

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo dos eletrodos a serem utilizados na técnica de remediação eletrocinética

Nice M.S.Kaminari¹, Renata B.G. Valt², Michele Maidel³, Maria José J.S. Ponte⁴, Haroldo A. Ponte⁵

Abstract

There are many places in the world, where the soil has been seriously contaminated due to inappropriate disposal practices, industrial activities and pollutants. The polluted soil becomes a threat to the environment due to toxic substances present as heavy metals. It is important to consider that these metals, besides causing damage to the environment, also offer serious risks to human health. Alternative techniques are developed to remove these contaminants from soil. The electrokinetic remediation technique has been considered promising because it has excellent potential for restoration of sites contaminated by heavy metals. The electrokinetic remediation process consists of applying a low intensity direct current through the ground between two or more electrodes. Thus, the objective of this research is to study the properties of stainless steel and Pb / Sb electrodes in the electrokinetic remediation and the efficiency of the process of heavy metal removal. The parameters which will be studied are concentration of kaolin in the soil, applied potential and remediation time.

Resumo

Em muitas áreas no mundo, o solo tem sido seriamente contaminado, devido às práticas de disposição inadequadas e atividades industriais poluentes. O solo poluído torna-se uma ameaça ao meio ambiente por apresentar substâncias tóxicas, entre estas substâncias podemos citar os metais pesados. É importante considerar que estes metais, além de causar danos ao meio ambiente, também oferecem sérios riscos à saúde humana. Como alternativa para solucionar esta ameaça, técnicas são desenvolvidas na tentativa de extrair estes contaminantes do solo, sendo uma delas a técnica da remediação eletrocinética, que tem sido considerada promissora porque apresenta um excelente potencial de recuperação de locais contaminados por metais pesados. O processo de remediação eletrocinética consiste na aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade através do solo entre dois ou mais eletrodos. Desta forma, o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades dos eletrodos de aço inox e do Pb/Sb a serem utilizados no reator de remediação eletrocinética, bem como a eficiência deste no processo de remoção de metais. Para tanto serão estudados parâmetros que contribuam para otimização do processo como: concentração de caulim no solo, potencial aplicado e tempo de remediação.

¹ Doutora, Engenheira Mecânica – Universidade Federal do Paraná

² Doutoranda, Engenheira Química – Universidade Federal do Paraná

³ Graduanda, Engenharia Química – Universidade Federal do Paraná

⁴ Doutora, Engenharia Química – Universidade Federal do Paraná

⁵ Doutor, Engenheiro Mecânico – Universidade Federal do Paraná

Palavras-chave: eletrodos de aço inox, eletrodo de Pb/Sb, remediação eletrocinética, remoção de metais pesados.

Introdução

O uso de tecnologias limpas na resolução de problemas de poluição e, mais especificamente, na remoção de metais pesados de efluentes e de solos contaminados, tem levado pesquisadores a analisarem a utilização de reatores eletrocinéticos. É importante considerar que os metais, além de causar danos ao meio ambiente, também oferecem sérios riscos à saúde humana. Existe também um problema de ordem econômica devido aos custos de disposição em aterros associado ao custo da matéria prima em si (metal) que é perdida. Várias técnicas remediadoras têm sido desenvolvidas e aplicadas, algumas técnicas atualmente existentes são bastante eficientes em solos arenosos, onde os contaminantes praticamente não são adsorvidos, facilitando assim a retirada por bombeamento. No entanto, na presença de bolsões de argila os quais possuem alta capacidade de adsorção do contaminante, a remediação eletrocinética é uma opção efetiva na qual melhora a eficiência de remoção de contaminantes do solo ou até mesmo viabiliza quando as técnicas tradicionais apresentam limitações.

A remediação eletrocinética é uma técnica inovadora empregada em solos de grãos finos que consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre eletrodos através de um volume de solo no qual é gerado um fluxo eletrosmótico e migração dos íons, sendo estes os principais mecanismos de transporte.

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades dos eletrodos de aço inox e do Pb/Sb a serem utilizados no reator de remediação eletrocinética, bem como a eficiência deste no processo de remoção de metais. Para tanto serão estudados parâmetros que contribuam para otimização do processo como: concentração de caulim no solo contaminado com uma solução de nitrato de chumbo (2000 ppm), potencial aplicado e tempo de remediação. Para melhor compreensão dos resultados obtidos, foi analisada a concentração de íons chumbo ao longo do reator e com o auxílio de ferramentas estatísticas obteve-se uma equação empírica que reproduziu as condições experimentais.

