes condições de pH usando ácido acético com várias concentrações.

Em todos os experimentos utilizou-se como parâmetro de concentração de cobre (II) 200 mg L^{-1} correspondente ao limite de orientação CETESB (2014).

Em 5 béqueres de 250 mL foram adicionados 200,00 mL da solução de Cu^{2+} .

Utilizaram-se como eletrodos barras de grafite com 10,00 cm de comprimento, 1,00 cm de diâmetro espaçados entre si 4,00 cm. Os eletrodos foram imersos 5,00 cm na solução e ligados a uma fonte de corrente contínua com tensão de 5,00 Volts por 60 minutos.

Na **Figura 14** tem-se um esquema do Experimento A. Em cada béquer foram adicionadas concentrações variadas de ácido acético (HAc), exceto no béquer 1 contendo água, que foi tomado como referência (branco). Na **Tabela 7** a relação de identificação dos béqueres com teor de HAc em porcentagem e molaridade.

Tabela 7 – Identificação dos béqueres com o teor de ácido acético em porcentagem e molaridade.

Béquer	1	2	3	4	5
[HAc] (%)	0,00	1,00	3,00	5,00	10,00
[HAc] (M)	0,000	0,175	0,525	0,875	1,746

Figura 14 – Esquema dos sistemas montados para determinação da concentração ideal de HAc nos processos eletrolíticos deste trabalho.

Uma vez terminados os experimentos os eletrodos foram tratados com solução nítrica (8M) e as soluções enviadas para análises químicas. Na **Tabela 8** são apresentados os valores de pH e da concentração de Cu^{2+} nos experimentos A.

Tabela 8 – Resultados de pH e das análises de cobre depositado no cátodo no Experimento A.

Experiência	HAc (%)	pH	$[\text{Cu}^{2+}]$ (mg)
A0	0,00	4,80	1,78
A1	1,00	2,91	5,01
A2	3,00	2,48	5,01
A3	5,00	2,27	5,54
A4	10,00	1,55	6,24

A projeção dos teores de Cu^{2+} em função da concentração de HAc bem como o coeficiente de correlação (r), encontram-se na **Figura 15**. Lembrar que o coeficiente de correlação é adimensional e corresponde a medida do grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas.

Figura 15 – Projeção dos resultados da extração nítrica do cobre depositado no cátodo ($r = -0,83$).

Na **Figura 15** tem-se a projeção da concentração Cu^{2+} em função de pH da solução e a linha de tendência onde quanto menor o pH maior a deposição de cobre no cátodo. O coeficiente de correlação calculado entre a deposição de cobre e pH da solução é de $-0,83$ considerada forte. Embora em ambiente de menor pH apresentar melhores resultados de deposição de cobre, foi adotado o teor de 5% de HAc (pH 2,30) para os próximos experimentos, pois concentrações maiores de HAc dificultariam a sua aplicação em situações reais de descontaminação.

4.1.2 - Determinação da Área Útil dos Cátodos - Experimento B

Este experimento teve por finalidade estudar a influência da área útil do cátodo (grafite) na deposição de cobre metálico.

Foram utilizados quatro béqueres e em cada um foram adicionados 200,00 mL de solução de cobre (II) ($200,00 \text{ mg L}^{-1}$) e HAc 5% (0,873 M). Em todos os béqueres foi aplicada uma tensão de 5,00 Volts por um período de 60 minutos.

Na **Figura 16** tem-se um esquema do Experimento B. Os experimentos possuem as mesmas características descritas em A, exceto o comprimento do cátodo mergulhado. Assim, no béquer 1 o cátodo foi mergulhado 1 cm; 3 cm no béquer 2; 4 cm no béquer 3; e, por fim, 5 cm no béquer 4. Todos os ânodos foram imersos 5 cm na solução.

Figura 16 – Experimento B com os mesmos parâmetros experimentais de A, utilizando cátodos com diferentes comprimentos.

Os dados do Experimento B encontram-se na **Tabela 9**.

Tabela 9 – Dados do experimento B. Área útil mais adequada do cátodo para os experimentos.

Parâmetros	Valores
Volume da solução	200,00 mL
[Cu ²⁺]	200,00 mg L ⁻¹
[HAc]	5 %
Dist. eletrodos	4,00 cm
Cátodo imerso	1,00 cm, 3,00 cm, 4,00 cm, 5,00 cm
Tensão	5,00 V
Tempo	60 min

As áreas úteis correspondentes aos cátodos utilizados estão apresentadas na **Tabela 10**.

Tabela 10 – Áreas úteis dos cátodos utilizados no experimento B.

Béquer	Comprimentos dos cátodos imersos (cm)	Área útil do cátodo (cm ²)
1	2,00	7,07
2	3,00	10,20
3	4,00	13,34
4	5,00	16,48

Após os experimentos o cobre metálico depositado nos cátodos foi extraído com HNO₃ e a solução destinada às análises químicas (**Tabela 11**). As projeções das concentrações em função do comprimento dos eletrodos imersos encontram-se na **Figura 17**.

Tabela 11 – A análise química dos íons cobre (II) -
Experimento B.

Amostra	Cu depositado (mg)
B1	4,40
B2	4,88
B3	6,01
B4	7,60

Figura 17 – Resultado da extração nítrica do cobre depositado em função da área exposta dos eletrodos ($r = 0,97$).

A projeção dos resultados do Experimento B apresentam uma forte correlação ($r = 0,97$) entre a área útil do cátodo e a quantidade de cobre depositado, ou seja, quanto maior a área do cátodo em contato com solução, maior é a massa de cobre metálico depositado (linha de tendência).

4.1.3 - Determinação da Área Útil dos Ânodos - Experimento C

Foram utilizados quatro béqueres contendo 200 mL de solução 200 mg L⁻¹ de cobre e ácido acético na concentração definida no Experimento A. Nas experiências foram aplicadas tensão de 5,00 Volts e duração de 60 minutos.

Na **Figura 18** tem-se representado, de forma esquemática, o Experimento C. Os quatro experimentos possuem configurações idênticas ao experimento B, exceto no comprimento submerso dos ânodos.

Figura 18 – Esquema do experimento C com diferentes comprimentos de ânodo.

As áreas úteis correspondentes aos ânodos estão apresentadas na **Tabela 12**.

Tabela 12 – As áreas úteis dos ânodos utilizados no experimento C.

Béquer	Comprimento do ânodo imerso (cm)	Área útil do ânodo (cm ²)
1	2,00	7,07
2	3,00	10,20
3	4,00	13,34
4	5,00	16,48

Os dados e os parâmetros do experimento C são apresentados na **Tabela 13**.

Tabela 13 – Dados do experimento C para a determinação da área útil do ânodo na deposição de cobre no cátodo.

Parâmetros	Valores
Volume da solução	200,00 mL
Concentração	200,00 mg L ⁻¹
[HAc]	5%
Dist. eletrodos	4,00 cm
Ânodo imerso	1,00 cm, 3,00 cm, 4,00 cm, 5,00 cm
Tensão	5,00 V
Tempo	60 min

Após os experimentos os cátodos foram tratados com ácido nítrico e todo o cobre metálico do cátodo foi dissolvido. As soluções foram enviadas para as análises químicas e os resultados analíticos, assim como os teores de Cu (II) são apresentados na **Tabela 14**. No gráfico da **Figura 19** tem-se a projeção de cobre depositado em função da área imersa do ânodo.

Tabela 14 – Resultados das análises de cobre com ânodos imersos em diferentes profundidades.

Amostras	Cu depositado (mg)
C1 (2 cm)	6,54
C2 (3cm)	5,95
C3 (4 cm)	5,06
C4 (5cm)	4,68

Figura 19 – Gráfico da extração nítrica do cobre depositado no cátodo em função da área do ânodo. O coeficiente de correlação é de r é de 0,99.

Os resultados do experimento C apresentaram forte correlação entre a área útil do ânodo e a deposição de cobre no cátodo. Os valores de deposição obtidos neste experimento foram muito semelhantes com os valores obtidos no experimento do cátodo imerso, o que demonstra que a área disponível para reação de oxidação no ânodo é tão importante quanto a área de deposição de cobre metálico na reação de redução no cátodo.

4.1.4 - Determinação da Distância Ideal Entre os Eletrodos -

Experimento D

O Experimento teve por finalidade estudar a influência da distância entre os eletrodos na deposição de cobre metálico.

Foram utilizados quatro béqueres e em cada um foram adicionados 200,00 mL de solução de cobre (II) ($200,00 \text{ mg L}^{-1}$) e HAc 5% (0,873 M). Em todos os béqueres foi aplicada uma tensão de 5,00 Volts por um período de 60 minutos.

Na **Figura 20** tem-se um esquema do Experimento D. Os experimentos possuem as mesmas características descritas em A, exceto a distância entre os eletrodos (**Tabela 15**). As distâncias entre os eletrodos foram: béquer 1 separados por 1 cm; béquer 2 por 3 cm; béquer 3 por 4 cm; e béquer 4 por 5 cm.

Figura 20 – Experimento D com diferentes distâncias entre os eletrodos.

Tabela 15 – Parâmetros utilizados nos experimentos D para análise da melhor distância entre os eletrodos.

Parâmetros	Valores
Volume da solução	200,00 mL
Concentração	200,00 mg L ⁻¹
[HAc]	0,873 M
Eletrodo	Grafite
Distâncias eletrodos	1,00 cm, 3,00 cm, 4,00 cm e 5,00 cm
Eletrodos imersos	5,00 cm
Tensão	5,00 V
Tempo	60 min

Como nos experimentos anteriores, os cátodos foram tratados com ácido nítrico e todo o cobre metálico do cátodo foi dissolvido. As soluções foram enviadas para as análises químicas e os resultados analíticos, assim como os teores de Cu (II) são apresentados na **Tabela 16**. No gráfico da **Figura 21** tem-se a projeção de cobre depositado em função da distância entre os eletrodos.

Tabela 16 – Resultados analíticos do cobre do Experimento D-variação da concentração em função da distância entre os eletrodos.

Amostra	Distância (cm)	Cu depositado (mg)
D1	1,00	10,13
D2	3,00	7,94
D3	4,00	5,20
D4	5,00	4,08

Figura 21 – Resultado da extração nítrica do cobre depositado no cátodo em função da distância entre os eletrodos ($r = -0,98$).

Os resultados das análises químicas das extrações do cobre (II), para essas condições experimentais, demonstram que a distância entre os eletrodos afetam negativamente constante de $1,47 \text{ mg cm}^{-1}$.

4.2 - pH e Eh em função do tempo

Estes experimentos tiveram como objetivo principal analisar o desenvolvimento de pH e Eh em função do tempo e, também foi analisado a distribuição dos íons cobre na célula eletrocinética em testes eletrolíticos utilizando o substrato sólido areia saturada com solução cobre (II).

4.2.1 - Experimento EpE 1

Nos processos eletrolíticos utilizando tensão ao redor de 30 V e soluções com concentração de Cu^{2+} de 200 mg L^{-1} os valores de pH e Eh responderam aos ensaios

muito rapidamente não permitindo que se determinasse a variação desses parâmetros em função do tempo. Assim, obtiveram-se bons resultados em testes nos quais se utilizou, por um período de 11 dias, concentração de cobre (II) de $10,00 \text{ mg L}^{-1}$, tensão de $2,00 \text{ V}$ e medidas diárias de pH e Eh.

A célula eletrocinética utilizada foi a de plástico transparente, inerte, de formato paralelepipedal ($25 \text{ cm} \times 12 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$). Utilizou-se $3.141,00 \text{ g}$ de areia quartzosa e, em cada eletrodo, instalaram-se, como separador de fases, cartuchos de extrator do tipo soxhlet. Na **Figura 22** tem-se a foto dos equipamentos utilizados.

Figura 22 - Equipamentos utilizados nos experimentos EPE 1 e 2. Célula eletrolítica (a) eletrodos e separadores de fases (b) multímetro (c) e fonte de alimentação DC (d).

Resultados

Na **Tabela 17** são apresentados os valores das medidas diárias de pH-Eh no ânodo e cátodo.

Tabela 17 – Resultados de pH e Eh da Experiência EPE 1.

tempo (dias)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	pH										
ânodo	5,95	5,88	5,72	5,93	5,52	5,32	4,95	4,70	5,44	5,53	5,79
cátodo	6,02	5,73	5,81	6,05	6,31	6,52	6,90	6,85	6,81	7,15	6,96
	Eh (mV)										
ânodo	66	72	79	69	84	106	127	130	86	80	66
cátodo	65	80	77	65	41	30	14	6	-4	-14	-3

A representação gráfica dos valores de pH e Eh encontram-se na **Figura 23**.

Figura 23 – Representação gráfica das medidas de pH (A) e Eh (B) da Experiência EPE 1. Em vermelho tem-se os dados do ânodo e em azul do cátodo. Nas figuras estão apresentadas as linhas de tendências dos pH's e Eh's.

Observa-se, pelas linhas de tendência, que os dados de pH no ânodo e no cátodo possuem comportamentos antagônicos, isto é, enquanto no ânodo o pH torna-se ácido com o tempo, no cátodo ele se torna básico. Verifica-se que a taxa de evolução do cátodo é maior do que do ânodo, ou seja, a solução na célula torna-se gradativamente alcalina.

Em ambos os gráficos (**Figura 23**) observa-se que as medidas no ânodo apresentam-se mais dispersas em relação ao cátodo. Interpreta-se essa oscilação como consequência da formação de gás oxigênio no processo de eletrólise da hidroxila e, a superfície do eletrodo é coberta pelas bolhas de gás, dificultando a passagem de corrente elétrica para os ânions da solução.

4.2.2 - Experimento EPE 2

No **Experimento EPE 2** foram utilizados os mesmos equipamentos da Experiência EPE 1, contudo, neste caso os parâmetros tensão, tempo de duração e concentração do cobre (II) foram aumentados, a fim de comparar o desenvolvimento de pH e Eh com experimento anterior. Adicionalmente, neste experimento, analisou-se a distribuição do cobre (II) na célula eletrocinética após a eletrólise. Os parâmetros utilizados na **Experiência EPE 2** encontram-se na **Tabela 18**.

Tabela 18 – Parâmetros do Experimento EPE 2.

Parâmetros	Tensão (V)	Concentração (mg L ⁻¹)	Tempo de Operação (h)	Massa da Fase Sólida (g)	Volume de Solução (L)	Distância entre os eletrodos (cm)	Volume da Célula Eletrocinética (L)
Valores	10,00	20,00	552	3881,00	1,40	20,00	3,00

Para determinar o teor de cobre (II) ao longo da célula eletrocinética no final da experiência, a cela eletrolítica foi congelada em freezer a -14° C e fatiada em sete porções iguais. O material de cada fatia foi então mantido em estufa, pesado quantitativamente e, por fim, efetuou-se extrações nítricas para determinar quimicamente a distribuição do cobre na célula eletrocinética.

Resultados

Na **Tabela 19** são apresentados os dados da **Experiência EPE 2** com os resultados de Eh e pH do ânodo e cátodo, ao longo de 23 dias.

Tabela 19 – Dados de pH e Eh da Experiência EPE 2.

t (dias)	1	2	3	4	5
	pH				
cátodo	5,44	8,19	9,13	10,32	9,80
ânodo	5,44	5,50	4,63	4,70	4,23
	Eh (mV)				
cátodo	85	-73	-126	-196	-165
ânodo	85	87	134	127	152

t (dias)	6	7	8	9	10
	pH				
cátodo	10,1	10,26	10,41	10,57	10,32
ânodo	4,33	4,36	4,01	6,20	5,23
	Eh (mV)				
cátodo	-178	-199	-201	-208	-196
ânodo	157	163	167	52	104

t (dias)	11	12	13	14	15
	pH				
cátodo	10,60	10,27	10,33	10,57	10,56
ânodo	5,65	6,00	5,99	6,08	5,47
	Eh (mV)				
cátodo	-211	-193	-197	-207	-210
ânodo	78	62	68	56	90

t (dias)	16	17	18	19	20
	pH				
cátodo	10,40	10,31	10,26	8,89	9,01
ânodo	6,78	7,04	6,61	5,25	5,95
	Eh (mV)				
cátodo	-198	-193	-192	-106	-133
ânodo	25	14	26	109	74

t (dias)	21	22	23
	pH		
cátodo	9,17	10,67	10,68
ânodo	5,90	5,35	6,05
	Eh (mV)		
cátodo	-129	-214	-215
ânodo	63	96	57

A representação gráfica dos resultados de pH encontra-se na **Figura 24**.

Figura 24 – Representação gráfica das medidas de pH (A) e Eh (B) da Experiências EPE 2. Em vermelho estão representados os dados do ânodo e em azul do cátodo. Nas figuras estão também apresentadas as linhas de tendências dos pH's e Eh's.

O aumento da tensão aplicada repercutiu em algumas diferenças entre os resultados dos experimentos. Neste experimento com 10,00 V, conforme as expectativas, os valores de pH e Eh aumentaram consideravelmente no cátodo em relação ao experimento anterior com 2,00 V. Mas este padrão não ocorreu no ânodo. No ânodo a tendência foi de manter-se próximos aos valores de pH e Eh anteriores ao início do experimento. Interpreta-se essa oscilação como consequência da formação de gás oxigênio no processo de eletrólise da hidroxila, onde a superfície do eletrodo é coberta

pelas bolhas de gás, dificultando a passagem de corrente elétrica para os ânions da solução.

Os ânions OH^- são repelidos do cátodo, devido as suas cargas elétricas e migram em direção ao ânodo. Da mesma forma, os cátions migram no sentido do cátodo e, em algum ponto dessa trajetória, os ânions OH^- e os cátions H^+ se encontram, reagindo e formando H_2O como resultado. Em consequência, o pH da solução se torna mais próximo do neutro. Quando no eletrodo ânodo é produzido menor quantidade de H^+ , devido à formação de gás oxigênio, ocorre um desequilíbrio no sistema, com predominância da formação de OH^- no cátodo tornando a solução da célula eletrocinética alcalina.