Revisão bibliográfica

A remediação eletrocinética, também conhecida como processamento eletrocinético do solo, eletromigração, descontaminação eletrocinética, ou eletrocorreção, pode ser usada para extrair metais pesados e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos e sedimentos [1-6].

Esta técnica baseia-se, de uma forma geral, na aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade, na ordem de mA/cm², ou de um potencial pelo solo entre dois ou mais eletrodos. Os contaminantes são mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas. A corrente aplicada mobiliza espécies carregadas eletricamente, partículas e íons no solo. Uma consequência desta técnica é a ocorrência de reações paralelas, como a redução do hidrogênio ou geração de oxigênio, que consomem energia reduzindo a eficiência do processo.

Uma variação desta tecnologia é a aplicação do campo elétrico ao solo contaminado, causando transporte por migração de espécies contaminantes para serem então removidas nos cátodos ou ânodos. Neste caso, podem-se inibir as reações paralelas pela seletividade das superfícies de anodos e catodos com conseqüente aumento da eficiência energética.

Os fenômenos eletrocinéticos estão presentes quando as espécies são mobilizadas nos seguintes processos:

- Eletrosmose;
- Eletroforese;
- Potencial de Escoamento;
- Potencial de Sedimentação;
- Eletromigração.

Muitos pesquisadores têm focado seus estudos na remoção de contaminantes por eletrosmose [7]. Mas, o transporte dos contaminantes é geralmente regido pela eletrosmose e eletromigração [8], além de reações de eletrólise, sorção-dessorção e precipitação que, também, ocorrem simultaneamente durante a remediação eletrocinética [9].

Algumas destas reações afetam a remediação eletrocinética negativamente. Por exemplo, a reação de eletrólise nos eletrodos geralmente em meio ácido (pH 2-3) no ânodo e meio alcalino (pH 10-12) no cátodo [10]. Nestas situações, o pH baixo próximo ao ânodo promove a dessorção de metais pesados e outros cátions. Ao contrário, o alto pH próximo ao cátodo resulta na precipitação de cátions [11]. Este processo ocorre devido à reação da água com o oxigênio.

Estas reações de precipitação podem ser retardadas por diferentes técnicas, como por exemplo: usando soluções ácidas (ácido acético, ácido cítrico, ácido clorídrico etc.) ou agentes complexantes [ciclopentano, ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) etc.] e eletrodos especiais e membranas [8].

O sucesso da remediação eletrocinética depende, entretanto, da estrutura mineralógica do solo. Vários estudos têm mostrado que o processo de remediação eletrocinética é aplicado efetivamente a argilas com baixa sorção e capacidade tampão [12].

No geral, o estudo demonstra que agente redutor, particularmente, sulfetos em solos, pode afetar a redução química e o pH do solo, e finalmente, afetando o processo de remediação eletrocinética.

São vários os estudos de tratamentos de remediação eletrocinética de solos contaminados com contaminantes metálicos catiônicos, tais como: chumbo, cobre e cádmio [1, 11, 12, 13].

O tipo de material necessário em processos eletrolíticos varia desde eletrodos que apresentam baixo sobrepotencial até aqueles que apresentam alto sobrepotencial para a reação de interesse. Na maioria desses processos, o uso de um ânodo com baixo sobrepotencial leva a considerável redução de custos, pois reduz a diferença de potencial operacional da célula [14]. Em alguns processos eletrolíticos, entretanto, é desejável que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio seja o mais alto possível. Um dos eletrodos que tem demonstrado um bom potencial para este tipo de ânodo é o óxido de estanho (IV), SnO_2 [15]. Nos últimos anos, tem se estudado o uso desse óxido depositado sobre o titânio (Ti- SnO_2) como ânodo para oxidação, parcial ou completa, de poluentes orgânicos ou inorgânicos em efluentes [16].

Materiais e Métodos

Materiais

Para a realização deste estudo foi projetada e montada uma unidade experimental representada esquematicamente na Figura 1, sendo constituída pelos seguintes componentes:

- Reator eletrocinético;
- Bomba Peristáltica PUMP DRIVE PD5002 da marca HELDOLPH na qual possui uma variação ampla de velocidade (máximo de 240 rpm).

- A fonte empregada foi a DC POWER SUPPLY E3645A com faixa de trabalho de 0 – 35V/2,2A e 0 – 60V/1,3A da marca Agilent.

O reator eletrocinético foi projetado e construído segundo YEUNG et al.[17], é constituído de um corpo em acrílico de 19cm de comprimento e 9cm de diâmetro, na qual é acoplada câmaras de 2cm de largura em suas extremidades também em acrílico. Entre eles há um suporte de sustentação em PVC para conter o solo existente dentro dele. Nas extremidades do reator está localizada, como placa alimentadora de corrente o cátodo e como contra-eletródo o ânodo. A fixação destas placas metálicas (ânodo e cátodo) nas respectivas bases foi feita utilizando cola de silicone. Finalmente a fixação do conjunto base com placas metálicas (compartimentos anódico e catódico) e cilindro foram realizadas através de 4 tirantes de aço. O corpo do reator eletrocinético possui também cinco orifícios onde foram colocados tubos de teflon porosos para facilitar a coleta da solução contaminada.

Para a obtenção da concentração foi utilizada a metodologia de potenciometria, utilizando um sistema referencial de Ag/AgCl da Analion, modelo R-684 que é empregado tanto para medição de pH quanto para potencial Redox, eletrodos de íons seletivos de chumbo (Pb-642) e titulações potenciométricas.

Para o estudo voltamétrico foi utilizado um potenciostato Voltalab PGZ 301 da Radiometer Analytical e o software Voltmaster 4 acoplado a um microcomputador. Foi utilizado um eletródo auxiliar composto por uma tela de platina, um eletródo de referência Hg/Hg₂Cl₂/KCl Sat.(SCE) e um eletródo de trabalho. A solução utilizada para a análise voltamétrica foi 0,5M de NaNO₃ (eletrólito suporte).

a) Sistema Sólido Fluido

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado um solo preparado com sais metálicos para simular condições de um solo típico contaminado.

O leito foi constituído por areia e caulim compactado de forma a se obter uma porosidade típica de leito fixo em torno de 0,4. As partículas de areia apresentam como característica, uma esfericidade próxima de 0,9.

O solo foi composto por areia devido a sua propriedade de ser um solo inerte. Esta areia foi devidamente tratada com HCl (10%) para evitar a formação de óxidos na superfície da solução e com H₂SO₄ (10%) para a eliminação de compostos orgânicos. A caracterização da areia e do caulim foi realizada no equipamento de fluorescência de raios-X, marca Philips - modelo PW 2400 e PW1710 respectivamente.

O caulim é um material/minério formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente a caulinita e a haloisita. Seu principal constituinte é a caulinita que é um filossilicato, do sub-grupo dos argilominerais. Os argilominerais compõem cerca de 95% dos solos tropicais existentes, na qual a caulinita é o mineral que perfaz a maior parte de sua fração, e é de particular importância para os problemas de contaminação do solo devido as suas características físico-químicas que interagem com os contaminantes, interferindo de forma significativa no seu transporte e remediação [18]. No estudo realizado por Costa [19], a composição percentual de caulinita que compreende o solo da região do norte do Paraná é de 60%.

A solução contaminante utilizada nos experimentos foi preparada utilizando água deionizada e nitrato de chumbo (P.A.) na concentração de 2000 ppm de íons chumbo, concentração esta utilizada por [18].

A solução de eletrólito suporte utilizada neste experimento foi de 0,5M de NaNO₃ concentração esta utilizada nos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa do laboratório.

b) Análise Morfológica e de composição dos eletrodos

As análises morfológicas e de composição dos materiais dos eletrodos foi realizada com apoio do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, com auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da Philips XZ-30. A composição dos filmes foi determinada por energia dispersiva de raios-X, com o auxílio em um equipamento EDS Microanalyser Link Analytical Modelo QX2000. As análises morfológica e de composição foram realizadas primeiramente para os eletrodos de aço inox 304 e de Pb/Sb (eletrodo de Pb com Sb eletrodepositado).

O eletrodo de aço inox apresentou morfologia lisa, característica de material sem recobrimento. O eletrodo de Pb apresentou uma morfologia porosa, contendo grãos pequenos, característico do óxido de Pb (Figura 2).

Métodos

A fim de que os objetivos desse trabalho fossem alcançados fez-se necessário o cumprimento das seguintes etapas:

- Planejamento Experimental: uma vez especificadas as variáveis a serem estudadas, definiu-se os valores que tais variáveis iriam assumir nas corridas experimentais e quais dados de respostas seriam obtidos.
- Preparação e realização dos experimentos: após o ajuste das variáveis de acordo com o planejamento experimental, realizaram-se os experimentos e obteve-se os resultados necessários.
- Tratamento dos dados obtidos: com os dados provenientes das corridas experimentais, de acordo com a técnica de planejamento utilizada, ajustou-se a função que relacionou as respostas desejadas com as variáveis independentes especificadas.

a) Planejamento Experimental

Devido à inexistência de modelos matemáticos que se adaptem ao sistema e de sua complexidade, optou-se pela utilização de técnicas estatísticas para a obtenção das respostas desejadas como funções empíricas das variáveis escolhidas. A técnica utilizada foi o planejamento estatístico fatorial – em especial o planejamento fatorial completo com dois níveis (-1 e 1) e três variáveis (2^3), com três repetições do ponto central (0) (Tabela 1).