Na **Tabela 20** têm-se os resultados analíticos do cobre (II) das sete fatias da célula eletrocinética da região anódica (1) até a região catódica (7).

Tabela 20 - Resultado das extrações das fatias da célula eletrocinética após o experimento.

Fatias	1	2	3	4	5	6	7
Cu^{2+} (%)	2,25%	8,73%	3,88%	2,65%	8,17%	31,96%	42,36%

Na **Figura 25** tem-se o gráfico dos resultados de Cu da extração ácida da região anódica (1) até a região catódica (7).

Figura 25 - Resultados da extração das fatias da célula eletrocinética da Experiência EPE 2.

Os resultados das extrações ácidas (**Figura 25**) indicam que os íons cobre (II), distribuídos homogeneamente na célula eletrocinética, foram mobilizados concentrando na região catódica. A mobilização dos íons cobre (II) não dependeu das reações de redução no cátodo, pois não houve formação de cobre metálico. Estes resultados mostram que a mobilização dos íons no interior da célula eletrocinética não depende exclusivamente das reações de oxirredução. Além das reações de oxirredução, o transporte dos íons também depende das características do campo elétrico utilizado.

4.3 - Distribuição Espacial de pH, Eh e Cu – Experimento DE

Este experimento teve como objetivo analisar as distribuições espaciais de pH, Eh e concentração de íons cobre (II) em teste eletrolítico utilizando substrato sólido areia saturada com solução cobre (II).

A célula eletrocinética utilizada foi a de plástico, inerte, de formato paralelepipedal (40,00 cm x 35,00 cm x 10,00 cm). Utilizaram-se 5000,00 g de areia

quartzosa, 1300,00 mL de solução de íons cobre (II) 200,00 mg L⁻¹ e HAc 5%. Os valores de pH e Eh da solução foram 2,42 e 261 mV, respectivamente. Foram utilizados separadores de fases tubos de polipropileno perfurados. Como ânodo, os eletrodos foram de grafite e como cátodo aço inox instalados distantes 15,00 cm entre si. A temperatura do experimento estava em torno de 24° C e a tensão aplicada foi de 30,00 V por um período de 400 minutos. Na **Figura 26** tem-se a foto dos equipamentos utilizados.

Figura 26 - Foto dos equipamentos utilizados no experimento: célula eletrolítica (a), eletrodos (b), separadores de fases (c), fonte de alimentação DC (d) e peagmetro (e).

A célula eletrocinética foi separada em 9 regiões e, em cada uma delas foram instalados separadores de fases para realização de leituras de pH, Eh e coleta de solução para análise de Cu²⁺ (**Figura 27A e 27B**).

Figura 27 - Figura esquemática da célula com as identificações das 9 regiões (A). Foto da célula com os separadores de fases em 9 regiões e nos eletrodos (B).

No final do experimento foram realizadas medidas de pH, Eh e coletas de amostras da solução para análise química.

Resultados

Na **Tabela 21** são apresentados os valores das medidas de pH e Eh no cátodo.

Tabela 21 – Resultados de pH, Eh e íons cobre (II) da Experiência DE.

Regiões Parâmetros	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	2,38	2,14	2,15	1,98	2,10	2,17	2,14	2,16	2,21
Eh	258	257	258	265	260	251	258	257	258
[Cu ²⁺] (mg L ⁻¹)	188,00	187,00	179,60	194,00	187,60	178,60	185,60	189,60	181,60

Após o tempo de eletrólise, distribuem-se os resultados de pH, Eh e concentração de íons cobre (II) na célula eletrocinética em mapas de isovalores e relevo, utilizando-se o software de modelagem Surfer 8 da empresa Golden Software. Os mapas de isovalores e de relevo encontram-se representados na **Figura 28 A e B** para pH, **29 A e B** para Eh e na **Figura 30 A e B** para as concentrações de Cu²⁺.

Figura 28 – Mapas de isovalores (A) e de relevo (B) de pH.

Figura 29 – Mapas de isovalores (A) e de relevo (B) de Eh.

Figura 30 – Mapas de isovalores (A) e de relevo (B) de concentrações de Cu²⁺.

Nos mapas de pH, Eh e concentração de íons cobre (II) é possível observar a configuração radial das linhas de isovalores, que acompanham as configurações das linhas de força do campo elétrico produzidos pelos eletrodos. As reações que envolvem a diminuição do pH no ânodo estão relacionadas às reações de oxidação da hidroxila da água que liberam O^2 para atmosfera e íons H^+ para a solução diminuindo o pH. Os íons H^+ são formados e repelidos pelo ânodo e, devido à sua carga, migram acompanhando a forma do campo elétrico para o eletrodo de carga negativa.

No cátodo os íons Cu^{2+} e H^+ competem pelo recebimento de elétrons para redução, que é decidida pela sua concentração na solução e, pela sua capacidade de atração dos elétrons (potencial de oxirredução). O Cu^{2+} terá a preferencia na redução, pois possui o potencial padrão de oxirredução (E^0) de +0,34 V, maior que o íon H^+ ($E^0 = 0,00V$). Entretanto, como o teor dos íons cobre diminui, devido à deposição do cobre metálico, o potencial de oxirredução diminui podendo tornar-se menor que do hidrogênio e, neste caso, pode ocorrer formação e desprendimento de hidrogênio gasoso com diminuição tanto de H^+ como da concentração de Cu^{2+} . A diminuição de H^+ provoca o excedente de hidroxila e resulta no aumento do pH na solução das proximidades do cátodo. Os ânions OH^- são repelidos do cátodo devido as suas cargas elétricas e migram, seguindo as linhas de campo elétrico, em direção ao ânodo.

Entre as trajetórias dos ânions OH^- para o ânodo e dos cátions H^+ para o cátodo, ocorre reação com a formação de H_2O e o pH da solução aproxima-se do neutro. No mapa de isovalores de pH observa-se a zona de reação representada pela linha de valor 2,40, pH da solução no início do experimento.

Os mapas de isovalores de Eh são semelhantes aos de pH, as linhas possuem formato radial que acompanham as configurações do campo elétrico que partem dos eletrodos.

A distribuição dos íons cobre (II) também seguiu a forma de campo elétrico com maiores concentrações nas proximidades do ânodo, onde ocorre pouca influência do campo elétrico de polo negativo. Por meio deste experimento foi possível observar que, utilizando eletrodos cilíndricos, a distribuição dos Cu^{2+} é heterogênea, criando zonas de acúmulo de concentração determinadas pela forma do campo elétrico.

4.4 - Experimentos com Substratos Sólidos – Solos Artificiais e Naturais

4.4.1 - Substratos Sólidos Areia - Experimentos EA

Os experimentos EA (EA-A, EA-B, EA-C, EA-D) tiveram como objetivo principal estudar o comportamento dos íons cobre (II) em diferentes tempos de eletrólise. Nesses trabalhos foram determinados também a variação de pH e de Eh durante a descarga do cobre metálico no polo negativo da célula.

Para as experiências utilizaram-se celas cilíndricas de polipropileno com 18,50 cm de comprimento e 6,50 cm de diâmetro. Em cada célula foram instalados dois separadores de fases (ver Figura 12) afastados 15 cm entre si. Os eletrodos utilizados tiveram a forma de bastões sendo o ânodo de carbono grafite e o cátodo de aço inox. As células foram preenchidas com 800,00 g de areia e saturadas com 235,00 mL de solução de cobre (200 mg L^{-1}) aciduladas com HAc 5% (V/V). A tensão aplicada foi de 30,00 V

o que equivale a 2 V/cm (REDDY; CAMESELLE, 2009). Um esquema da célula eletrocinética montada e seus componentes encontram-se na **Figura 31**.

Figura 31 – Desenhos esquemáticos da célula eletrocinética do experimento EA e seus componentes.

A temperatura média dos experimentos foi de 23° C e os valores de pH e Eh da solução, nas proximidades dos eletrodos, foram respectivamente 2,53 e 251 mV. Os valores finais desses parâmetros são apresentados na **Tabela 22** e a projeção em gráficos na **Figura 32**.

Tabela 22 – pH e Eh medidos no final dos experimentos.

Experimento Parâmetros	EA-A	EA-B	EA-C	EA-D
pH (ânodo)	2,25	2,05	2,02	1,98
pH (cátodo)	2,48	2,52	2,86	2,93
Eh (mV) (ânodo)	269	278	283	293
Eh (mV) (cátodo)	256	250	236	233

O experimento de 50 min foi adotado como EA-A, experimento 150 min EA-B, experimento 400 min EA-C e 900 min como EA-D.

Após o término dos experimentos, para determinar a distribuição dos íons cobre em seu interior, a célula eletrocinética foi congelada a -14° C e fatiadas em três porções correspondentes às regiões do ânodo, mediana e do cátodo. As porções foram pesadas quantitativamente, secas em estufa e homogeneizadas. De cada porção realizaram-se extrações ácidas que foram destinadas as análises químicas. O cobre depositado no cátodo também foi extraído com HNO₃ (1:1) (MARQUES, 2003).