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, em que as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos [20, 21].

Para a realização desse trabalho foram selecionados 3 variáveis (fatores) para avaliar a influência na eficiência de remoção do íon chumbo. Estes fatores foram o potencial, o tempo de remediação e a quantidade de caulim misturada à areia. Outra variável muito importante é o pH nesta primeira fase de avaliação o pH foi mantido constante em torno de aproximadamente 4.

b) Realização dos experimentos

Para a realização de cada corrida experimental foram seguidas as seguintes etapas:

- Preparação do solo conforme a matriz de planejamento;
- Preenchimento do reator de maneira uniforme e compacta;
- Regular a fonte de acordo com o potencial e ligar os eletrodos à mesma;
- Ligar a bomba dosadora para circulação de eletrólito suporte, A velocidade foi ajustada no mínimo, resultando em uma vazão de 90mL/h na qual foi injetada a solução do eletrólito suporte ($\text{NaNO}_3 - 0,5\text{M}$) na câmara anódica. A mesma vazão foi utilizada para a retirada da solução presente na câmara catódica.

- Ligar a fonte para aplicação do potencial e dar início à reação eletrocinética por um intervalo de tempo pré-estabelecido, ambos de acordo com matriz de planejamento.
- Foram retiradas alíquotas de solução nos intervalos de tempo estabelecidos e ao longo do reator para a determinação da concentração do íon, além da monitoração de pH.

c) Tratamentos dos dados

Os resultados de concentração final obtidos foram utilizados para calcular eficiência de remoção, utilizando-se a equação 1:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo:

R = eficiência de remoção do íon (%);

C_i = concentração inicial do íon (ppm);

C_f = Concentração final do íon, no respectivo tempo da matriz de planejamento.

Resultados e Discussões

Foi necessário definir primeiramente os valores que as variáveis iriam assumir no planejamento experimental, para isso foi necessário realizar um estudo do potencial que poderia ser aplicado no reator.

Dentre os materiais (Pb/Sb e aço inox 304) testados para ser utilizado como catodo o aço inox 304 foi um dos que resistiram mais ao problema de oxidação em sua superfície. Pois, a reação mais significativa no catodo é a quebra da água que gera hidroxila elevando-se assim o pH:



Como anodo o material escolhido entre o grafite e o aço inox 304 foi o aço inox 304, pois com a aplicação de potencial ocorre a degradação do mesmo.

Também foi feito um procedimento para se determinar o potencial de polarização do sistema. Foi realizada uma voltametria cíclica (Figura 3) em uma célula de eletrodo plano na solução de $NaNO_3$ 0,5M e eletrodo de aço inox 304.

O potencial de equilíbrio obtido para o sistema foi de -0,72V com a utilização do eletrodo de calomelano saturado (SCE). Foi então escolhido um potencial deslocado em cerca de 500mV mais negativo para polarização de cátodo, correspondendo a um potencial de -1,22V (SCE).

Segundo Alshawabkeh [22], normalmente se utiliza um campo elétrico em torno de 50V/m. Neste trabalho optou-se por avaliar um valor de campo cujo potencial no eletrodo estivesse cerca de 500mV mais negativo que o potencial de equilíbrio do sistema, pois neste experimento não há injeção de ácido no sistema para despolarização do eletrodo.

Para tanto, foi feita a avaliação do comportamento do potencial do eletrodo com relação ao potencial aplicado pela fonte, resultando um valor de potencial da fonte de 1,89V.

A fim de evitar reações paralelas, optou-se por utilizar um potencial de 1,5V, correspondendo a um potencial no eletrodo de aproximadamente de -850mV (SCE).

O campo elétrico aplicado, portanto, corresponde a 7,9V/m, sendo bastante inferior aos 50V/m indicado em trabalhos na literatura.

Com este estudo foi possível definir os potenciais a serem utilizados nos experimentos através da codificação das variáveis (Tabela 2).

Eficiência de Remoção do Chumbo

Na Tabela 3 estão dispostos os valores de eficiência de remoção obtidos para as diversas corridas experimentais, realizadas em duplicatas.

A concentração final utilizada para o cálculo do R foi da amostra retirada no final de cada experimento. Sendo que o pH foi monitorado ao longo das corridas experimentais.

Utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados e com o auxílio de um software estatístico, foram estimados os coeficientes para a equação 3.

$$R = \beta_0 + \beta_1 C + \beta_2 t + \beta_3 E + \beta_{12} C.t + \beta_{13} C.E + \beta_{23} t.E \quad \text{Equação 3}$$

Sendo:

β = coeficientes

R = eficiência de remoção do chumbo [%]

t = tempo de remediação [h]

C = quantidade de caulim

E = potencial aplicado [V].

Os coeficientes obtidos (β), bem como os respectivos erros-padrão, testes t de Student e níveis de significância encontram-se na Tabela 4.

Adotando um nível de 6,5% de significância, pode-se observar que os coeficientes β_1 , β_3 , β_{13} e β_{23} apresentaram níveis de significância maiores que 6,5%. Todos os coeficientes que apresentaram nível de significância inferior a 6,5% devem ser mantidos no ajuste, o que pode também ser observado no Diagrama de Pareto (Figura 4).

Pelo Diagrama de Pareto pode-se observar que as variáveis que mais influenciaram na resposta foram o tempo e a quantidade de caulim aliada ao tempo de remediação no solo.

Portanto a equação 3 a ser ajustada apresenta a seguinte forma:

$$R = \beta_0 + \beta_2 t + \beta_{12} C.t$$

$$R = 86,59 - 6,34t + 5,59C.t \quad \text{Equação 4}$$

Os dados do planejamento fatorial também foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA), análise de regressão e teste F. Verificou-se, conforme os dados apresentados na Tabela 5, que o modelo para a eficiência de remoção do chumbo apresenta um coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) de 67,02% satisfatório e uma regressão estatisticamente significativa [$F_{\text{calculado}} (F_c) > F_{\text{tabelado}} (F_t)$], ao nível de 95% de confiança. Logo a equação 4 é estatisticamente significativa.

O coeficiente de correlação múltipla (R^2) foi de 67,02% indicando que o modelo conseguiu representar razoavelmente os dados experimentais. A Figura 5 fornece uma boa visualização desse ajuste, na qual se verifica que os valores para a remoção de chumbo experimental estão razoavelmente próximas dos valores encontrados pela equação 4 de ajuste. Isto significa que 67,02% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando 32,98% com os resíduos.

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho foram satisfatórios, pois proporcionou uma boa análise da interferência das variáveis na remediação eletrocinética do chumbo. Através de análises estatísticas percebemos que o fator de maior importância na técnica foi o tempo de remediação, porém ao longo deste a porcentagem de caulim também causou interferência na

remoção. Dentre os dois eletrodos estudados (Pb/Sb e aço inox) o de aço é que melhor resistiu as condições de oxidação no meio em que foi trabalhado.

Considera-se, portanto, que o valor de potencial máximo aplicado pode ser ainda bastante aumentado antes que sejam iniciadas reações paralelas. Com maior potencial aplicado, pode-se obter maior eficiência energética e menor custo de implantação do sistema (menor número de eletrodos por área remediada). A condição ótima foi a obtida no experimento 7, sem caulim, duração de 30 minutos e 3,0V de potencial, com 95,72% de remoção de chumbo. Os valores estão em concordância com a literatura, em que a quantidade de caulim apresenta efeito de redução da remoção de chumbo, como também observado nestes experimentos.

A remediação eletrocinética mostrou-se um eficiente processo com grande potencial para aplicação na remoção de contaminantes em misturas de areia e caulim. Esta eficiência foi comprovada pela influência da migração, através da redução da concentração do íon chumbo em relação aos processos que envolvem apenas fluxo, sem a aplicação de potencial.

Referências bibliográficas

- [1] ACAR, Y.B.; ALSHAWABKEH, A.N. Principles of electrokinetic remediation. **Environ Sci Technol**, v. 27 (13), p. 2638-2647, 1993.
- [2] – ACAR, Y.B.; GALEB, R.J.; ALSHAWABKEH, A.N.; MARKS, R.E.; PUPPALA, W.; BRICKAD, M.; PARKERE, R. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. **J Hazard Mater**, v. 40, p. 117-137, 1995.
- [3] - KRISHNA, R.R.; SUPRAJA C. Electrokinetic Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils Under Reducing Environments, **Waste Manage**, v. 19, p. 269-282, 1999.
- [4] – PEDRAZZOLI C. D., **Remediação Eletrocinética de Chumbo em Resíduos Industriais**. 2004. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2004
- [5] - BAPTISTA, A. **Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética**. Curitiba, 2005. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.
- [6] - GUARACHO, V.V. **Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinaria**. Curitiba, 2005. 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.
- [7] - LI, Z.; YU, J.; NERETNIEKS, I. Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration. **J Hazard Mater**, v. 55, p. 295-304, 1997.
- [8] – PUPPALA, S.K.; ALSHAWABKEH, A.N.; ACAR, Y.B.; GALE, R.J.; BRICKA, M. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil. **J Hazard Mater**, v. 55, p. 203-220, 1997.
- [9] - CHUNG, H.I.; KANG, B.H. Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. **Eng Geol**, v. 53, p. 139-150, 1999.
- [10] - REDDY, K.R.; SHIRANI, A.B. Electrokinetic remediation of metal contaminated glacial tills. **Geotech Geol Eng**, v. 15, p. 3-29, 1997
- [11] - HICKS, R.E.; TONDORF, S. Electrorestoration of metal-contaminated soils. **Environ Sci Technol**, v. 28, p. 2203-2210, 1994.
- [12] - HAMED, J.; ACAR, Y.B.; GALE, R.J. Pb (II) removal from kaolenite by electrokinetics. **J Geotech Eng**, v. 17, p. 241-271, 1991.
- [13] - PAMUKCU S.; WITTLE J.K. Electrokinetic Removal of Selected Heavy-Metals from Soil. **Environ Prog** 11: (3) p. 241-250, 1992.
- [14] - ANDRADE, L.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S.R. Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica. **Quím Nova**, v. 27(6), p. 866-872, 2004.
- [15] - LIPP, L.; PLETCHER, D. The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. **Electrochim Acta**, 42, p. 1091-1099, 1997
- [16] - COMNINELLIS, C., Electro catalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, **Electrochim. Acta**, 39, p. 1857-1862, 1994.

- [17] - YEUNG, A.T.; SCOTT, T.B.; GOPINATH, S.; MENON, R.M.; HSU, C. Design, fabrication and assembly of an apparatus for electrokinetics remediation studies. **Geotech Test J**, v. 20, p. 199-210, 1997.
- [18] - IRYODA, K.I. **Estudo da influência da caulinita na remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo**, 2008, 71f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná
- [19] - COSTA, A.C.S.; ALMEIDA, V.C.; LENZI, E.; NOZAKI, J. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. **Quim Nova**, v. 25, p. 548-552, 2002.
- [20] - KAMINARI, N.M.S.; PONTE, M.J.J.S.; PONTE, H.A.; NETO, A.C. Study of the operational parameters involved in designing a particle bed. **Chem Eng J**, v. 105 (3), p. 111-115, 2005.
- [21] - KAMINARI, N.M.S.; SCHULTZ, D.R.; PONTE, M.J.J.S.; PONTE, H.A. Heavy Metals Recovery from Industrial Wastewater Using Taguchi Method. **Chem Eng J**, v. 126, p. 139-149, 2007.
- [22] - ALSHAWABKEH, A.N.; YEUNG, A.T.; BRICKA, M.R. Pratical Aspects In-Situ Electrokinetic Extraction. **J Environ Eng**, v. 125, p. 27-35, 1999.

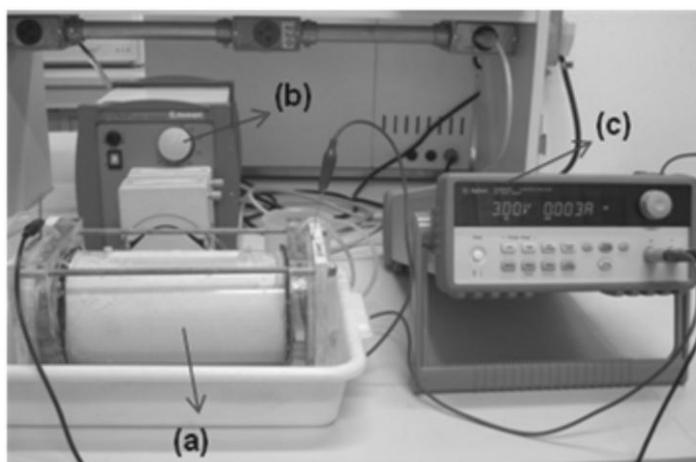


Figura 1 – Representação da unidade experimental: (a) reator eletrocinético, (b) bomba peristáltica e (c) fonte