Resultados

Nas **Figuras 32A a 32D** tem-se a projeção de pH e Eh dos experimentos EA-A, EA-B, EA-C e EA-D.

(A)

(B)

(C)

Figura 32 – Gráficos indicando as evoluções de pH e Eh no ânodo (A e B) e no cátodo (C e D) dos experimentos EA-A, EA- B, EA-C e EA-D em função do tempo de duração.

As reações que envolvem a diminuição do pH no ânodo estão relacionadas às reações de oxidação da hidroxila da água que liberam O_2 para atmosfera e íons H^+ para a solução, diminuindo o pH.

No cátodo ocorre uma competição entre os íons Cu^{2+} e H^+ pelo recebimento de elétrons para redução. Esta disputa pela redução é decidida pela capacidade de atrair elétrons dos íons (potencial de oxirredução) e sua concentração. O Cu^{2+} terá a preferência na redução, pois possui o potencial padrão de oxirredução (E^0) de +0,34 V, maior do que o íon H^+ ($E^0 = 0,00V$). Entretanto, como o teor dos íons cobre diminui devido à deposição do cobre metálico, o potencial de oxirredução também diminui podendo tornar-se menor que do hidrogênio. Neste caso, pode ocorrer a formação e o desprendimento de hidrogênio gasoso com diminuição tanto de H^+ como da concentração de Cu^{2+} .

Os resultados das análises químicas das soluções dos experimentos EA divididos em três regiões (anódico, mediano e catódico), assim como a deposição de cobre no cátodo estão apresentados na **Tabela 23**. Os resultados estão na forma de porcentagem em relação às quantidades iniciais de íons cobre (II) utilizados nos experimentos.

Tabela 23 – Resultados das análises químicas de cobre em porcentagem da região do ânodo, região mediana da célula, região do cátodo e cobre depositado no polo negativo.

Exp	EA-A	EA-B	EA-C	EA-D	
Tempo (min)	50	150	400	900	
[Cu] (%)	39,64	45,21	15,21	11,20	ânodo
	38,17	16,17	17,21	11,20	região mediana
	15,04	20,00	23,47	24,31	cátodo
	7,15	18,60	44,11	53,30	cobre depositado

Os resultados das análises químicas dos experimentos EA estão apresentados na forma gráfica nas **Figuras 33**.

Figura 33 – Gráficos da deposição dos íons cobre nos compartimentos anódico, na região mediana, e na zona catódica e da deposição de cobre metálico (EA-D) nos tempos dos experimentos.

Os resultados das extrações do **Experimento EA-A** (50 min) das regiões anódica e mediana apresentaram teores de cobre constantes e indicam que o tempo de eletrólise não foi suficiente para promover a migração dos íons cobre (II).

No **Experimento EA-B** os resultados das extrações apresentaram mobilidade do cobre (II) das regiões mediana e catódica para o eletrodo. Este resultado mostra que a migração do cobre (II) foi mais efetiva do que no experimento com 50 min de eletrólise.

O tempo de eletrólise de 400 min utilizado no **Experimento EA-C** foi suficiente para mobilizar os íons cobre (II) de todas as regiões da célula em direção ao cátodo.

Mas no **Experimento EA-D** que teve melhor eficiência na mobilização dos Cu^{2+} para o cátodo, praticamente metade de todo o cobre presente na célula depositou na forma de cobre metálico no polo negativo.

Para analisar a deposição de cobre metálico no cátodo em função do tempo de eletrólise, os resultados dos quatro experimentos foram projetados em gráfico (**Figura**

34), no qual foram traçadas três linhas de tendências representando diferentes situações de eletrólise.

Figura 34 – Gráfico dos resultados de cobre depositado no cátodo nos experimentos EA em função do tempo. A linha em azul é a projeção de deposição utilizando a equação de Faraday. A reta em laranja é a tendência de deposição considerando os três primeiros experimentos. A vermelha representa a linha de tendência de deposição do cobre metálico no cátodo considerando todos os experimentos.

A primeira situação trata-se da projeção dos valores de deposição em função do tempo em uma situação ideal, utilizando resultados da equação de Faraday (linha azul tracejada). Nesta linha foi projetado o tempo necessário para que todos os íons cobre (II) utilizados nos experimentos sejam reduzidos no cátodo. Considerando que a massa do cobre era de 47,00 mg e a corrente elétrica de 16,00 mA o tempo de eletrólise é 148 minutos.

A segunda situação está representada pela linha de tendência (laranja tracejado) da deposição de cobre em função do tempo considerando apenas os resultados dos três primeiros experimentos. Nesta projeção praticamente linear, todo o cobre seria depositado no cátodo em torno de 850 minutos.

A terceira situação representada pela linha de tendência (vermelho tracejado) da deposição do cobre em função do tempo considerando os resultados dos quatro experimentos. Apesar do **Experimento EA-D** ter o tempo de eletrólise 2,25 vezes maior que o **Experimento EA-C**, na quantidade de cobre metálico depositada nos cátodos de cada um foi muito semelhante. Essa tendência mostra que, nas condições adotadas nestes experimentos, o restante dos íons cobre (II) que permaneceu na célula necessitará de mais tempo eletrólise para ser completamente retirado.

Em continuidade dos experimentos com substrato areia, objetivando estudar o comportamento do Cu^{2+} em elevadas concentrações, foram realizadas as experiências EAC.

Experimentos EAC

Utilizando os mesmos equipamentos do Experimento EA, estudou-se o comportamento dos íons cobre (II) com concentração 2000 mg L^{-1} (dez vezes superior ao do Experimento EA) e também variações de Eh e pH. Os tempos dos experimentos foram de 50 min (EAC-A), 150 min (EAC-B), 400 min (EAC-C) e 900 min (EAC-D).

As células foram preenchidas com 800,00 g de areia, saturadas com 235,00 mL de solução de cobre (2000 mg L^{-1}) e aciduladas com HAc 5% (V/V); a tensão aplicada foi de 30,00 V.

A temperatura média dos experimentos foi de 22° C e os valores de pH e Eh na solução, nas proximidades dos eletrodos, foram respectivamente 2,45 e 271 mV. Os valores finais desses parâmetros são apresentados na **Tabela 24** e as projeções em gráficos na **Figura 35**.

Tabela 24 – pH e Eh medidos no final dos experimentos.

Experimento Parâmetros	EAC-A	EAC-B	EAC-C	EAC-D
pH (ânodo)	2,45	2,45	270	270
pH (cátodo)	1,96	2,46	288	265
Eh (mV) (ânodo)	1,71	2,46	306	261
Eh (mV) (cátodo)	1,72	2,97	342	255

O experimento com 50 min de duração foi denominado de EAC-A; experimento EAC-B 150 min, de EAC-B; com 400 min, EAC-C; com 900 min, de EAC-D.

Após o término dos experimentos, foram executados os mesmos procedimentos do Experimento EA para determinar quimicamente a distribuição dos íons cobre no interior da célula eletrocinética.

Resultados

Nas **Figuras 35A a 35D** tem-se a projeção de pH e Eh dos experimentos EAC-A, EAC-B, EAC-C e EAC-D.

(A)

(B)

(C)

Figura 35 – Gráficos indicando as evoluções de pH e Eh no ânodo (A e B) e no cátodo (C e D) dos experimentos EAC-A, EAC-B, EAC-C e EAC-D em função do tempo de duração.

Os resultados de pH e Eh no ânodo e no cátodo dos experimentos EAC apresentaram semelhanças de comportamento com os resultados do Experimento EA.

Os experimentos com concentração de 2000 mg L^{-1} de íons cobre (II) atingiram resultados de pH e Eh maiores no decorrer dos experimentos do que aquele com 200 mg L^{-1} . Este resultado está relacionado às reações que envolvem a diminuição do pH com aumento de Eh no ânodo e, por outro lado, aumento de pH e diminuição do Eh no cátodo que foram mais intensas neste experimento do que no Experimento EA.

Os resultados das análises químicas das soluções das três regiões (mediana, catódica e anódica) e a deposição de cobre no cátodo estão apresentados na **Tabela 25**. Os resultados estão apresentados na forma de porcentagem em relação às quantidades iniciais de íons cobre (II) utilizados nos experimentos.

Tabela 25 – Resultados das análises químicas de cobre (%) das três regiões da cela e teor de cobre depositado no polo negativo.

Exp	EAC-A	EAC-B	EAC-C	EAC-D	
Tempo (min)	50	150	400	900	
[Cu] (%)	37,53	26,41	13,10	3,77	região anódica
	19,11	20,60	10,86	18,02	região mediana
	32,09	36,18	18,71	23,85	região catódica
	11,27	16,81	57,33	54,35	cobre depositado

Os resultados das análises químicas dos experimentos EAC estão apresentados na forma gráfica nas **Figuras 36**.

Figura 36 – Gráficos representando a deposição dos íons cobre nos compartimentos da cela (regiões anódicas, medianas e zona catódica) e a deposição de cobre metálico dos experimentos EAC nos diferentes tempos dos experimentos.