	MEV	EDS																		
Aço inox 304		<table border="1"> <thead> <tr> <th><i>Elemento</i></th> <th><i>Massa %</i></th> <th><i>Atomos %</i></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><i>O</i></td> <td>1.49</td> <td>4.96</td> </tr> <tr> <td><i>Cr</i></td> <td>18.11</td> <td>18.60</td> </tr> <tr> <td><i>Fe</i></td> <td>71.05</td> <td>67.97</td> </tr> <tr> <td><i>Ni</i></td> <td>9.35</td> <td>8.50</td> </tr> <tr> <td><i>Total</i></td> <td>100.0</td> <td>100.0</td> </tr> </tbody> </table>	<i>Elemento</i>	<i>Massa %</i>	<i>Atomos %</i>	<i>O</i>	1.49	4.96	<i>Cr</i>	18.11	18.60	<i>Fe</i>	71.05	67.97	<i>Ni</i>	9.35	8.50	<i>Total</i>	100.0	100.0
<i>Elemento</i>	<i>Massa %</i>	<i>Atomos %</i>																		
<i>O</i>	1.49	4.96																		
<i>Cr</i>	18.11	18.60																		
<i>Fe</i>	71.05	67.97																		
<i>Ni</i>	9.35	8.50																		
<i>Total</i>	100.0	100.0																		
Pb/Sb		<table border="1"> <thead> <tr> <th><i>Elemento</i></th> <th><i>Massa %</i></th> <th><i>Atomos %</i></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><i>O</i></td> <td>15.86</td> <td>68.35</td> </tr> <tr> <td><i>Mo</i></td> <td>9.43</td> <td>6.78</td> </tr> <tr> <td><i>Pb</i></td> <td>74.72</td> <td>24.87</td> </tr> <tr> <td><i>Total</i></td> <td>100.00</td> <td>100.00</td> </tr> </tbody> </table>	<i>Elemento</i>	<i>Massa %</i>	<i>Atomos %</i>	<i>O</i>	15.86	68.35	<i>Mo</i>	9.43	6.78	<i>Pb</i>	74.72	24.87	<i>Total</i>	100.00	100.00			
<i>Elemento</i>	<i>Massa %</i>	<i>Atomos %</i>																		
<i>O</i>	15.86	68.35																		
<i>Mo</i>	9.43	6.78																		
<i>Pb</i>	74.72	24.87																		
<i>Total</i>	100.00	100.00																		