Os resultados dos experimentos EAC-A e EAC-B foram semelhantes aos resultados dos experimentos EA-A e EA-B. Em EAC-C a mobilização de íons cobre (II) para o cátodo foi significativamente mais alto que no experimento EA-C. Entretanto, o experimento com 900 minutos apresentou resultados semelhantes em ambos os experimentos.

Para analisar a deposição de cobre metálico no cátodo em função do tempo de eletrólise, os resultados dos quatro experimentos foram projetados em gráfico apresentado na **Figura 37**.

Figura 37 – Gráfico do cobre depositado nos cátodos nos experimentos EAC em função do tempo. A linha tracejada representa a tendência de deposição do cobre metálico no cátodo levando em conta todos os experimentos.

Examinando o gráfico da **Figura 37** nota-se que no experimento EAC-D, foi depositado menor quantidade de cobre que no experimento com 400 minutos (EAC-C). Analisando a linha de tendência (tracejada) da deposição do cobre em função do tempo considerando os resultados dos quatro experimentos, interpreta-se que nas condições adotadas cerca de 40% de íons cobre (II) necessitarão de mais tempo de eletrólise para ser completamente retirado.

Considerando que os resultados de deposição de cobre de EAC são semelhantes aos resultados dos experimentos EA, conclui-se que a diferença de concentração entre os experimentos não afetou significativamente os processos de mobilidade e eletrólise.

4.4.2 - Substrato Sólido Caulim - Experimentos EC

Nos experimentos EC estudou-se o comportamento do Cu^{2+} , tendo como substrato caulim/areia em diferentes tempos de eletrólise. Com os mesmos equipamentos utilizados nos experimentos EA as células foram preenchidas com 800,00 g de caulim em mistura com areia na proporção 1:8. A areia foi misturada ao caulim para facilitar a mobilidade iônica do sistema. A proporção 1:8 foi determinada através vários procedimentos. A mistura foi saturada com 200 mL de solução de cobre (II) (200 mg L^{-1}) acidulada com 5% de HAc e aplicou-se uma tensão de 30,00 V.

A temperatura média dos experimentos foi de 23°C e os valores de pH e Eh da solução nas proximidades dos eletrodos, foram respectivamente 2,43 e 261 mV. Os valores finais desses parâmetros são apresentados na **Tabela 26** e as projeções gráficas na **Figura 38**.

Tabela 26 – pH e Eh medidos no final dos experimentos.

Experimento Parâmetros	EC-A	EC-B	EC-C	EC-D
pH (ânodo)	2,04	1,77	1,68	1,66
pH (cátodo)	3,15	3,61	3,72	3,69
Eh (mV) (ânodo)	289	300	308	310
Eh (mV) (cátodo)	223	203	195	193

O experimento de 50 min foi adotado como EC-A, experimento 150 min EC-B, experimento 400 min EC-C e 900 min como EC-D.

Após o término dos experimentos foram executados os mesmos procedimentos de EA na determinação da distribuição dos íons cobre no interior da célula eletrocinética.

Resultados

Nas **Figuras de 38A a 38D** tem-se a projeção de pH e Eh dos experimentos EC-A, EC-B, EC-C e EC-D.

(B)

(C)

Figura 38 – Diagramas indicando as evoluções de pH e Eh no ânodo (A e B) e no cátodo (C e D) dos experimentos A, B, C e D em função do tempo de duração.

Os resultados de pH e Eh nos eletrodos desses quatro experimentos apresentaram semelhanças de comportamento com os resultados do Experimento EA. As diferenças apresentadas entre eles foi que nos testes com caulim os valores dos parâmetros atingiram resultados maiores no decorrer dos experimentos. Isso significa que as reações que envolvem a diminuição do pH com aumento de Eh no ânodo e aumento de pH e diminuição do Eh no cátodo foram mais intensas neste experimento do que em EA. Isso ocorreu provavelmente devido à baixa condutividade hidráulica do caulim em relação à areia. Desta forma, os íons formados nos compartimentos não tiveram tanta facilidade de migração como no experimento EA. A dificuldade de migração dos trabalhos com solo concentrou os íons nos compartimentos e fez com que os valores de pH e Eh atingissem valores maiores que no experimento com areia.

Os resultados das análises químicas das soluções dos experimentos EC, divididos em três regiões (anódica, mediana e catódica), e a deposição de cobre no

cátodo, estão apresentados na **Tabela 27**. Os resultados estão na forma de porcentagem em relação às quantidades iniciais de íons cobre (II) utilizados nos experimentos.

Tabela 27 – Análises químicas de cobre (%) em porcentagem das regiões anódica, mediana, catódica e cobre metálico depositado no cátodo.

Exp	EC-A	EC-B	EC-C	EC-D	
Tempo (min)	50	150	400	900	
[Cu] (%)	31,14	24,06	18,99	6,08	ânodo
	37,26	29,93	24,10	9,60	região mediana
	25,79	29,42	30,42	18,15	cátodo
	5,80	16,60	26,49	66,17	cobre depositado

Os resultados das análises químicas dos experimentos EC estão apresentados na forma gráfica na **Figura 39**.

Figura 39 – Os gráficos apresentam a concentração dos íons cobre nos compartimentos anódico, na região mediana, na zona catódica e da deposição de cobre metálico dos experimentos EC nos tempos dos experimentos.

Os resultados dos experimentos EC-A, EC-B e EC-C apresentaram menores mobilizações de íons cobre para a região catódica e para o cátodo em comparação com os resultados dos experimentos com as mesmas quantidades de tempo utilizando substrato sólido areia. Entretanto, no experimento com 900 minutos (EC-D) obteve-se melhor resultado do que aquele com o mesmo tempo de duração com substrato areia.

Para analisar a deposição de cobre metálico no cátodo em função do tempo de eletrólise, os resultados dos quatro experimentos foram projetados em gráfico (**Figura 40**).

Figura 40 – Gráfico dos resultados de deposição de cobre no cátodo nos experimentos EC em função do tempo. A linha de cor roxa representa tendência de deposição do cobre metálico no cátodo.

A linha de tendência da deposição do cobre em função do tempo, considerando os resultados dos quatro experimentos de forma retilínea que o tempo de 900 minutos, não foi suficiente para definir a estabilização da deposição de cobre nas condições adotadas. Segundo a linha de tendência do Experimento EA a deposição máxima de cobre no cátodo ficou estabelecida em 60%; no experimento com tempo de 900 min atingiu 66,17%, um pouco acima da estimativa para o Experimento EA. O caulim possui intensa influência da ação capilar e, apesar de possuir menor condutividade hidráulica, apresentou maior facilidade de mobilização que no experimento com areia.

4.4.3 - Substrato Sólido Solo Natural - Experimentos ESN

Os experimentos ESN (ESN-A, ESN-B, ESN-C, ESN-D) tiveram como objetivos principais estudar o comportamento dos íons cobre (II) em diferentes tempos de eletrólise e de comparar os resultados em que se aplicou solo natural (Solo A6) com os experimentos em que se utilizou como substrato sólido areia (EA). Nestes trabalhos foram determinadas também as variações de pH e de Eh durante a descarga do cobre metálico no cátodo.

Para certas experiências foram utilizados os mesmos equipamentos de EA, com substrato sólido e quantidade de solução distintos. As células foram preenchidas com 500,00 g de solo natural (descrita em 3 - Materiais e Métodos) e saturadas com 300,00 mL de solução de cobre (200 mg L^{-1}), aciduladas com HAc 5% (V/V). A tensão aplicada foi de 30,00 V.

A temperatura média dos experimentos foi de 24°C e os valores de pH e Eh da solução, nas proximidades dos eletrodos, foram respectivamente 2,32 e 263,5 mV. Os valores finais desses parâmetros são apresentados na **Tabela 28** e as projeções em gráficos na **Figura 41**.

Tabela 28 – pH e Eh medidos no final dos experimentos.

Experimento Parâmetros	ESN-A	ESN-B	ESN-C	ESN-D
pH (ânodo)	2,22	1,72	1,48	1,14
pH (cátodo)	2,95	3,31	3,78	4,28
Eh (mV) (ânodo)	259	291	305	313
Eh (mV) (cátodo)	214	195	165	143

O experimento de 50 minutos foi designado como ESN-A; de 150 minutos, ESN-B; de 400 minutos, ESN-C; e de 900 minutos como ESN-D.

Após o término dos ensaios foram realizados os mesmos procedimentos do Experimento EA para determinação da distribuição dos íons cobre no interior da célula eletrocinética.

Resultados

Nas **Figuras 41A a 41D** têm-se a projeção de pH e Eh dos experimentos ESN-A, ESN-B, ESN-C e ESN-D.

(B)

(C)

Figura 41 – Gráficos indicando a evolução de pH e Eh no ânodo (A e B) e no cátodo (C e D) em função do tempo de duração dos experimentos A, B, C e D.

Os resultados de pH e Eh nos eletrodos dos experimentos ESN apresentaram semelhanças com os resultados dos Experimentos EA. As reações que envolvem a diminuição do pH no ânodo estão relacionadas às reações de oxidação da hidroxila da água que liberam O_2 e íons H^+ para a solução, diminuindo o pH.

No cátodo ocorre uma competição entre os íons Cu^{2+} e H^+ pelo recebimento de elétrons, que é decidida pela concentração e pela capacidade de atrair elétrons (potencial de oxirredução). Mas, devido à baixa condutividade hidráulica do solo em comparação à areia, os íons dos compartimentos tiveram menor facilidade de migração, o que fez com que os íons se concentrassem nas proximidades dos eletrodos, elevando os valores de pH e Eh em relação aos do experimento com areia.

Os dados das análises químicas das soluções dos experimentos ESN divididos em três regiões (anódica, mediana e catódica) e a deposição de cobre no cátodo estão apresentados na **Tabela 29**. Os resultados estão apresentados na forma de porcentagem em relação às quantidades iniciais de íons cobre (II) utilizadas nos experimentos.

Tabela 29 – Análises químicas de cobre (%) das regiões anódicas da região mediana da célula, da região do cátodo e do cobre depositado no polo negativo.

Exp	ESN-A	ESN-B	ESN-C	ESN-D	
Tempo (min)	50	150	400	900	
[Cu] (%)	40,45%	39,82%	33,80%	26,23%	região anódica
	18,59%	24,82%	25,27%	33,83%	região mediana
	28,90%	18,44%	18,01%	13,63%	região catódica
	12,06%	16,92%	22,92%	26,30%	cobre depositado

Os resultados das análises químicas dos experimentos ESN estão apresentados na forma gráfica nas **Figuras 42**.

Figura 42 – Gráficos da deposição dos íons cobre nos compartimentos anódico na região mediana, e na zona catódica e da deposição de cobre metálico dos experimentos ESNC nos tempos dos experimentos.

Os resultados dos experimentos ESN-A e ESN-B foram semelhantes aos dos experimentos EA-A e EA-B. No teste com 400 minutos, utilizando solo natural como substrato sólido, apresentou mobilização de íons cobre (II) para o cátodo significativamente mais baixa que no experimento com areia. No experimento ESN-D teve aproximadamente a metade de deposição de cobre em relação ao experimento EA-D. Utilizando como substrato sólido solo natural os resultados de mobilização e deposição de cobre foram bem abaixo daqueles com substrato areia e tempo de 400 minutos.

Para analisar a deposição de cobre metálico no cátodo em função do tempo de eletrólise, os resultados dos quatro experimentos foram projetados em gráfico (**Figura 43**).

Figura 43 – Gráfico dos resultados de cobre depositado no cátodo nos experimentos ESN em função do tempo. A linha laranja representa a tendência de deposição do cobre metálico no cátodo.

Com os resultados dos 4 experimentos foram calculados os dados e projetada a linha de tendência (tracejada) da deposição do cobre em função do tempo. Ela indica que, nas condições adotadas a deposição dos íons cobre (II) se dá em torno de 30% e o restante necessitará de maior tempo de eletrólise. Os resultados utilizando solo natural como substrato sólido foram significativamente mais baixos em comparação com substrato areia. Isto é devido à baixa condutividade hidráulica e a maior capacidade de adsorção do solo, que dificultou a migração dos íons cobre (II) para o eletrodo cátodo.

4.4.4 – Substrato Sólido Solo Natural Contaminado – Experimento ESNC

Os experimentos ESNC (ESNC-A, ESNC-B, ESNC-C, ESNC-D) tiveram como principais objetivos estudar o comportamento dos íons cobre (II) em diferentes tempos

de eletrólise e, também, comparar os resultados obtidos no experimento EA. Nesses trabalhos foram determinados também a variação de pH e de Eh durante a descarga do cobre metálico no cátodo.

Para as experiências utilizaram-se os mesmos equipamentos do **Experimento EA** diferenciando na natureza do substrato no substrato sólido e no volume da solução. As células foram preenchidas com 500,00 g de solo (A12) coletado em uma indústria localizada na RMSP (descrita em 2 - Materiais e Métodos) e saturadas com 300,00 mL de água aciduladas com HAc 5% (V/V). A tensão aplicada foi de 30,00 V.

A temperatura média dos experimentos foi de 23° C e os valores de pH e Eh da solução, nas proximidades dos eletrodos, foram respectivamente 2,40 e 262,5 mV. Os valores finais desses parâmetros são apresentados na **Tabela 30** e as projeções em gráficos na **Figura 44**.

Tabela 30 –pH e Eh medidos no final dos experimentos.

Experimento Parâmetros	ESNC-A	ESNC-B	ESNC-C	ESNC-D
pH (ânodo)	2,32	2,2	1,98	1,97
pH (cátodo)	3,17	3,61	3,72	3,82
Eh (mV) (ânodo)	285	305	312	321
Eh (mV) (cátodo)	220	196	188	182

O tempo do experimento ESNC-A foi de 50 minutos; o de 150 minutos, ESNC-B; o de 400 minutos, ESNC-C; e o de 900 minutos, ESNC-D.

Após o término dos experimentos foram aplicados os mesmos procedimentos do Experimento EA para determinar a distribuição dos íons cobre no interior da célula eletrocinética.

Resultados

Nas **Figuras 44A a 44D** tem-se a projeção de pH e Eh dos experimentos ESNC-A, ESNC-B, ESNC-C e ESNC-D.

(B)

(C)

Figura 44 – Gráficos indicando as evoluções de pH e Eh no ânodo (A e B) e no cátodo (C e D) dos experimentos ESNC (A, B, C e D) em função do tempo de duração.

Os resultados das análises químicas das soluções dos experimentos ESNC de três regiões (anódica, mediana e catódica) e a deposição de cobre no cátodo estão apresentados na **Tabela 31**. Os resultados estão na forma de porcentagem de cobre metálico em relação às quantidades iniciais de íons cobre (II) utilizados nos experimentos.

Tabela 31 – Análises químicas de cobre (%) das regiões do ânodo, mediana da célula, catódica e cobre depositado no cátodo.

Experiências	ESNC-A	ESNC-B	ESNC-C	ESNC-D	
Tempo (min)	50	150	400	900	
[Cu] (%)	28,35	25,67	19,09	14,49	região anódica
	45,61	45,23	37,98	24,67	região mediana
	25,11	24,37	26,32	22,80	região catódica
	0,93	4,73	16,61	38,04	cobre depositado

Os dados analíticos dos experimentos ESNC encontram-se na forma gráfica na **Figura 45 (A a D)**.

Figura 45 – Gráficos da deposição dos íons cobre nos compartimentos anódico, na região mediana, e na zona catódica e da deposição de cobre metálico dos experimentos ESNC nos tempos empregados nos experimentos.

O padrão de comportamento dos resultados dos experimentos ESNC-A, ESNC-B e ESNC-C foi muito semelhante. As regiões medianas destes experimentos

acumularam as maiores concentrações de íons cobre (II), maior o tempo de eletrólise, e maior a quantidade de cobre depositada no cátodo. No experimento ESNC-D esse padrão não foi obedecido, a distribuição de cobre foi praticamente crescente do ânodo para o eletrodo cátodo.

Para analisar a deposição de cobre metálico no cátodo em função do tempo de eletrólise, os resultados dos quatro experimentos foram projetados em gráfico (**Figura 46**).

Figura 46 – Gráfico dos resultados de cobre depositado no cátodo nos experimentos ESNC em função do tempo. A linha tracejada representa a linha de tendência de deposição do cobre metálico no cátodo considerando todos os experimentos.

A linha de tendência retilínea da deposição do cobre em função do tempo mostra que 900 minutos não foram suficientes para estabelecer o tempo necessário para deposição de todo o cobre presente nas condições adotadas nestes experimentos. No

solo contaminado em situação real de contaminação o cobre pode estar na forma de óxido/hidróxido, adsorvido, co-precipitado e complexado, o que aumenta a dificuldade de remoção utilizando o presente método de remediação eletrocinética.

4.5 – EXPERIMENTOS EARE

Aplicações de Métodos de Remediação Eletrocinética

Nos processos de remediação eletrocinética de áreas contaminadas por íons poluentes, normalmente escavam-se vários poços onde são instalados dois ou mais eletrodos e aplicada uma tensão adequada para separar os íons contaminantes. No entanto, na remediação realizada nos trabalhos prévios até aqui desenvolvidos, constatou-se que na aplicação do método de remediação eletrocinética, onde os eletrodos são instalados afastados entre si em poços individuais, possuem eficiência limitada.

Assim, neste trabalho foram desenvolvidas técnicas visando a descontaminação através de eletrodos instalados em um só poço. O desenvolvimento dessa técnica foi previamente estudado em bancada e, uma vez estabelecidos os principais parâmetros experimentais, aplicou-se a técnica em um poço contendo água subterrânea contaminada, na indústria onde foram coletados os solos para os experimentos ESN e ESNC.

Na **Figura 47** tem-se o desenho esquemático do equipamento desenvolvido que consiste basicamente em eletrodos instalados paralelamente, afastados poucos centímetros entre si por dois separadores de material isolante. No cátodo foi instalado

um recipiente para que materiais em excesso, depositados no cátodo e que eventualmente pudessem, se desprender, fossem coletados.

Figura 47 – Figura esquemática do equipamento de remediação eletrocinética para descontaminação de águas subterrâneas.