Figura 2 – MEV e EDS do aço inox 304 e do Pb/Sb

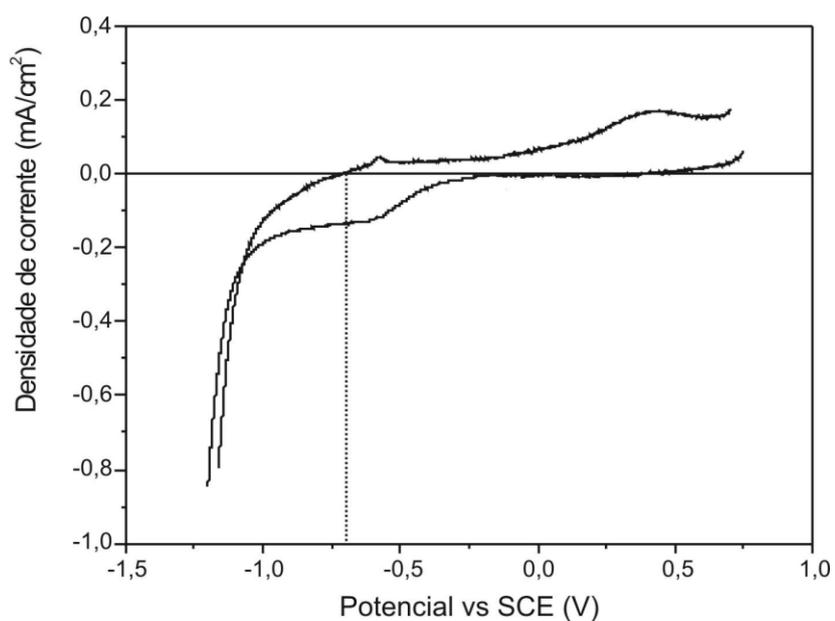


Figura 3 – Voltmetria utilizando célula de eletrodo plano

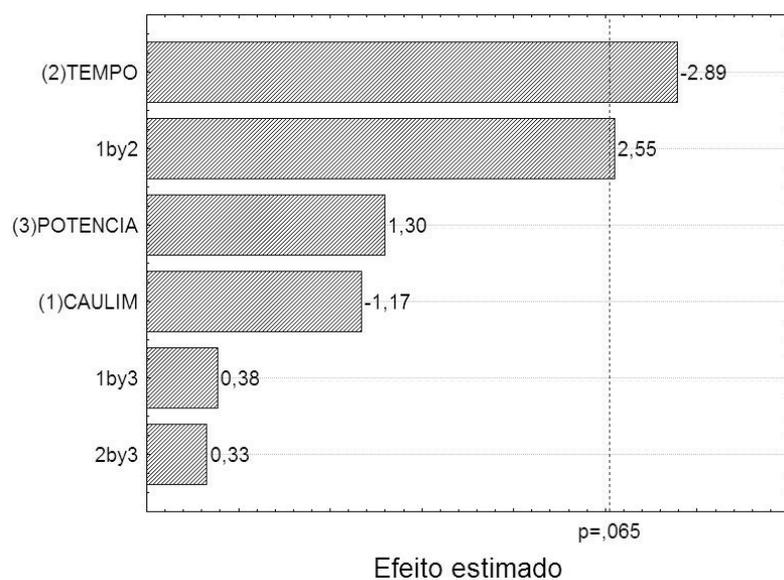


Figura 4 – Gráfico de Pareto para a eficiência de remoção dos ions chumbo

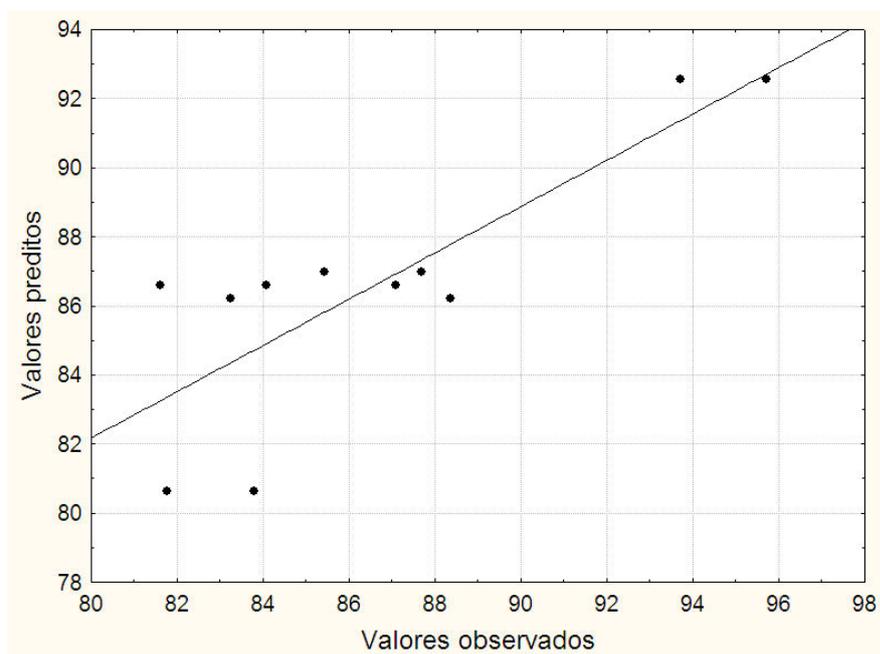


Figura 5 – Valores preditos e observados pela equação 4

Tabela 1 – Matriz de Experimentos

Corrida experimental	Caulim	Tempo	Potencial
1	1	1	1
2	1	1	-1
3	1	-1	1
4	1	-1	-1
5	-1	1	1
6	-1	1	-1
7	-1	-1	1
8	-1	-1	-1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Tabela 2 – Codificação das Variáveis

Variáveis	-1	0	1
Tempo (horas)	0,5	1	1,5
Potencial (Volt)	0	1,5	3
Caulim (%m/m)	0	30	60

Tabela 3 – Resultados obtidos para a eficiência de remoção

Corrida experimental	Caulim	Tempo	Potencial	R(%)
1	1	1	1	88,37
2	1	1	-1	83,25
3	1	-1	1	87,70
4	1	-1	-1	85,43
5	-1	1	1	83,79
6	-1	1	-1	81,78
7	-1	-1	1	95,72
8	-1	-1	-1	93,72
9	0	0	0	87,08
10	0	0	0	84,07
11	0	0	0	81,62

Tabela 4 – Coeficientes estimados para a equação 3.

Coeficiente	Valor Estimado	Desvio Padrão	t de Student	p
β_0	86,59	0,94	92,55	0
β_1	-2,57	2,19	-1,17	0,31
β_2	-6,34	2,19	-2,89	0,04
β_3	2,85	2,19	1,30	0,26
β_{12}	5,59	2,19	2,55	0,06
β_{13}	0,84	2,19	0,38	0,72
β_{23}	0,72	2,19	0,33	0,76

Tabela 5 – Análise de variância para o ajuste da equação 4

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fc
Modelo	143,05	2	71,53	8,13
Resíduo	70,40	8	8,80	-
Total	213,45	10	-	-

Coeficiente de correlação múltipla (R^2) = 67,02%

Valor de F tabelado (F_t) = 4,46