Na **Figura 48** apresenta-se uma foto do equipamento que foi utilizado em remediação eletroquímica em campo.

Figura 48 – Foto do equipamento aplicado em remediação eletrocinética realizado em campo para descontaminação de íons cobre (II) de águas subterrâneas.

O equipamento foi testado em campo em área, intensamente contaminada por íons de cobre (II), localizada na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Os eletrodos, sustentados por cabos, foram mergulhados em um poço e ligados a uma fonte

de eletricidade de corrente contínua (**Figura 49**). O poço possuía diâmetro de 4 polegadas, profundidade de 30 m e nível d'água de 12 m.

Figura 49 – Instalação dos eletrodos em um poço localizado na RMSP.

Foram realizadas medições de pH, Eh, temperatura e condutividade no início e no final do experimento. Os parâmetros experimentais utilizados foram: tensão de 5,00 V, intensidade de corrente de 3,69 A e tempo de operação de 270 min. Devido aos baixos valores de pH da água subterrânea, dispensou-se o uso de ácido acético.

Resultados

Na **Tabela 32** são apresentados os resultados de pH, Eh, temperatura e condutividade antes e depois da aplicação do método de remediação.

Tabela 32 – pH, Eh, temperatura e condutividade hidráulica antes e depois da aplicação do método de remediação eletroquímica em poço perfurado em área contaminada.

Parâmetros	pH	Eh (mV)	T (°C)	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
Antes	3,81	178	26,2	12,43
Depois	3,75	180	30,2	11,27

Após 270 minutos de eletrólise o equipamento foi retirado do poço, o cátodo lavado com ácido nítrico 1:1 e o resíduo da lavagem analisado quimicamente.

No cátodo foram depositados 20,47 mg e no frasco coletor 8,01 mg de cobre metálico.

Foram realizadas análises químicas da água subterrânea quanto à concentração de íons cobre (II) antes e após o experimento, que resultaram em 10,00 e 5,00 mg L⁻¹, respectivamente. A taxa de redução de íons cobre (II) com a aplicação da remediação eletrocinética foi de 12,35%.

O pH e o Eh da água subterrânea após o experimento não variaram quando comparados aos valores iniciais. Isso porque os íons H⁺ formados no ânodo e os OH⁻ formados no cátodo reagem entre si de forma a neutralizar o pH. O encontro destes íons é facilitado pela proximidade do ânodo e cátodo.

A deposição de 28,48 mg de cobre foi abaixo do consumo de corrente de 3,69 ampères por um período de 270 minutos. Isto significa que ocorrem outras reações de eletrólise concomitante com a redução de cobre que consomem a eletricidade fornecida no sistema.

4.6 – EXPERIMENTOS EAE

Testes utilizando como cátodo diferentes metais

Com o intuito de determinar qual eletrodo pode apresentar melhor desempenho nas técnicas de remediação eletrocinética foram realizados experimentos EAE.

Os tipos de eletrodos testados foram os de alumínio, cobre, ferro e de aço na forma de tela. É importante ressaltar que o eletrodo de tela foi construído com uma tira de aço enrolada formando um tubo. Todos os eletrodos tiveram as mesmas dimensões e foram posicionados equidistantes formando um círculo em torno do ânodo (**Figuras 50 e 51**).

Figura 50 – Recipiente cilíndrico de acrílico transparente e conjunto de eletrodos metálicos.

Figura 51 – (A) Imagens mostrando o eletrodo de aço ao centro (ânodo) rodeado por cátodos de cobre, ferro, alumínio e de tela de aço. (B) Representação esquemática da distribuição dos eletrodos.

Os parâmetros experimentais de EAE são apresentados na **Tabela 33**.

Tabela 33 – Parâmetros utilizados no experimento EAE para determinação da eficiência de diferentes materiais utilizados como cátodo na deposição de cobre.

Parâmetros	Valores
Volume da solução	3500,00 mL
[Cu ²⁺]	200,00 mg L ⁻¹
[HAc]	5%
Eletrodos	Aço (tela), Alumínio, Cobre e Ferro
Dist. eletrodos	4,00 cm
Eletrodos imersos	40,00 cm
Tensão	5,00 V
Tempo	60 min

No final do experimento o cobre de cada eletrodo foi extraído com solução nítrica e analisado quimicamente (**Tabela 34**). A projeção dos dados analíticos é apresentada também em um diagrama colunar (**Figura 52**).

Tabela 34 – Análises químicas de cobre dos cátodos de EAE.

Cátodo	Cu depositado (mg)
(EAE-1) Cobre	159,67
(EAE-2) Alumínio	79,37
(EAE-3) Tela de aço	251,50
(EAE-4) Ferro	204,95

Figura 52 – Gráfico dos resultados analíticos do experimento EAE.

Os resultados do experimento EAE, como esperado, indicam que a natureza do metal utilizado como cátodo interfere significativamente na eficiência de deposição dos íons cobre. O eletrodo de tela de aço foi 3 vezes mais eficiente que o eletrodo de alumínio que foi o que apresentou menor rendimento. Essa eficiência se deve à condutividade elétrica do metal e à área de superfície dos eletrodos na solução.

5 – CONCLUSÕES

Inicialmente para os testes realizados neste trabalho determinaram-se os parâmetros experimentais mais adequados para deposição eletrocinética do Cu^{2+} , ou seja: solução fortemente ácidas, maior superfície útil dos eletrodos e menor distância entre eles.

Estudos utilizando areia como substrato relacionados ao comportamento do cobre em função do tempo indicam que em menor período de tempo há deposição crescente de cobre metálico e, em seguida, a redução torna-se lenta e o metal será totalmente extraído da solução em um tempo bastante longo. Também foi observado que em experimentos com concentrações bastante diferentes de cobre mantiveram o mesmo padrão de eletrodeposição.

Em trabalhos com misturas caulim/areia constatou-se maior migração iônica do que aquele em se utilizou como substrato areia, provavelmente esse fenômeno se deve graças aos fenômenos de capilaridade.

Estudos com solo natural artificialmente contaminado com Cu^{2+} observou-se que, apesar do solo ser constituído essencialmente por caulim, o comportamento da eletrodeposição dos íons cobre (II) não foi semelhante ao experimento com caulim puro. Provavelmente os outros constituintes presentes no solo natural interferiram no processo eletrolítico diminuindo o rendimento da deposição. Entretanto, o experimento com solo natural contaminado, de constituição silte arenoso, apresentou melhores resultados na eletrodeposição de Cu^{2+} ; neste caso fica evidente que o solo apresenta baixo potencial de adsorção e baixa condutividade hidráulica, características que poderiam interferir prejudicando o rendimento dos experimentos.

Sabendo das limitações técnicas utilizadas tradicionalmente nos processos de remediação eletrocinética, baseando-se nos resultados experimentais deste trabalho, inovaram-se esses processos com bastante êxito, aplicando os eletrodos em um único poço. Utilizando essa nova técnica a eliminação dos íons cobre na água subterrânea

ocorreu em curto espaço de tempo e levou ao pedido de patente junto a USP Inovação (RPI – pág 127 – BR 10 2016018392-8 2.1).

Procurando melhorar a eficiência desses experimentos testou-se em bancada, com bons resultados, o uso de eletrodos na forma tubos de tela metálica que serão futuramente aplicados em trabalhos de campo.

REFERÊNCIAS

ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; HAMED, J.; PUTNAM, G. A. Acid/base distributions in electrokinetic soil processing. **Transportation Research Record**, n. 1228, p. 23–34, 1990.

ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of electrokinetic remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 13, p. 2638-2647, 1993.

ACAR, Y. B.; et al. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. **Journal of Hazardous Material**, n. 40, p. 117-137, 1995.

AMRATE, S.; AKRETCHE, D. E. Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils. **Chemosphere**, n. 60, p. 1376-1383, 2005.

BAIO, J. A. F.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Construção de Eletrodo de Grafite Retirado de Pilha Comum: Aplicações Didáticas. **Química Nova**, v. 37, n. 6, São Carlos, p. 1078-1084, 2014.

BITAR, O. Y. **Avaliação da recuperação de áreas degradadas por mineração na Região Metropolitana de São Paulo**. 185 f. 1997. Tese de Doutorado - Escola Politécnica. São Paulo. 1997.

BONGAY, D. J. R.; NGO, R. L. Electroremediation of Cu-Contaminated Soil. **International Journal of Chemical and Biological Engineering**, n. 6, Manila, Philippines, 2012.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica Princípios, métodos, e Aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.

CASAGRANDE, L. **The application of electro-osmosis to practical problems in foundations and earthworks**. Department of Scientific and Industrial Research. Building Research, London, UK. Technical. Paper No. 30. 1947.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Áreas Contaminadas. Disponível em: <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/>. Acesso em: Junho de 2016.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo. Disponível em: <http://solo.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/34/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>, acesso em: maio de 2016.

Engenharia de superfícies. Disponível em <https://engenhariadesuperficies.wordpress.com/?s=cucatti>, acesso em maio de 2016.

DAMASKIN, B. B.; FRUMKIN, A. N. **Electrochim. Acta**. 19. 173. 1974.

DENISOV, G.; HICKS, R. E.; PROBSTEIN, R. F. On the kinetics of charged contaminant removal from soils using electric fields. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 178, p. 309-323, 1996.

Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA). Disponível em: <https://www.embrapa.br> Acesso em: março de 2016.

FERREIRA, C. C.; CAMPOS, D. C.; OLIVEIRA, E. S.; Atlas Escolar e Geográfico GUARULHOS, Novvha America. 20011.

HANSEN, H. K.; ROJO, A.; OTTOSEN, L. M. (2005). Electrodialytic remediation of copper mine tailings. **Journal of Hazardous Materials**, n. 117, p. 179-183, 2005.

HANSEN, H. K.; ROJO, A. Testing pulsed electric fields in electroremediation of copper mine tailings. **Electrochimica Acta**, v. 52 n. 10, p. 3399-3405, 2007.

HANSEN, H. K.; ROJO, A.; OTTOSEN, L. M. Electrokinetic remediation of copper mine tailings — Implementation of bipolar electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 10, p. 3355-3359, 2007b.

HANSEN, H. K.; et al. Electrodialytic remediation of suspended mine tailings. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 43, n. 8, p. 832-836, 2008.

HASSAN, I.; MOHAMEDELHASSAN, E.; YANFUL, E. K.; YUAN, Z. A Review Article: Electrokinetic Bioremediation Current Knowledge and New Prospects. **Advances in Microbiology**, n. 6, p. 57-72, 2016.

HUANG, T.; LI D.; KEXIANG, L.; ZHANG, Y. Heavy Metal Removal from MSWI Fly Ash by Electrokinetic Remediation Coupled with a Permeable Activated Charcoal Reactive Barrier. **Scientific Reports**. Chongqing, China, 2015.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S. Geoquímica da Interação – Água/Rocha/Solo Estudos Preliminares. São Paulo: Ed. All Print, 2011.

JENSEN, J. B.; KUBES, V.; KUBAL, M. Electrokinetic remediation of soils polluted with heavy metals. Removal of zinc and copper using a new concept. **Environmental Technology**, n. 15, p. 1077-1082, 1994.

KABATA-PENDIAS, A. Trace Elements in Soil and Plants. 4th ed. Boca Raton. CRC Press, 2011.

KER, J. C. Latossolos do Brasil uma Revisão. **Geonomos**, v. 5, p. 17-40, 1997.

KIM, S. O.; KIM, K. W Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis. **Journal of Hazardous Materials** v. 85, n. 3, p. 195-211, 2001.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. J. Manual of Mineralogy. John Wiley & Sons, 1998.

Instituto Agrônomo de Campinas. Disponível em:

<http://www.iac.sp.gov.br/solossp/pdf/Argissolos.pdf>, acesso em: junho de 2016.

LAGEMAN, R. **Theory and praxis of electro-reclamation.** NATO/CCMS Study. Demonstration of Remedial Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater. May 8–9, Copenhagen, Denmark: ATV Denmark, 1989.

LEI, H.; et al. (2012). Electrokinetic Recovery of Copper, Nickel and Zinc from Wastewater Sludge: Effects of Electrial Potentials. **Enviromental Engineering Science**, v. 29, n. 6, 2012.

LI, Z.; YU, J. W.; NERETNIEKS, I. A new approach to electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals. **Journal of Contaminant Hydrology**, n. 22, p. 241-253, 1996.

MAO, X.; HAN, F. X.; SHAO, X.; SU, Y. Coupled Electro-kinetic Remediation and Phytoremediation of Metal(loid) Contaminated Soil. **J Bioremed Biodeg**, n. 6, 2015.

MARQUES, J. F.; Comportamento de Íons Pb, Zn e Cu em Áreas Impactada por Escória, Produto da Reciclagem de Baterias Chumbo-Ácido. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 2003.

MITCHELL, J. K.; YEUNG, T. C. Electro-kinetic flow barriers in compacted clay. **Transportation Research Record**, n. 1288, p. 1-9, 1991.

NYSTROM, G. M.; OTTOSEN, L. M.; VILLUMSEN, A. The use of sequential extraction to evaluate the remediation potential of heavy metals from contaminated harbor sediment. **Journal de Physique**, n. 107, p. 975-978, 2003.

NYSTROEM, G. M.; OTTOSEN, L. M.; VILLUMSEN, A. Electrodialytic removal of Cu, Zn, Pb, and Cd from harbor sediment: Influence of changing experimental conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 8, p. 2906-2911, 2005.

OTTOSEN, L. M.; HANSEN, H. K.; LAURSEN, S.; VILLUMSEN, A. Electrodialytic remediation of soil polluted with copper from wood preservation industry. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 6, p. 1711-1715, 1997.

OTTOSEN, L. M.; HANSEN, H. K.; BECH-NIELSEN, G.; VILLUMSEN, A. Electrodialytic remediation of an arsenic and copper polluted soil — Continuous addition of ammonia during the process. **Environmental Technology**, v. 21, n. 12, p. 1421-1428, 2000.

OTTOSEN, L. M.; PEDERSEN, A. J.; RIBEIRO, A. B.; HANSEN, H. K. Case study on the strategy and application of enhancement solutions to improve remediation of soils contaminated with Cu, Pb and Zn by means of electrodialysis. **Engineering Geology**, v. 77, n. 3-4, p. 317-329, 2005.

OTTOSEN, L. M.; LEPKOVA, K.; KUBAL, M. Comparison of electrodialytic removal of Cu from spiked kaolinite, spiked soil and industrially polluted soil. **Journal of Hazardous Materials**, n. 137, p. 113-120, 2006.

PAMUKCU, S.; KHAN, L. I.; FANG, H. Y. Zinc detoxification of soils by electro-osmosis. *Transportation Research Record*, n. 1288, p. 41-46, 1990.

PAMUKCU, S.; FILIPOVA, I.; WITTLE, J. K. The role of electroosmosis in transporting PAH compounds in contaminated soils. In: BROOMAN, E. W.; FENTON, J. M.; HAMEL, C. (Eds.) **Proceedings of the Symposium on Electrochemical Technology Applied to Environmental Problem**. Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 1995. p. 252-266.

PARSON, R. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Vol 1. Ed. Wiley. New York, 1961. p. 1-64.

COMITE DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO ALTO TIETÊ – SUMÁRIO EXECUTIVO. 2009.

RAJIC, L.; DALMACIJA, B.; PEROVIC, S. U.; KRČMAR, D.; RONCEVIC, S.; TOMASEVIC, D. Electrokinetic Treatment of Cr, Cu and Zn Contaminated Sediment: Cathode Modification. **Environmental Engineering Science**, v. 30, n. 12, 2012.

RAJIC, L. M.; DALMACIJA, B. D.; TRICKOVIC, J. S.; DALMACIJA, M. B.; KRČMAR, D. M. Behavior of Zinc, Nickel, Copper and Cadmium During the

Electrokinetic Remediation of Sediment from the Great Backa Canal (Sebia). **Journal of Environmental Science and Health**. Novi Sad, Serbia. P. 1134-1143, 2010.

REDDY K. R.; CAMESELLE C. Overview of Electrochemical Remediation Technologies. *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soil, Sediments and Groundwater*. John Wiley & Sons. New Jersey and Canada. Pg. 3-28. 2009.

RENAUD, P. C.; PROBSTEN, R. F. Electroosmotic control of hazard wastes. *Physicochemical Hydrodynamics*. 1987. p. 345-360.

RIBEIRO, A. B.; MEXIA, J. T. A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 56, n. 3, p. 257-271, 1997.

ROSS, J. L. S. Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo, Escala 1:500.000. 1997.

SEGALL, B. A.; O'BANNON, C. E.; MATTHIAS, J. A. Electro-osmosis chemistry and water quality. **Journal of Geotechnical Engineering Division**, n. 106 (GT10), p. 1148-1152, 1980.

TRASATTI, S. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Plenum, New York. Vol. 13. Ed. B. E. Conway e J. O'Bockris. p. 81-206. 1979.

TRIACA; ARVIA, 1990. The Electrochemical Facetting of Metal Surfaces: Preferred Crystallographic Orientation and Roughening Effects in Electrocatalysis. **Journal of Applied Electrochemistry**. Volume 20, Issue 3, pp 347–356. 1990.

VALADARES, J. M. A. S. Cobre em solos do Estado de São Paulo I – cobre total. Bragantia. **Revista Científica do Instituto Agrônômico do Estado de São Paulo**, v. 34, p. 125-132, 1975.

VIRKUTYTE, J.; SILLANPAA, M.; LENS, P. Electrokinetic copper and iron migration in anaerobic granular sludge. **Water Air and Soil Pollution**, v. 117, n.1-4, p. 147-168, 2006.

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**, ASTM, v. 20, n. 2, p. 199-210, 1997.

ZHAO, S.; FAN, LI.; ZHOU, M.; ZHU, X.; LI X. **Remediation of Copper Contaminated Kaolin by Electrokinetics Couple with Permeable Reactive Barrier**. The Thenth International Conference on Waste Management and Technology. Science Direct. Elsevier. Shangai, China. p. 274-279. 2016.